

CONSERVATI^{360°}N

UV-Vis LUMINESCENCE
Imaging techniques

Técnicas de imagen de
LUMINISCENCIA UV-Vis



Editorial

Universitat Politècnica
de València

EDITORS | EDITORES

Marcello Picollo
Maartje Stols-Witlox
Laura Fuster-López

CONSERVATION^{360°}N

No. 1 | 2019



Editorial

Universitat Politècnica
de València

Editor in Chief/Editor jefe

Laura FUSTER-LÓPEZ, *Universitat Politècnica de València (Spain)*

Assistant Editor/Asistente editorial

Ana M^a GARCÍA-CASTILLO *Universitat Politècnica de València (Spain)*

Scientific Editors/Editores científicos

Marcello PICOLLO *"Nello Carrara" Institute of Applied Physics of the National Research Council (Italy)*
Maartje STOLS-WITLOX *University of Amsterdam (The Netherlands)*
Laura FUSTER-LÓPEZ *Universitat Politècnica de València (Spain)*

Editorial Board/Equipo editorial

Vasilike ARGYROPOULOS *University of West Attica (Greece)*
Néstor BARRIO *Tarea. Instituto de Investigaciones sobre el Patrimonio Cultural. Universidad Nacional de San Martín. (Argentina)*
Anne Laurence DUPONT *Centre de Recherche sur la Conservation. Centre National de la Recherche Scientifique. Muséum National d'Histoire Naturelle, Ministère de la Culture (France)*
Davide GASPAROTTO *Paintings Department, J. Paul Getty Museum (USA)*
Marcello PICOLLO *"Nello Carrara" Institute of Applied Physics of the National Research Council (Italy)*
Benjamin ROUS *Netherlands Institute for Conservation+Art+Science+ (The Netherlands)*
Maartje STOLS-WITLOX *University of Amsterdam (The Netherlands)*
Anna VILA *Fundación La Caixa (Spain)*

Reviewers/Revisores

Andrea CASINI *"Nello Carrara" Institute of Applied Physics of the National Research Council (Italy)*
Julio M. DEL HOYO-MELÉNDEZ *The National Museum Krakow (Poland)*
Joanne DYER *The British Museum (UK)*
Marina GINANNI *Opificio delle Pietre Dure (Italy)*
Miquel HERRERO-CORTELL *Universitat de Lleida (Spain)*
Tuulikki KILPINEN *Conservator in private practice (Finland)*
Yosi POZEILOV *Los Angeles County Museum of Art (USA)*
Roxanne RADPOUR *University of California Los Angeles (USA)*
Alessandro SIDOTI *Biblioteca Nazionale Centrale di Firenze (Italy)*
Marie SVOBODA *J. Paul Getty Museum (USA) -*
Masahiko TSUKADA *Tokyo University of the Arts (Japan)*
John TWILLEY *Consulting scientist (USA)*

Translators/Traductores

Rita L. AMOR-GARCÍA *Independent conservator-researcher. Cons-Graf (UK)*
Ruth DEL FRESNO-GUILLEM *Independent contemporary art consultant, researcher and conservator (Canada)*
Annette S. ORTIZ-MIRANDA *Postdoctoral Researcher. Northwestern University / Art Institute of Chicago.*
Center for Scientific Studies in the Arts (USA)

CONSERVATION 

UV-Vis LUMINESCENCE IMAGING TECHNIQUES
TÉCNICAS DE IMAGEN DE LUMINISCENCIA UV-Vis

No. 1 | 2019

(Eds. Marcello Picollo, Maartje Stols-Witlox and Laura Fuster-López)



Editorial

Universitat Politècnica
de València



No. 1

UV-Vis Luminescence Imaging Techniques

Técnicas de imagen de luminiscencia UV-Vis

Editors

Marcelo Picollo

Maartje Stols-Witlox

Laura Fuster-López

Publisher

Editorial Universitat Politècnica de València, 2019

Ref.: 6583_02_01_01

<https://doi.org/10.4995/360.2019.110002>

ISBN: 978-84-9048-828-7 (Print on demand)

Legal Deposit: V-3649-2019

Layout design

Enrique Mateo, *Triskelion Diseño Editorial*

Print

Byprint Percom SL

Printed in Spain



UV-Vis Luminescence Imaging Techniques / *Técnicas de imagen de luminiscencia UV-Vis*

This book is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives-4.0 International License

Image cover: Fragment of a multispectral UV luminescence image of the mock-ups series P6 exposed to 11 excitation bands at different levels of aging.
Source: Cavaleri et al.

Imagen de portada: Fragmento una imagen de luminiscencia multispectral UV de la serie de probetas P6 expuestas a 11 bandas de excitación a diferentes niveles de envejecimiento. Fuente: Cavaleri et al.

TABLE OF CONTENTS

ÍNDICE

- 7 Introduction to the Series
Presentación de la colección
Laura Fuster-López
- 11 Introduction to the Volume
Introducción al volumen
Marcello Picollo, Maartje Stols-Witlox, Laura Fuster-López
- 19 Foreword. Some Observations about Images
Prólogo. Algunas observaciones acerca de las imágenes
Néstor Barrio
- 27 **FUNDAMENTALS | FUNDAMENTOS**
- 29 Hints on the Luminescence Phenomena Theory
Aspectos clave en la teoría de los fenómenos luminiscentes
Mauro Bacci
- 35 UV-Induced Visible Luminescence for Conservation Documentation
Luminiscencia visible inducida por UV para la documentación en conservación
E. Keats Webb
- 61 Broad-Band, Photo-Induced, Steady-State Luminescence Imaging in Practice
Imágenes de luminiscencia de banda ancha, foto-inducidas y estado estable en la práctica
Giovanni Verri
- 103 Photo-Luminescence Imaging Spectroscopy for Polychrome Objects
Espectroscopía de imagen fotoluminiscente para objetos policromados
John K. Delaney
- 119 Examination of Luminescence of Cross Sections (Fluorescence Microscopy)
Examen de la luminiscencia de secciones transversales (Microscopía de fluorescencia)
Barbara H. Berrie, Mathieu Thoury

139 CASE STUDIES | CASOS DE ESTUDIO

- 141** The Application of Multi-band Imaging Integrated with Non-Invasive Spot Analyses for the Examination of Archaeological Stone Artefacts
Aplicación de técnicas de imagen multi-banda integradas con el análisis no invasivo de puntos para el examen de objetos arqueológicos de piedra
 Susanna Bracci, Roberta Iannaccone, Donata Magrini
- 161** A New Imaging Method of Luminescence Induced by Multispectral Uv for the Study of Coatings on Historical Musical Instruments
Un nuevo método de imagen de luminiscencia inducida por UV multiespectral para el estudio de recubrimientos en instrumentos musicales históricos
 Tiziana Cavaleri, Giacomo Fiocco, Tommaso Rovetta, Piercarlo Dondi, Marco Malagod, Monica Gulmini, Anna Piccirillo, Marco Pisani, Massimo Zucco, Marco Gargano
- 181** Vis-NIR Reflection and Luminescence Hyperspectral Imaging for the Determination of CdS-based Pigment Stoichiometry
Imágenes hiperespectrales de reflexión y luminiscencia Vis-NIR para la determinación de la estequiometría de pigmento a base de CdS
 Chiara Grazia, Claudia Sapienza, Costanza Miliani, Aldo Romani
- 201** Exploring the Ultraviolet Induced Infrared Luminescence of Titanium White Pigments
Explorando la luminiscencia infrarroja inducida por ultravioleta de pigmentos blancos de titanio
 Annette T. Keller, Roland Lenz, Alessia Artesani, Sara Mosca, Daniela Comelli, Austin Nevin
- 233** Rediscovering Lost Decorations of 15th Century Wall Paintings in the Chapel of Our Lady of the Fountains (La Brigue, France) by Means of UV-Vis Luminescence Imaging
Redescubrimiento de decoraciones perdidas en pinturas murales del siglo XV en la Capilla de Nuestra Señora de las Fuentes (La Brigue, Francia) mediante luminiscencia UV-Vis
 Sarah Boularand, Odile Guillon, Fanny Bauchau, Jean-Marc Vallet
- 261** Luminescent Staining with Rhodamine B to Study the Penetration of Calcium Hydroxide-based (Ca (OH)₂) Nanoparticulated Consolidants to Preserve Rock Art
Tinción luminiscente con Rodamina B para estudiar la penetración de consolidantes nanoparticulados a base de hidróxido de calcio (Ca (OH)₂) en la conservación de arte rupestre
 Gemma Barreda-Usó, M^a Antonia Zalbidea-Muñoz
- 279** A survey on the Use of Ultraviolet Induced Visible Luminescence in Paper Conservation
Informe sobre el uso de la luminiscencia visible inducida por ultravioleta en la conservación de papel
 Aafke Weller, Bas Van Velzen, Ewout Koek

331 ANALYTICAL INDEX

337 ÍNDICE ANALÍTICO

INTRODUCTION TO THE SERIES

PRESENTACIÓN DE LA COLECCIÓN

Laura Fuster-López

In the last years, the academic community has made a significant effort to disseminate scientific knowledge through open access publications. In Humanities, internet and social media have in addition become a valuable window for museums, research institutions and professionals in the private practice alike, not only to share knowledge but also to discuss approaches, criteria and decision-making in the design of conservation strategies. In such a rich, inclusive and accessible context, the Polytechnical University of Valencia (UPV) is launching an international peer-reviewed open access series of multi- and interdisciplinary books on current themes in the field of conservation of cultural heritage. The series is intended to provide a panoramic view of the state of the art, research and

En los últimos años, la comunidad académica ha realizado un esfuerzo importante para difundir el conocimiento científico a través de publicaciones de acceso abierto. En el área de las Humanidades, tanto internet como las redes sociales se han convertido además en una valiosa ventana para museos, instituciones de investigación y profesionales en la práctica privada, no solo a través de la cual compartir conocimientos sino también para debatir enfoques y criterios en la toma de decisiones y en el diseño de estrategias de conservación. En un contexto tan rico, inclusivo y accesible, la Universitat Politècnica de València (UPV) ha dado forma a una serie de monografías multidisciplinares e interdisciplinares de carácter internacional, de acceso abierto y con sistema de revisión por pares ciegos en torno a temas actuales en el área de la conservación-restauración

concepts of the different disciplines involved in the preservation of Cultural Heritage, hence the title of the series: Conservation 360°*.

Within the framework of this 360° approach, there are several key aspects that define the series. First, Conservation 360° aims to reach a wide audience and to connect with the interests of the different specialists working in the field, by covering cross-cutting topics direct or indirectly related to day-to-day conservation practice. The topics selected will result into a book to be launched on an annual basis in the next five years. Another key point is to ensure that the approach taken will lead to a series that can be read on different levels, facilitating the access for students but also for conservators-restorers, scientists, art historians, archaeologists and many other related professionals. The volumes intend to serve as reference books that will help further developments of the discipline in the years to come. Finally, being a collection launched under the wings of a Spanish university whose mission is to train professionals and disseminate knowledge, such an effort had to go hand-in-hand with worldwide diffusion and distribution. This is the reason for offering the series in open access (and printable on demand), but also for the choice for a bilingual publication, in both English and in Spanish.

As this volume is the first of many more to come, it was considered appropriate to start with one of the first stages in all conservation interventions: the documentation of the object. As will be explained later, among the non-invasive documentation

del patrimonio cultural. El objetivo de la colección es proporcionar una visión panorámica del estado del arte, la investigación y los aspectos propios de las diferentes disciplinas involucradas en la preservación del patrimonio cultural, y de ahí el título de la colección: *Conservation 360°**.

En el marco de este enfoque 360°, hay varios aspectos clave que definen a la colección. En primer lugar, *Conservation 360°* tiene como objetivo llegar a un público amplio y conectar con los intereses de los diferentes especialistas que trabajan en el área, abordando temas transversales directa o indirectamente relacionados con el día a día de la conservación-restauración. Los temas seleccionados irán tomando forma de monografía que se publicará con carácter anual durante los próximos cinco años. Otro punto clave de la colección era garantizar que el enfoque adoptado diera como resultado volúmenes con diferentes niveles de lectura, facilitando de esta manera el acceso tanto de los estudiantes, como de los conservadores-restauradores, científicos, historiadores del arte, arqueólogos y otros tantos profesionales afines. Las monografías nacen pues con la pretensión de convertirse en manuales de referencia y de contribuir al desarrollo de la disciplina en los próximos años. Por último, al tratarse de una colección lanzada en el marco de una universidad española cuya misión es formar profesionales y difundir el conocimiento, este esfuerzo tenía necesariamente que ir de la mano de la más amplia difusión y distribución a nivel internacional. Ello explica que se trate de una serie en acceso abierto (e imprimible bajo demanda), así como el hecho de que sea una publicación bilingüe (inglés y español).

* Conservation 360° holds the Spanish Academic Publishing Quality label (CEA-APQ) promoted by the Union of Spanish University Publishers (UNE) and endorsed by the National Agency for the Evaluation of Quality and Accreditation (ANECA) and the Spanish Foundation for Science and Technology (FECYT). It is a distinctive sign that apart from recognizing and accrediting the scientific quality of series edited by public and private Spanish scientific publishers, is easily identified by both the evaluation agencies of research activities and by the academic and research communities.

* Conservation 360° es una colección que nace con el sello de Calidad de Publicación Académica Española (CEA-APQ) promovido por la Unión de Editores Universitarios Españoles (UNE) y está avalada por la Agencia Nacional para la Evaluación de la Calidad y Acreditación (ANECA) y la Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT). Se trata de un sello distintivo que además de reconocer y acreditar la calidad científica de las colecciones de editoriales científicas españolas y públicas, es fácilmente identificable tanto por las agencias de evaluación de actividades de investigación como por las comunidades académica y de investigación.

techniques that help professionals in the field see far beyond the naked eye, UV-Vis fluorescence/luminescence is probably the one that is used most frequently in conservation labs. It is our hope this book expands readers' understanding of the technique and that it contributes to enhancing its potential in future projects.

Last but not least, I would like to use these lines to acknowledge the Editorial Office at UPV for entrusting this project to me, as well as the Advisory Board, for joining us in this adventure. Thanks also to contributors, reviewers and translators without whom this volume would not have been possible. Finally, I am particularly indebted to Marcello Picollo and Maartje Stols-Witlox for taking the lead in this first volume, and especially for their expertise, commitment and generosity to make it shine.

Dado que este volumen es el primero de otros tantos que se publicarán, se consideró apropiado elegir un tema relacionado con una de las primeras etapas en cualquier tratamiento de intervención: la documentación del objeto. Como se explicará más adelante, entre las técnicas de documentación no invasiva que ayudan a los profesionales en el campo a ver más allá de lo que alcanza a ver el ojo humano, la fluorescencia / luminiscencia UV-Vis es probablemente la técnica más ampliamente difundida en los laboratorios y talleres de conservación-restauración. Esperamos que este libro contribuya a ampliar el conocimiento de la técnica por parte de los lectores y a incrementar su potencial en futuros proyectos.

Por último, pero no por ello menos importante, me gustaría aprovechar estas líneas para agradecer al Servicio Editorial de la UPV el confiar en mí este proyecto, así como al Comité Editorial, por acompañarnos en esta aventura. Gracias igualmente a los autores, revisores y traductores, sin los cuales este volumen no habría sido posible. Finalmente, un agradecimiento especial es para Marcello Picollo y Maartje Stols-Witlox por liderar este primer volumen, pero principalmente por su profesionalidad, compromiso y generosidad para hacerlo brillar.

INTRODUCTION TO THE VOLUME

INTRODUCCIÓN AL VOLUMEN

Marcello Picollo
Maartje Stols-Witlox
Laura Fuster-López

Ever since its first introduction in the field of conservation, the role of UV-VIS luminescence/fluorescence (UVL and UVf, respectively) imaging has been expanding. The unique and significant contribution of this technique for investigation of cultural heritage has led to the development of new methodologies and applications. Applications of UVL imaging nowadays range from simple, affordable low-tech instrumentation in many conservation studios to high-tech laboratory equipment operated by specialized scientists / conservation scientists. Currently, UVL imaging is one of the most widely used non-invasive documentation techniques; it may reveal important details, not only about how objects were created, but also about their history, their aging and degradation and about the transformations they have

Desde su introducción en el área de la conservación-restauración, el uso de la luminiscencia / fluorescencia UV-VIS (UVL y UVf, respectivamente) ha ido en aumento. La contribución única y significativa de esta técnica en la investigación del patrimonio cultural ha llevado al desarrollo de nuevas metodologías y aplicaciones. Las aplicaciones de las imágenes UVL varían en la actualidad desde instrumentación simple y asequible de baja tecnología en muchos estudios de conservación, hasta equipos de laboratorio de alta tecnología operados por científicos especializados / científicos de la conservación. Actualmente, las imágenes UVL son una de las técnicas de documentación no invasiva más utilizadas; puede revelar detalles importantes, no solo acerca de cómo se crearon los objetos, sino también acerca de su historia, su envejecimiento y degradación

undergone over time. Hence, a concise overview of current methods and applications of UVL imaging in the conservation field is a much-needed addition to existing publications addressing the topic.

The Nature, Purpose and Build-up of this Volume

While the scientific basis of UVL imaging is explained elsewhere and while several scholars and practitioners discuss the rationale of their own methods, details of methodologies are currently rather dispersed. The main aim of the current volume of *Conservation 360°* is to bring together such information, providing an overview of the development, present use and future trends in the use of UVL. It is written for conservators, archaeologists, conservation scientists, professionals and students from related disciplines, and anybody with an interest in the understanding and preservation of tangible cultural heritage.

A second aim of this volume is to assist those readers currently employing UVL imaging in developing and improving their own methodology and use of UVL. The volume discusses applications within a wide range of conservation specialisms, including books and paper, archaeological objects, paintings and musical instruments. It allows for the opportunity to compare methodologies described by the different specialists. The applications discussed in this book demonstrate the versatility of UVL imaging and show the variety of questions or issues where UVL imaging can assist conservation-based enquiries. More than just a review, we hope that this volume will inspire conservators to experiment with and investigate new applications for UVL.

The volume is built up in two main sections. Part I consists of five chapters introducing: (1) the fundamentals of UVL imaging including its scientific

así como las transformaciones que han experimentado con el tiempo. Por todo ello era necesario disponer en la literatura especializada de una visión general y concisa de los métodos y aplicaciones actuales de las imágenes UVL en el área de la conservación-restauración.

Naturaleza, propósito y estructura del presente volumen

Si bien la base científica de las imágenes UVL se explica en otra sección de este volumen y varios académicos y profesionales presentan los fundamentos de sus propios métodos, los detalles de las metodologías están actualmente bastante dispersos. El objetivo principal del presente volumen *Conservation 360°* es reunir dicha información, proporcionando una visión general del desarrollo, el uso actual y las posibilidades futuras en el uso de UVL. El volumen está escrito para conservadores, arqueólogos, científicos de la conservación, profesionales y estudiantes de disciplinas relacionadas, así como para cualquier persona interesada en la comprensión y preservación del patrimonio cultural tangible.

Un segundo objetivo de este volumen es ayudar a aquellos lectores que actualmente emplean imágenes UVL a desarrollar y mejorar su propia metodología y uso de la UVL. El volumen analiza aplicaciones dentro de una amplia gama de especialidades de la conservación-restauración, incluidos libros y papel, objetos arqueológicos, pinturas e instrumentos musicales y permite comparar las metodologías descritas por los diferentes especialistas. Las aplicaciones presentadas en este libro demuestran la versatilidad de las imágenes UVL y muestran la variedad de preguntas o problemas en los que las imágenes UVL pueden ayudar a cuestiones relacionadas con la conservación y restauración. Más que una simple revisión, esperamos que este volumen inspire a los conservadores a experimentar e investigar nuevas aplicaciones de la UVL.

El volumen se divide en dos partes. La primera parte consta de cinco capítulos que contienen: (1) los

background, (2) instrumentation and set-ups and (3) capture and interpretation. These chapters have been written by invited authors, expert in their respective fields; they discuss UVL imaging used both for object or site documentation, both at a macro and micro level. Part II shows the variety of applications of UVL imaging in the different disciplines through seven case-studies, all submitted in an open call.

Each chapter in this volume can be read independently. While this means that some repetition may occur between the individual chapters, in particular regarding the explanation of terminology and methodology, such overlap provides interesting opportunities for cross-comparison of both terminology and methodology. In addition, it highlights similarities and differences between different situations in the practical application.

UV-VIS Luminescence/Fluorescence Imaging: Clarifying Terminology

Some general observations are in place regarding the use of terminology.

Already in the 1963, an Editorial in *Studies in Conservation*, titled “The Terminology of Technical Photography”, made an attempt at raising readers’ awareness of the need in our field to set “the basis for a rational terminology”. Six decades have gone by and we are still grappling with defining globally accepted technical terms to be used in our papers, dissertations and oral presentations. In addition, the final words of the Editorial continue to resonate within contemporary scientific communities: “It is, therefore, high time for some convention on terms to be adopted by conservators” (Editorial, 1963).

An overview of the plethora of terms in current use for labelling UVL imaging techniques (which were called photographic before the advent of the

fundamentos de las imágenes UVL, incluidos sus antecedentes científicos, (2) instrumentación y configuraciones y (3) captura e interpretación. Estos capítulos han sido escritos por autores invitados, expertos en sus respectivas áreas, y presentan imágenes UVL utilizadas para la documentación tanto de objetos como de sitios, tanto a nivel macro como micro. La segunda parte muestra la variedad de aplicaciones de la imagen UVL en las diferentes disciplinas a través de siete casos de estudio, todos seleccionados en una convocatoria abierta.

Cada capítulo de este volumen se puede leer de forma independiente. Si bien esto significa que puede haber alguna repetición en los diferentes capítulos, en particular en lo referente a la explicación de la terminología y la metodología, dicha superposición ofrece oportunidades interesantes para su comparación. Además, ello también pone de relieve similitudes y diferencias entre diferentes situaciones en la aplicación práctica.

Imágenes de luminiscencia / fluorescencia UV-VIS: clarificación de la terminología

A continuación se presentan algunas observaciones generales sobre el uso de la terminología.

Ya en 1963, un Editorial en *Studies in Conservation* titulado “La Terminología de la Fotografía Técnica”, intentó concienciar a los lectores acerca de la necesidad de establecer “la base de una terminología racional” en nuestra área. Han pasado seis décadas y todavía estamos lidiando con la definición de términos técnicos globalmente aceptados para ser utilizados en nuestros artículos, ensayos y presentaciones orales. Además, las palabras finales del Editorial continúan resonando dentro de las comunidades científicas contemporáneas: “Por lo tanto, es hora de que los conservadores adopten alguna convención sobre los términos” (Editorial, 1963).

Keats Webb proporciona al inicio de su capítulo una descripción general de la gran cantidad de términos que se

digital era), is provided by Keats Webb at the beginning of her contribution, which extensively discusses the evolution of the terminology. The authors hope that this book will initiate an endeavor to establish some basis for a common language; firstly by documenting the current use of terms in the different 'subfields', secondly by drawing attention to the phenomenon.

With few exceptions, the term fluorescence has historically been used in the field of cultural heritage to refer to the emission of visible radiation by a compound excited by ultraviolet radiation. However, as described in detail by Bacci in his contribution to this volume, both fluorescence and phosphorescence are subsets of the more general term luminescence; fluorescence is characterized by a short lifetime, while phosphorescence by a longer lifetime. As already introduced by Verri (Verri MA dissertation, 2007; Verri et al., 2008), in most instances the lifetime of the radiative emission is unknown, making the use of the term luminescence the term of choice for this publication.

A step beyond this level of uncertainty about terminology had however already been reached for radiative emission in the infrared range excited by visible radiation by Bridgman and Gibson (1963), whose article on visible-induced luminescence imaging (VIL) was published in the same issue as the previously reported Editorial. The rapid growth of this imaging technique for Egyptian blue (Verri, 2009) has drawn further attention to the term luminescence in the field. Nowadays, VIL is a well-known and widely accepted acronym for the technique.

Finally, another complex matter concerning terminology is connected to the terms 'multiband', 'technical', 'multispectral' as well as 'hyperspectral' imaging used in the field of cultural heritage. With the advent of digital cameras, the cultural heritage

usan en la actualidad para etiquetar las técnicas de imagen UVL (que se llamaron fotográficas antes del advenimiento de la era digital), y discute ampliamente la evolución de la terminología. Los autores esperan que este libro propicie un intento de establecer alguna base para un lenguaje común; en primer lugar, documentando el uso actual de los términos en las diferentes "subáreas"; en segundo lugar, llamando la atención sobre el fenómeno.

Con unas pocas excepciones, el término fluorescencia se ha usado históricamente en el campo del patrimonio cultural para referirse a la emisión de radiación visible por un compuesto excitado por la radiación ultravioleta. Sin embargo, como lo describe Bacci en detalle en su contribución a este volumen, tanto la fluorescencia como la fosforescencia son subconjuntos del término más general de luminiscencia; La fluorescencia se caracteriza por una vida útil corta, mientras que la fosforescencia por una vida útil más larga. Como ya lo presentó Verri en 2007 (Tesis de Master, Verri, 2007) y Verri et al. (2008), en la mayoría de los casos se desconoce la vida útil de la emisión radiactiva, por lo que el uso del término luminiscencia es el término elegido para esta publicación.

El artículo de Bridgman y Gibson (1963) sobre imágenes de luminiscencia inducida visible (VIL), fue más allá de este nivel de incertidumbre sobre la terminología para definir la emisión radiactiva en el rango infrarrojo excitado por la radiación visible, tal y como indicaba el editorial previamente indicado. El rápido crecimiento de esta técnica de imagen para el azul egipcio (Verri, 2009) propició una mayor atención al uso del término luminiscencia en el área. Hoy en día, VIL es un acrónimo bien conocido y ampliamente aceptado para la técnica.

Finalmente, otra cuestión compleja relacionada con la terminología está relacionada con los términos 'multibanda', 'técnico', 'multiespectral' e 'hiperespectral' utilizados en el campo del patrimonio cultural. Con el advenimiento de las cámaras digitales, el área del patrimonio

field has witnessed an impressive expansion of imaging methods and terms used to define them. In the past twenty years, it has become common to use the expression 'multispectral' to describe, for instance, the acquisition of UVL and VIL images in combination with regular RGB, raking light, photography and infrared reflectography images. However, in accordance to the wider literature, the authors believe that the term multispectral is better suited to sets of images (also known as image-cubes) from which meaningful spectral information could be retrieved (i.e. % diffuse reflectance or luminous emission intensity). The process of acquiring a set of spectrally un-calibrated images in a wide spectroscopic range with different imaging systems (e.g. UIL or VIL or infrared-reflected) will be referred in this volume to as a 'multiband imaging technique'; this is because, as mentioned, the broad-band nature of the acquisition does not allow for the reconstruction of a usable spectrum. Multispectral imaging devices, on the other hand, are designed to acquire a sequence of calibrated images on a limited number of narrow spectral bands (from few to tens of spectral bands), usually selected by means of a suitable set of filters, generally with bandwidths of tens of nanometers (Warda, Frey, Heller, Vitale, T., and Weaver, 2017).

We hope that this volume will invigorate discussions on terminology in the field and that it will serve as a basis for the adoption of a common terminology, which would allow clearer communication and exchanges.

The Introduction and Early Use of UVL in the Conservation Field

Ultraviolet radiation has been widely used for art conservation examination since the mid-1920s, once Wood lamps became commercially available. As discussed by Marsh (1978) already in the 1930s,

cultural ha sido testigo de una impresionante expansión de los métodos de imagen y los términos utilizados para definirlos. En los últimos veinte años, se ha vuelto común usar la expresión 'multiespectral' para describir, por ejemplo, la adquisición de imágenes UVL y VIL en combinación con imágenes regulares de RGB, luz rasante, fotografía e imágenes de reflectografía infrarroja. Sin embargo, de acuerdo con la literatura, los autores creen que el término multiespectral se adapta mejor a conjuntos de imágenes (también conocidos como cubos de imágenes) a partir de los cuales se podría recuperar información espectral significativa (es decir, % de reflectancia difusa o intensidad de emisión luminosa). El proceso de adquirir un conjunto de imágenes espectralmente no calibradas en un amplio rango espectroscópico con diferentes sistemas de imágenes (por ejemplo, UIL o VIL o infrarrojo) se denominará en este volumen "técnica de imagen multibanda"; Esto se debe a que, como se mencionó, la naturaleza de banda ancha de la adquisición no permite la reconstrucción de un espectro utilizable. Los dispositivos de imágenes multiespectrales, por otro lado, están diseñados para adquirir una secuencia de imágenes calibradas en un número limitado de bandas espectrales estrechas (de pocas a decenas de bandas espectrales), generalmente seleccionadas mediante un conjunto adecuado de filtros, generalmente con anchos de banda de decenas de nanómetros (Warda, Frey, Heller, Vitale y Weaver, 2017).

Esperamos que este volumen fomente el debate en torno a la terminología en el área y que sirva de base para la adopción de una terminología común, que permita una comunicación e intercambio más claros.

La introducción y el uso temprano de UVL en el campo de la conservación

La radiación ultravioleta se ha utilizado ampliamente en el examen de obras de arte desde mediados de la década de 1920, una vez que las lámparas de Wood estuvieron disponibles comercialmente. Según Marsh (1978), ya en la década de 1930, los laboratorios de

several papers and books dealing with the application of UVL photography in the investigation of works of art were published by museum conservation laboratories. Among those publications was *Ultra-Violet Rays and their Use in the Examination of Works of Art*, published in 1931 by Rorimer, conservator at The Metropolitan Museum of Art. In his paper, Rorimer presented the use of UV radiation for photographic documentation in a scientific manner and reported a set of case studies covering a range of various types of artefacts and documents. This book was reviewed with enthusiasm by George Stout (1932), who praised the publication of his museum colleague as “a book that is at the same time valuable aid to the most expert research worker and museum curator”, and of service to “the occasional student of the fine arts” (Stout, 1932). Between these early applications in the 1930s and the advent of the digital cameras late in the 20th century, UVL photography experienced a transition from black & white to color films, but fundamentally making use of the same UV radiation source, as developed by Wood, despite the availability of flashtubes. While flashtubes have been available for UVL photography since the 1970s, they were rarely used in the field of cultural heritage, notwithstanding their many advantages over Wood lamps (Verri and Saunders, 2014; Autenrieth, Aldrovandi, and Turek, 1992). In recent years, yet another source has become part of the toolkit for those interested in investigating cultural heritage: UV LEDs.

The transition from analog to digital cameras dramatically revolutionized photography. Images captured with a digital camera are normally referred to as ‘digital images’ (digital imaging) rather than photographs, despite both generating a ‘drawing of light’, as the Greek origin of the term indicates. This is probably because a digital image does not exist, in physical terms, until it is displayed on a monitor or printed on paper. Digital imaging provides

conservación de los museos publicaron varios documentos y libros relacionados con la aplicación de la fotografía UVL en la investigación de obras de arte. Entre esas publicaciones se encontraba *Los rayos ultravioleta y su uso en el examen de obras de arte*, publicado en 1931 por Rorimer, conservador del Metropolitan Museum of Art. En su artículo, Rorimer presentó el uso de la radiación UV para la documentación fotográfica de una manera científica así como un conjunto de casos de estudio en torno a diversos tipos de objetos y documentos. Este libro fue revisado con entusiasmo por George Stout (1932), quien elogió la publicación de su colega del museo como “un libro que es al mismo tiempo una ayuda valiosa para el investigador más experto y para el conservador del museo”, y de utilidad al “estudiante ocasional de bellas artes” (Stout, 1932). Entre estas primeras aplicaciones en la década de 1930 y el advenimiento de las cámaras digitales a finales del siglo XX, la fotografía UVL experimentó una transición de películas en blanco y negro a color, pero fundamentalmente utilizando la misma fuente de radiación UV, desarrollada por Wood, a pesar de la disponibilidad de flashes. Si bien los flashes han estado disponibles para fotografía UVL desde la década de 1970, rara vez se utilizaron en el campo del patrimonio cultural, a pesar de sus muchas ventajas frente a las lámparas de Wood (Verri and Saunders, 2014, Autenrieth, Aldrovandi, and Turek, 1992). En los últimos años, otra fuente se ha convertido en parte del conjunto de herramientas para aquellos interesados en investigar el patrimonio cultural: los LED

La transición de las cámaras analógicas a las digitales revolucionó drásticamente la fotografía. Las imágenes capturadas con una cámara digital normalmente se denominan “imágenes digitales” (*digital imaging*) en lugar de fotografías, a pesar de que ambas generan un “dibujo de luz”, como indica el origen griego del término. Esto probablemente se deba a que una imagen digital no existe, en términos físicos, hasta que se muestra en un monitor o se imprime en papel. La imagen digital ofrece ventajas sustanciales sobre la película, ya que

substantial advantages over film, as it does not require developing and it can be modified, analyzed, etc., more easily. This book focuses on such recent developments and current applications of UVL and VIL imaging techniques and therefore merely touches upon the history of UVL in passing, picking up on history in the 1990s, within the contribution of Giovanni Verri. For those interested in learning more about the history, we would like to refer to papers such as Glenda S. Marsh's "The Use of Ultraviolet Radiation in the Examination of Works of Art, Artefacts, and Informational Resources", which provides an extensive overview of the use of photographic techniques using UV lamps in the 1920s-1970s decades (Marsh, 1978).

Final Words: the Role of Imaging in Conservation

While the history of UVL and VIL imaging only plays a small and supporting role in this volume, our aim to provide a concise overview of current methods and applications in the cultural heritage field may in time contribute to the history of use of these techniques itself, as it presents the state of the field c. 2019. Considering the speed with which the field advances through technological innovation, we believe that the near future will witness the introduction of improved imaging techniques. In particular, the specificity of the technique will improve, as will the availability of low-cost, off-the-shelf and easy-to-use equipment. These developments will improve possibilities for non-invasive investigations and for monitoring conservation interventions. At the same time, they may lead to an increased dependency on the visual, on images. This development has positive sides, but also asks for general reflection on the role of images in the life of the conservator. This is the topic of Néstor Barrio's foreword to this volume.

no requiere revelado y puede modificarse, analizarse, etc., más fácilmente. Este libro se centra en desarrollos recientes y aplicaciones actuales de las técnicas de imagen UVL y VIL y, por lo tanto, simplemente toca la historia de UVL de pasada, retomando la historia en la década de 1990, dentro de la contribución de Giovanni Verri. Para aquellos interesados en aprender más sobre la historia, nos gustaría referirnos a artículos como "El uso de la radiación ultravioleta en el examen de obras de arte, objetos y recursos informativos" de Glenda S. Marsh, que proporciona una amplia descripción del uso de técnicas fotográficas utilizando lámparas UV en las décadas de 1920-1970 (Marsh, 1978).

Para concluir: el papel de la imagen en la conservación

Si bien la historia de las imágenes UVL y VIL solo juega un papel pequeño y de apoyo en este volumen, nuestro objetivo de proporcionar una visión general concisa de los métodos y aplicaciones actuales en el campo del patrimonio cultural puede contribuir a la historia del uso de estas técnicas en sí, ya que presenta el estado del área c. 2019. Teniendo en cuenta la velocidad con la que el área avanza a través de la innovación tecnológica, creemos que en el futuro cercano presenciaremos la introducción de técnicas de imagen mejoradas. En particular, mejorará la especificidad de la técnica, al igual que la disponibilidad de equipos de bajo coste, listos para usar y fáciles de usar. Estos desarrollos mejorarán las posibilidades de investigaciones no invasivas y de monitorizar las intervenciones de conservación. Al mismo tiempo, pueden conducir a una mayor dependencia de lo visual, de las imágenes. Este desarrollo tiene aspectos positivos, pero también requiere una reflexión general sobre el papel de las imágenes en la vida del conservador. Este es precisamente el tema del prólogo de Néstor Barrio a este volumen.

References | Bibliografía

- Autenrieth, H.P., Aldrovandi, A., and Turek P. (1992). La tecnica di ripresa fotografica in fluorescenza ultravioletta: problemi ed esperienze, *Kermes*, 5(14), pp. 50-67.
- Bridgman C.F. and Gibson, H.L. (1963). Infrared Luminescence in the Photographic Examination of Paintings and other Art Objects. *Studies in Conservation*, 8(3), pp. 77-83. <https://doi.org/10.1179/sic.1963.012>
- "Editorial". (1963). *Studies in Conservation*, 8(3), iii-iv, <https://doi.org/10.1179/sic.1963.011>
- Marsh, G.S., (1978). The Use of Ultraviolet Radiation in the Examination of Works of Art, Artefacts, and Informational Resources. *ICCM Bull.* 4, pp. 29-40. <https://doi.org/10.1179/iccm.1978.4.2-3.005>
- Rorimer, J.J. (1931). *Ultra-violet rays and their use in the examination of works of art*. New York: The Metropolitan Museum of Art.
- Stout G. L. (1932). Book Reviews: James J. Rorimer, *Ultra-violet rays and their use in the examination of works of art*. New York: Metropolitan Museum of Art, 1931, pp. 61, illus. 47", *Technical Studies in the Field of the Fine Arts* 1, pp. 35-36. <https://doi.org/10.2307/770924>
- Verri, G. (2007). *An investigation of corrected UV-induced fluorescence for the examination of polychromy*. M.A. Dissertation, Courtauld Institute of Art, University of London.
- Verri, G., Comelli, D., Cather, S., Saunders D. and Piqué, F. (2008). Post-capture data analysis as an aid to the interpretation of ultraviolet-induced fluorescence images. In D. G. Stork and J. Coddington (Eds.), *Computer Image Analysis in the Study of Art*, *Proc. SPIE*, 6810, pp. 681001-681012. <https://doi.org/10.1117/12.764463>
- Verri, G. (2009). The spatially resolved characterisation of Egyptian blue, Han blue and Han purple by photo-induced luminescence digital imaging. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 394(4), pp. 1011-1021. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2693-0>
- Verri, G., and Saunders, D. (2014). 'Xenon flash for reflectance and luminescence multispectral imaging in cultural heritage applications', *Technical Research Bulletin, The British Museum*, Volume 8.
- Warda, J., Frey, F., Heller, D., Vitale, T., and Weaver, G. (2017). The AIC Guide to Digital Photography and Conservation Documentation. (J. Warda, Ed.) (3rd ed.). Washington, DC: American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, pp. 167-168.

FOREWORD

SOME OBSERVATIONS ABOUT IMAGES

PRÓLOGO

ALGUNAS OBSERVACIONES ACERCA DE LAS IMÁGENES

Néstor Barrio

When the editorial committee decided to start this series and assigned the first volume to the diagnostic imaging methods (in this case, UV-Vis Luminescence) we also considered it advisable to complement the technical and instrumental contributions with some reflections on the impact and the formidable power of persuasion that images have today.

While Susan Sontag noted already in 1977 that ‘the photographer is not simply the person who records the past, but the one who invents it’, the ever increasing speed in which we incorporate concepts through images may result in an impoverishment of critical thinking, due to the fact that images, especially in the mass media, are manipulated without

Cuando el Comité Editorial decidimos comenzar esta colección dedicando el primer volumen a los métodos de diagnóstico por imagen (en concreto a la luminiscencia UV-Vis), consideramos conveniente complementar las contribuciones técnicas e instrumentales con algunas reflexiones sobre el impacto y el formidable poder de persuasión que tienen las imágenes hoy en día.

Si bien Susan Sontag señaló en 1977 que “el fotógrafo no es simplemente la persona que registra el pasado, sino la que lo inventa”, la velocidad cada vez mayor en la que incorporamos conceptos a través de imágenes puede dar lugar a un empobrecimiento del pensamiento crítico, debido al hecho de que las imágenes -especialmente en los medios de comunicación-, se

warning. In a certain way, we may have begun to use images as a massive input to such an extent that we have automatically granted them an unlimited credit. It becomes clear that the image is our working resource and that the procedures by which we obtain images and –above all– the media sustaining those images, have become one of the most interesting fields of debate.

If the essential condition of a given tangible object is that we can touch it with our hands, the same does not apply to the notion of representation. Any type of representation implies an absence, even on a daily basis as the case of the mirror. At the same time, representation is the exhibition of a presence through an image. As Roger Chartier (Chartier, 1989) rightly said: “...representation is the instrument of an immediate knowledge that allows us to see an absent object by replacing it with an image capable of bringing it to the memory and of painting it as it is”.

There is no doubt that the question of images and, above all, the formulation of a theory about images, represent a central issue in any discussion about our civilization. As Giovanni Sartori (Sartori, 1997) has emphasized, modern technologies are transforming *homo sapiens* –the product of written culture–, into *homo videns*, for whom the word has been overthrown by the image.

Images have always had enormous power. They played a decisive role in the conquest and colonization of America to such point that Serge Gruzinsky (Gruzinsky, 1990) states that an authentic “war of images” took place in Mexico, where Europeans found a very developed civilization, which implies the existence of a perfectly organized visual culture. His remarkable essay on this period describes the program and policy of images developed by the Spaniards, from the imposition of their Christian

manipulan sin previo aviso. En cierta manera, es posible que hayamos empezado a utilizar las imágenes como un aporte masivo hasta tal punto que les hemos otorgado automáticamente un crédito ilimitado. Queda claro que la imagen es nuestro recurso de trabajo y que los procedimientos mediante los cuales obtenemos imágenes y, sobre todo, los medios que sustentan dichas imágenes, se han convertido en una de las áreas de debate más interesantes.

Si la condición esencial de un objeto tangible dado es que podemos tocarlo con nuestras manos, lo mismo no se aplica a la noción de representación. Cualquier tipo de representación implica una ausencia, incluso a diario, como es el caso del espejo. Al mismo tiempo, la representación es la exposición de una presencia a través de una imagen. Como Roger Chartier (Chartier, 1989) dijo acertadamente: “... la representación es el instrumento de un conocimiento inmediato que nos permite ver un objeto ausente al reemplazarlo con una imagen capaz de traerlo a la memoria y pintarlo como está”.

No hay duda de que la cuestión de las imágenes y, sobre todo, la formulación de una teoría sobre las imágenes, representan un tema central en cualquier discusión sobre nuestra civilización. Como lo enfatizó Giovanni Sartori (Sartori, 1997), las tecnologías modernas están transformando el *homo sapiens* –el producto de la cultura escrita–, en *homo videns*, para quienes la palabra ha sido derrocada por la imagen.

Las imágenes siempre han tenido un enorme poder. Desempeñaron un papel decisivo en la conquista y colonización de América hasta tal punto que Serge Gruzinsky (Gruzinsky, 1990) afirma que en México tuvo lugar una auténtica “guerra de imágenes”, donde los europeos encontraron una civilización muy desarrollada, lo que implica la existencia de una cultura visual perfectamente organizada. Su notable ensayo sobre este período describe el programa y la política de imágenes

cosmogony to the appropriation of European iconography by the New World as a novel form of resistance.

The famous expression “the power of images” summarizes a phenomenon of extraordinary complexity that has drawn special attention in art history, psychology, anthropology and natural sciences, among other disciplines. To the simplest questions “Why are images important? Why do we use them? Why do we prefer images? How do we use them? What can one expect from them?” we would respond almost automatically: “We prefer images because they explain many things by themselves”. As the saying goes, an image is worth a thousand words. This statement, however, which would seem obvious and elementary, contains a certain degree of intellectual laziness if we were to accept it without objections. Given the stage of development of the conservation discipline and although we often overlook it, we cannot be so naive to suppose that photography is an objective method of reproduction. If we stop ourselves for a moment, we can be certain that it is a language that must be translated. Let us mention a well-known example, the famous case of Dürer’s rhinoceros, which Ernst Gombrich (Gombrich, 1960) considered believable yet far from reality. It explains that what has the appearance of being true is accepted because it is presented in a convincing way according to the conventions behind the representation systems of each historical period. Having reached this point, it almost automatically comes to our mind that the risk of confusing image with reality was already identified by Plato in the *Allegory of the Cave* when he opposed two forms of knowledge: the sensible and the intelligible. Even more, in Plato’s *The Republic* there was no place for visual arts, as all mimetic art dwells farther from the truth due to the fact that art imitates things and produces simulacra.

desarrolladas por los españoles, desde la imposición de su cosmogonía cristiana hasta la apropiación de la iconografía europea por el Nuevo Mundo como una nueva forma de resistencia.

La famosa expresión “el poder de las imágenes” resume un fenómeno de extraordinaria complejidad que ha atraído una atención especial en historia del arte, psicología, antropología y ciencias naturales, entre otras disciplinas. A las preguntas más simples “¿por qué son importantes las imágenes? ¿por qué las usamos? ¿por qué preferimos las imágenes? ¿cómo las usamos? ¿qué se puede esperar de ellas?”, responderíamos casi automáticamente: “Preferimos las imágenes porque explican muchas cosas por sí mismas”. Como dice el dicho, *una imagen vale más que mil palabras*. Esta afirmación, sin embargo, que parecería obvia y elemental, contiene un cierto grado de pereza intelectual si la aceptáramos sin objeciones. Dada la etapa de desarrollo de la disciplina de conservación y aunque a menudo lo pasamos por alto, no podemos ser tan ingenuos como para suponer que la fotografía es un método objetivo de reproducción. Si nos detenemos por un momento, podemos estar seguros de que es un idioma que debe traducirse. Mencionemos un ejemplo bien conocido, el famoso caso de rinoceronte de Durero, que Ernst Gombrich (Gombrich, 1960) consideraba creíble, pero lejos de la realidad. Ello explica que se acepta lo que parece ser verdadero porque se presenta de manera convincente de acuerdo con las convenciones existentes tras los sistemas de representación de cada período histórico. Habiendo llegado a este punto, casi automáticamente nos viene a la mente que Platón ya había identificado el riesgo de confundir imagen con realidad en la *Alegoría de la Cueva* cuando se opuso a dos formas de conocimiento: la sensible y la inteligible. Más aún, en *La República* de Platón no había lugar para las artes visuales, ya que todo arte mimético se aleja de la verdad debido a que el arte imita las cosas y produce simulacros.

The question of the decisive influence as well as the role of both the photographer and the observer is essential in this analysis, as the human act of seeing cannot be explained simply through a physiological and mechanical statement. As Ernst Gombrich (Gombrich, 1969) observed in 1969: “visual evidence [is] never acquired plainly, so to speak, without being mixed with the imagination.” This acute reasoning leads us to consider which models our visual culture is based upon, for which we must seriously consider the close relationship between symbols and images. In *The Perspective as Symbolic Form* by Erwin Panofsky (Panofsky, Wood and Wood, 1991), Panofsky argues that the Renaissance perspective did not correspond to the real visual experience as it was understood scientifically at the beginning of the 20th century, but instead to the way it was understood in the 16th century or in Antiquity. Panofsky describes perspective as a systematic abstraction of the psycho-physiological space structure of the Renaissance.

While logical and conventional thinking asserts that every visual object needs an explanation text to be fully understood, W. J. T. Mitchell (Mitchell, 1995) has added another level to this concept by saying that “the very notion of a theory of images suggests an attempt to control the field of visual representations with verbal discourse.” So verbal discourse would even control or guide our understanding of an image. In the contemporary world, the enormous increase in the consumption of images occurs simultaneously with a decrease in reading (see for example NEA report, 2004). Mitchell wonders if this phenomenon, which he calls the “pictorial turn”, has replaced the linguistic turn in the study of culture. Interestingly, the term “picture” for Mitchell is no equivalent to the concept of “image”. In his essay *Picture Theory*, pictures are physical images, concrete objects that reveal images. Such distinctions are not evident in all languages, though.

La cuestión de la influencia decisiva, así como el papel tanto del fotógrafo como del observador, es esencial en este análisis, ya que el acto humano de ver no puede explicarse simplemente a través de una afirmación fisiológica y mecánica. Como observó Ernst Gombrich (Gombrich, 1969) en 1969: “la evidencia visual nunca se adquiere con claridad, por así decirlo, sin mezclarse con la imaginación”. Este razonamiento agudo nos lleva a considerar en qué modelos se basa nuestra cultura visual, para lo cual debemos considerar seriamente la estrecha relación entre símbolos e imágenes. En *La perspectiva como forma simbólica* de Erwin Panofsky (Panofsky, Wood y Wood, 1991), Panofsky argumenta que la perspectiva del Renacimiento no correspondía a la experiencia visual real tal como se entendió científicamente a principios del siglo XX, sino a la forma en que fue entendido en el siglo XVI o en la antigüedad. Panofsky describe la perspectiva como una abstracción sistemática de la estructura del espacio psicofisiológico del Renacimiento.

Mientras que el pensamiento lógico y convencional afirma que cada objeto visual necesita un texto explicativo para que se entienda completamente, W.J.T. Mitchell (Mitchell, 1995) ha agregado otro nivel a este concepto al decir que “la noción misma de una teoría de imágenes sugiere un intento de control del campo de las representaciones visuales con discurso verbal”. Así, el discurso verbal incluso controlaría o guiaría nuestra comprensión de una imagen. En el mundo contemporáneo, el enorme aumento del consumo de imágenes ocurre simultáneamente con una disminución en la lectura (ver, por ejemplo, el informe NEA, 2004). Mitchell se pregunta si este fenómeno, que él llama el “giro pictórico”, ha reemplazado al giro lingüístico en el estudio de la cultura. Curiosamente, el término “imagen” para Mitchell no es equivalente al concepto de “imagen”. En su ensayo *La teoría de la imagen*, las imágenes son imágenes físicas, objetos concretos que revelan imágenes. Sin embargo, tales distinciones no son evidentes en todos los idiomas. Por ejemplo, en alemán, tanto para una

For instance, in the German language, both a picture hanging on the wall and the image it displays are described/denoted with the Word “Bild”.

In his *Anthropology of the Image*, Hans Belting (Belting, 2005) emphasized that process of the transfer of images and the procedures by which images are obtained or created are essential topics of study for a theoretical analysis of the image, for what is sought through an image, it cannot be understood without questioning how the idea or object to be represented becomes an image. This is the reason why Belting argues that the image and the medium carrying the image (or the support of the image) are two sides of the same coin. This raises the question of whether it is possible to classify the digital image within a history of the media carrying images, or if a completely different discourse is required. Belting summarizes the matter as follows: “[...] In technical images, the medial characteristic has acquired yet another meaning. Through images, we establish a communication with a world that is not approachable with our sense organs without any kind of intermediation. The competence of new media surpasses at the same time the competence of our bodily organs.” (Belting, 2005, p. 36).

It seems/is clear that the essential meaning of the notion of representation is intimately linked to the medium carrying the image. Another observation by Roger Chartier (Chartier, 1989) can help us evaluate the importance of this medium: “[...] the text does not exist in itself as an abstract entity, isolated from all materiality. There is no text outside the support that allows the user to read or listen”. Therefore, “[...] authors do not write books but write texts that others transform into printed objects”. The old antithesis between form and matter seems to be renewed with this question.

It is a fact that that today in the media, the role of images is recognized as a new paradigm. The image

imagen colgada en la pared como para la imagen que esta muestra se usa el término “bild”.

En su *Antropología de la imagen*, Hans Belting (Belting, 2005) enfatizó que el proceso de transferencia de imágenes y los procedimientos mediante los cuales se obtienen o crean imágenes son temas esenciales de estudio para un análisis teórico de la imagen, para lo cual se busca a través de una imagen, no se puede entender sin cuestionar cómo la idea u objeto a representar se convierte en una imagen. Esta es la razón por la que Belting sostiene que la imagen y el medio que lleva la imagen (o el soporte de la imagen) son dos caras de la misma moneda. Esto plantea la cuestión de si es posible clasificar la imagen digital dentro de un historial de los medios que contienen imágenes, o si es necesario un discurso completamente diferente. Belting resume el asunto de la siguiente manera: “[...] En las imágenes técnicas, la característica medial ha adquirido otro significado. A través de las imágenes, establecemos una comunicación con un mundo que no es accesible con nuestros órganos sensoriales sin ningún tipo de intermediación. La competencia de los nuevos medios supera, al mismo tiempo, la competencia de nuestros órganos corporales”. (Belting, 2005: 36).

Parece que el significado esencial de la noción de representación está íntimamente ligado al medio que lleva la imagen. Otra observación de Roger Chartier (Chartier 1989) puede ayudarnos a evaluar la importancia de este medio: “[...] el texto no existe en sí mismo como una entidad abstracta, aislada de toda materialidad. No hay texto fuera del soporte que permita al usuario leer o escuchar”. Por lo tanto, “[...] los autores no escriben libros sino que escriben textos que otros transforman en objetos impresos”. La vieja antítesis entre forma y materia parece ser renovada con esta pregunta.

Es un hecho que hoy en día, en los medios, el papel de las imágenes es reconocido hoy como un nuevo

may have even acquired independence from the object itself as it is not necessarily accompanied by the text that would traditionally explain its meaning or representational value. We may be living through an epistemological revolution, where the visual has become an autonomous entity that produces evidence and is able to create knowledge. The global changes in the fields of digital culture, information and communication technologies have produced a diversification of contents and tools as never before. This is the environment in which the first volume of *Conservation 360°* now appears, a world in which the Chilean author Miguel Rojas Mix observed in 2006, “we must stop considering the image as an illustration, just as we must stop looking at it as an [audio]visual aid.” Indeed, the contributions in this volume demonstrate how UV/Vis imaging is much more than an illustration, and how use and development of the technique has expanded, through technological change, digitization and methodological reflection, thus substantially modifying traditional academic work. Although digitization it is an ongoing process, we can conclude that our visual culture has been rearranged, not so much because of the abundance, the instantaneous and almost unlimited possibilities of reproduction, but because the visual document is, in fact, a hyperlink that has expanded the prominence and autonomy of the visual to unsuspected limits.

paradigma. La imagen puede incluso haber adquirido independencia del objeto en sí, ya que no está necesariamente acompañada por el texto que tradicionalmente explicaría su significado o valor representativo. Podemos estar viviendo una revolución epistemológica, donde lo visual se ha convertido en una entidad autónoma que produce evidencia y es capaz de crear conocimiento. Los cambios globales en los campos de la cultura digital, las tecnologías de la información y la comunicación han producido una diversificación de contenidos y herramientas como nunca antes lo hicieron. Este es el entorno en el que surge el primer volumen de *Conservation 360°*, un mundo en el que el autor chileno Miguel Rojas Mix observó en 2006, “debemos dejar de considerar la imagen como una ilustración, al igual que debemos dejar de verla como una ayuda [audio]visual”. De hecho, las contribuciones en este volumen demuestran cómo la imagen UV- Vis es mucho más que una ilustración, y cómo el uso y el desarrollo de la técnica se ha expandido a través del cambio tecnológico, la digitalización y la reflexión metodológica, lo que modifica sustancialmente el trabajo académico tradicional. Si bien la digitalización es un proceso continuo, podemos concluir que nuestra cultura visual ha sido reorganizada, no tanto por la abundancia, las posibilidades de reproducción instantáneas y casi ilimitadas, sino porque el documento visual es, de hecho, un hipervínculo que ha expandido la prominencia y autonomía de lo visual a límites insospechados.

References | Bibliografía

- Belting, H. (2005). Toward an Anthropology of the Image. *Anthropologies of art*, pp. 41-58.
- Chartier, R. (1989). Le monde comme représentation. *Annales*, 44(6), pp. 1505-1520. <https://doi.org/10.3406/ahess.1989.283667>
- Gombrich, E. H. (1960). *A Study in the Psychology of Pictorial Representation*. New York: Pantheon Books.
- Gombrich, E. H. (1969). *The Evidence of Images II: The Priority of Context over Expression. Interpretation: Theory and Practice*, ed. CS Singleton, pp. 98-103.
- Gruzinski, S. (1990). *La guerre des images: de Christophe Colomb à “Blade Runner” (1492-2019)*. Paris: Fayard. <https://doi.org/10.7202/015206ar>
- Mitchell, W. J. T. (1995). *Picture theory: Essays on verbal and visual representation*. Chicago: University of Chicago Press.

- NEA report (2004). *Reading at Risk: a survey of literary Reading in America*. Research Division Report #46, National Endowment of the Arts, June 2004. Retrieved from <https://www.arts.gov/sites/default/files/ReadingAtRisk.pdf>
- Panofsky, E., Wood, C. S. and Wood, C. (1991). *Perspective as symbolic form*. New York: Zone books.
- Rojas M. (2006). *El imaginario. Civilización y cultura del siglo XXI*. Buenos Aires: Prometeo, p. 21.
- Sartori, G. (1997). *Homo videns. Televisione e post-pensiero*. Roma: Laterza.

CONSERVATION  N

FUNDAMENTALS

FUNDAMENTOS

HINTS ON THE LUMINESCENCE PHENOMENA THEORY

ASPECTOS CLAVE EN LA TEORÍA DE LOS FENÓMENOS LUMINISCENTES

Mauro Bacci

“Nello Carrara” Institute of Applied Physics of the National Research Council (IFAC-CNR), Italy
bacci@ifac.cnr.it

Introduction

The aim of this text is to supply some basic concepts concerning the phenomenon of the fluorescence, while more detailed discussions can be found in the literature (Guilbaut, 1973; Lakowicz, 1999).

Fluorescence is a physical phenomenon within a wider phenomenology, which is called luminescence. It is observed when certain materials, suitably excited, emit electromagnetic radiation. After excitation by radiation, temperature or by chemical/biochemical reactions, materials can dissipate the total energy increase by means of radiative and non-radiative processes. Therefore, low fluorescence emission corresponds to large non-radiative processes and

Introducción

El objetivo de este texto es presentar algunos conceptos básicos del fenómeno de fluorescencia, pudiéndose encontrar un debate más extenso si se consulta la literatura especializada (Guilbaut, 1973; Lakowicz, 1999).

La fluorescencia es un fenómeno físico que forma parte de una fenomenología más amplia, llamada luminescencia. Se observa cuando ciertos materiales, adecuadamente excitados, emiten radiación electromagnética. Después de provocar la excitación por radiación, temperatura o por reacciones químicas/bioquímicas, los materiales pueden disipar el aumento total de energía por medio de procesos radiativos y

vice-versa, high fluorescence occurs at the expense of the non-radiative pathway.

In the past centuries the seemingly magic properties of luminescent materials stimulated a wide scientific interest, but it was not until 1852 that luminescence was described on a solid scientific basis, when Stokes (Stokes, 1852) introduced the term fluorescence to indicate the light emission from the mineral fluorspar (CaF_2) and observed that the emitted light was always of a longer wavelength than the exciting light (Stokes' law). Moreover, it was Stokes himself who gave the helpful directions for observing fluorescence, suggesting the use of two different filters, one to select the exciting radiation and one to isolate the luminescent light.

From a phenomenological point of view, fluorescence is luminescence observed during the excitation, while the term phosphorescence is reserved for the emission that lasts also after removal of the exciting radiation source. So, it is lifetime that is the factor that can be used to distinguish the two phenomena. The physical origin of the two phenomena depends on the spin multiplicity of the electronic states between which the transitions occur: fluorescence refers to an emission between states of the same multiplicity (usually singlets), whereas phosphorescence refers to an emission involving electronic states with different multiplicity (usually from the lowest excited triplet to the ground singlet state). The lifetime of the emission is different in the two cases, depending on whether the transition is permitted (fluorescence) or forbidden (phosphorescence). Typical lifetimes for fluorescence are 10^{-10} to 10^{-7} s, while longer lifetimes (10^{-3} to 10 s) are characteristic of phosphorescence.

Luminescence can occur in a wide variety of materials, from inorganic crystals to living organisms, even if the emitted radiation is often very weak and

no-radiativos. Por lo tanto, la baja emisión de fluorescencia corresponde a grandes procesos no radiativos y *viceversa*, la alta fluorescencia se produce a expensas de la no radiatividad.

En los siglos pasados, las propiedades aparentemente mágicas de los materiales luminiscentes despertaron un gran interés científico, pero no fue hasta 1852 que se dotó de una base científica sólida a la luminiscencia, cuando Stokes (Stokes, 1852) introdujo el término fluorescencia para describir la emisión de luz del mineral fluorita (CaF_2) y observó que la luz emitida siempre tenía una longitud de onda más larga que la luz excitante (Ley de Stokes). Además, fue el propio Stokes quien dio las instrucciones necesarias para observar la fluorescencia, sugiriendo el uso de dos filtros diferentes, uno para seleccionar la radiación excitante y otro para aislar la luz luminiscente.

Desde un punto de vista fenomenológico, la fluorescencia es la luminiscencia observada durante la excitación, mientras que el término fosforescencia se reserva para la emisión que continúa aún después de eliminar la fuente de radiación excitante. Es por ello que el tiempo de vida es el factor que se utiliza para distinguir entre los dos fenómenos. El origen físico de ambos fenómenos depende de la multiplicidad de espín de los estados electrónicos entre los que se producen las transiciones: la fluorescencia se refiere a la emisión entre estados de la misma multiplicidad (generalmente singletes), mientras que la fosforescencia se refiere a la emisión que involucra estados electrónicos con multiplicidad diferente (por lo general, desde el triplete excitado más bajo hasta el estado de singlete fundamental). La duración de la emisión es diferente en los dos casos, dependiendo de si la transición está permitida (fluorescencia) o prohibida (fosforescencia). Los tiempos de vida típicos para la fluorescencia son de 10^{-10} a 10^{-7} s, mientras que tiempos de vida más largos (10^{-3} a 10 s) son característicos de la fosforescencia.

therefore requires very sensitive detectors and/or very intense exciting sources such as lasers to be seen/perceived. Moreover, it must be taken into account that the emission in each material can be quenched by the presence of other compounds that facilitate the return to the ground state through non-radiative channels and, accordingly, reduce the energy dissipated by luminescence. Therefore, the same fluorophore can display different fluorescence lifetimes (and, consequently, different emission intensities) depending on its chemical environment. When works of art are considered, the situation is particularly complicated owing to the variety of materials involved. In fact, many artists' materials (tempera and oil binders, varnishes, dyes, etc.) can exhibit fluorescence. Pigments can complicate the phenomenology, because in some cases pigments are strongly fluorescent, for example zinc white (ZnO) or cadmium pigments, while other pigments (for instance ochres and some copper-based pigments) have an inhibiting effect on the development of fluorescence (de la Rie, 1982). Furthermore, it must be considered that fluorescence from old varnish layers can partially conceal the fluorescence of the paint layers, and hence, render emissions from different pigments (or dyes) difficult to clearly perceive. For instance, the different fluorescence of zinc white and lead white can be masked by an old varnish layer and become clearly evident only after the cleaning procedure (Bacci et al., 2003).

In fact, when more than one material contributes to the fluorescence, as in the case of paintings, the emission spectrum is nothing but the convolution of the emission spectra of each material. Therefore, the emission peak is, as a rule, shifted in comparison to the single peaks. It is important to consider that sometimes, when strong excitation sources are used, further emission due to the Raman effect (Grasselli, Snively and Bulkin, 1980; Vandenabeele, Edwards and Moens, 2007) can add up to the fluorescence

La luminiscencia puede ocurrir en una amplia variedad de materiales, desde cristales inorgánicos hasta organismos vivos, incluso cuando la radiación emitida es muy débil, en ese caso se requiere detectores muy sensibles y / o fuentes excitantes muy intensas, como láseres para poder percibirla. Además, debe tenerse en cuenta que la emisión en cada material puede detenerse por la presencia de otros compuestos que facilitan el retorno al estado fundamental a través de canales no-radiativos y, en consecuencia, reducen la energía disipada por la luminiscencia. Por lo tanto, el mismo fluoróforo puede mostrar diferentes tiempos de vida de fluorescencia (y, en consecuencia, distintas intensidades de emisión) dependiendo de su entorno químico. Cuando hablamos de obras de arte, la situación es particularmente complicada debido a la variedad de materiales involucrados. De hecho, muchos materiales artísticos (tempera y aglutinantes a base de aceite, barnices, tintes, etc.) pueden exhibir fluorescencia. Los pigmentos pueden complicar la fenomenología, porque en algunos casos los pigmentos son muy fluorescentes, por ejemplo el pigmento blanco de zinc (ZnO) o los pigmentos a base de cadmio, mientras que otros pigmentos (por ejemplo, ocre y algunos pigmentos a base de cobre) tienen un efecto inhibitorio sobre el desarrollo de la fluorescencia (de la Rie, 1982). Además, debe tenerse en cuenta que la fluorescencia de capas de barniz envejecidas puede ocultar parcialmente la fluorescencia generada por la película pictórica y, por lo tanto, interferir con la fluorescencia emitida por diferentes pigmentos (o tintes). Por ejemplo, la diferencia entre la fluorescencia emitida por los pigmentos blanco de zinc y blanco de plomo se puede ver enmascarada por una capa de barniz envejecido y hacerse evidente solo después del procedimiento de limpieza (Bacci et al., 2003).

De hecho, cuando más de un material contribuye a la fluorescencia, como en el caso de las pinturas, el espectro de emisión no es más que la convolución de los espectros de emisión de cada material. Por lo tanto, el pico de emisión aparece, por regla general, desplazado

radiation. Without entering into details about the Raman effect, for practical purposes it is important to keep in mind that Raman radiation follows the exciting radiation, whereas in other cases the emission peak does not change when the exciting radiation is changed, so it is easy to discriminate between the two effects.

In complex cases, excitation spectra can be useful to distinguish the various materials that fluorescence results from. The procedure followed is to select and fix one emitted wavelength (usually corresponding to the maximum) and record its intensity with a monochromator while varying the exciting radiation. In such a way, one obtains information not only about the most efficient excitation wavelengths, but also about the presence of the different chromophores that contribute to the fluorescence examined.

Recently (Comelli et al., 2004), an innovative fluorescence lifetime imaging (FLIM) technique was proposed, which is very suitable to discriminate different chromophores and to visualise their spatial distribution by means of a 2D map. The technique is based on the exponential decay of fluorescence intensity immediately following excitation (see above). In cases when different materials have similar emission spectra, lifetime provides a further means of discriminating between fluorophores.

Care must be taken when the colour of fluorescent materials is measured. In fact, in such a case, the perceived colour is the result of the additive mixture of the normally reflected colour and the emitted fluorescence radiation. The colour is described by means of CIE tristimulus values (X, Y and Z), calculated using the reflectance (or better radiance) factor, which is the ratio of the radiation diffused by the sample in comparison with the radiation diffused by a white standard, such as BaSO₄ or Spectralon®

en comparación con los picos individuales de cada material. Es importante mencionar que a veces, cuando se utilizan fuentes de excitación fuertes, la emisión adicional debida al efecto Raman (Grasselli, Snavelly y Bulkin, 1980; Vandenabeele, Edwards y Moens, 2007) puede aumentar la radiación de fluorescencia. Sin entrar en detalles sobre el efecto Raman, para propósitos prácticos es importante tener en cuenta que la radiación Raman sigue la radiación excitante, mientras que en otros casos el pico de emisión no cambia cuando se cambia la radiación excitante, por lo que es fácil discriminar entre los dos efectos.

En casos complejos, los espectros de excitación pueden ser útiles para distinguir los diversos materiales que producen la fluorescencia. El procedimiento a seguir es seleccionar y corregir una longitud de onda emitida (que generalmente corresponde al máximo) y registrar su intensidad con un monocromador mientras varía la radiación excitante. De esta manera, se obtiene información no solo sobre las longitudes de onda de excitación más eficientes, sino también sobre la presencia de los diferentes cromóforos que contribuyen a la fluorescencia examinada.

Recientemente (Comelli et al., 2004), propuso una técnica innovadora de microscopía de tiempo de vida de imagen fluorescente (FLIM, de sus siglas en inglés), que es muy adecuada para discriminar diferentes cromóforos y visualizar su distribución espacial por medio de un mapa 2D. La técnica se basa en la disminución exponencial de la intensidad de fluorescencia inmediatamente después de la excitación (ver arriba). En los casos en que diferentes materiales tienen espectros de emisión similares, el tiempo de vida proporciona un medio adicional para discriminar entre fluoróforos.

Se debe tener cuidado cuando se mide el color de materiales fluorescentes. De hecho, en tal caso, el color percibido es producto de la suma del color normalmente reflejado y la radiación de fluorescencia emitida.

(Johnston-Feller, 2001), while they are illuminated under exactly the same conditions. The reflectance factor of a nonfluorescent material is independent of the source used in its determination, whereas for fluorescent materials this factor depends on the spectral power distribution of the source irradiating the sample. In fact, in this latter case, the fluorescence intensity, which is added to the diffused radiation, can change by changing the illuminating source. Consequently, highly fluorescent materials may show a reflectance higher than their actual one, due to the contribution of their fluorescence component. Finally, another aspect must be considered to properly interpret the experimental findings when complex materials are examined. In fact, if a nonfluorescent compound absorbs in the spectral range that excites the fluorescent compound or in the spectral range of the fluorescence emission, decrease or even complete quenching of the fluorescence can occur when the two materials are both present (Dyer, Verri and Cupitt, 2013).

El color se describe mediante valores triestímulos CIE (X, Y y Z), calculados utilizando el factor de reflectancia (o mejor radiancia), que es la relación de la radiación difundida por la muestra en comparación con la radiación difundida por un estándar blanco, como BaSO₄ o Spectralon® (Johnston-Feller, 2001), mientras son iluminados exactamente en las mismas condiciones. El factor de reflectancia de un material no fluorescente es independiente de la fuente utilizada, mientras que para los materiales fluorescentes, este factor depende de la distribución de potencia espectral de la fuente que irradia la muestra. De hecho, en este último caso, la intensidad de la fluorescencia, que se agrega a la radiación difusa, puede cambiar al cambiar la fuente de iluminación. En consecuencia, los materiales altamente fluorescentes pueden mostrar una reflectancia más alta que la real, debido a la contribución de su componente de fluorescencia. Finalmente, hay otro aspecto que debe tenerse en cuenta para interpretar adecuadamente los resultados experimentales cuando se examinan materiales complejos. Si un compuesto no fluorescente absorbe en el rango espectral que excita el compuesto fluorescente o en el rango espectral de la emisión de fluorescencia, puede producirse una disminución o incluso una extinción completa de la fluorescencia cuando ambos materiales están presentes (Dyer, Verri y Cupitt, 2013).

References | Bibliografía

- Bacci, M., Casini, A., Cucci, C., Picollo, M., Radicati, B., and Vervat, M. (2003). Non-invasive spectroscopic measurements on the "Il Ritratto della Figliastro" by Giovanni Fattori: identification pigments and colourimetric analysis. *Journal of Cultural Heritage*, 4, pp. 329-336.
- Comelli, D., D'Andrea, C., Valentini, G., Cubeddu, R., Colombo, C., and Toniolo, L. (2004). Fluorescence lifetime imaging and spectroscopy as tools for non-destructive analysis of works of art. *Applied Optics*, 43, pp. 2175-2183.
- Comelli, D., Artesani, A., Nevin, A., Mosca, S., Gonzalez, V., Eveno, M., and Valentini, G. (2017). Time-Resolved Photoluminescence Microscopy for the Analysis of Semiconductor-Based Paint Layers. *Materials*, 10, pp. 1335-1351.
- Dyer, J., Verri, G., and Cupitt, J. (2013). *Multispectral Imaging in Reflectance and Photo-induced Luminescence Modes: A User Manual*. London: The British Museum
- Grasselli, J.G., Snavely, M.K., and Bulkin, B.J. (1980). Applications of Raman Spectroscopy. *Physics Reports*, 65, pp. 231-344.
- Guilbaut, G.G. (1973). *Practical Fluorescence: Theory, Methods, and Techniques*. New York: Marcel Dekker Inc.

- Johnston-Feller, R. (2001). *Color Science in the Examination of Museum Objects: Nondestructive Procedures*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- Lakowicz, J.R. (1999). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd Ed. New York: Kluwer Academic.
- Lakowitz, J.R. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York: Springer.
- de la Rie, R.E. (1982). Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part I). *Studies in Conservation*, 27, pp. 1-7.
- de la Rie, R.E. (1982). Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part II). *Studies in Conservation*, 27, pp. 65-69.
- de la Rie, R.E. (1982). Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part III). *Studies in Conservation*, 27, pp. 102-108.
- Stokes, G.G. (1852). On the Change of Refrangibility of Light. *Phil. Trans. R. Soc. Lond*, 142, pp. 463-562.
- Thoury, M., Delaney, J.K., de la Rie, E.R., Palmer, M., Morales, K., and Krueger, J. (2011). Near-infrared luminescence of cadmium pigments: in situ identification and mapping in paintings. *Applied Spectroscopy*, 65(8), pp. 939-951.
- Vandenabeele, P., Edwards, H.G.M., and Moens, L. (2007). A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology. *Chemical Reviews*, 107, pp. 675-686.
- Verri, G., Clementi, C., Comelli, D., Cather, S., and Piqué, F. (2008). Correction of Ultraviolet-Induced Fluorescence Spectra for the Examination of Polychromy. *Applied Spectroscopy* 62(12), pp. 1295-1301.
- Verri, G., Comelli, D., Cather, S., Saunders, D., and Pique, F. (2008). Post-capture data analysis as an aid to the interpretation of ultraviolet-induced fluorescence images. In D. G. Stork and J. Coddington (Eds.), *Computer Image Analysis in the Study of Art*, *Proc. SPIE* 6810, pp. 681001-681012.
- Verri, G. (2009). The application of visible-induced luminescence imaging to the examination of museum objects. In *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering*, 7391, pp. 7391051-7391063.
- Verri, G., and Saunders D. (2014). Xenon flash for reflectance and luminescence (multispectral) imaging, in Cultural heritage applications. *The British Museum Technical Bulletin*, 8, pp. 83-92.
- Verri, G., Keller, A.T., Piqué, F., and Aldrovandi, A. (2015). Ultraviolet-Induced Luminescence Imaging. In F. Piqué and G. Verri (Eds.), *Organic Materials in Wall Paintings*, pp. 76-82. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

UV-INDUCED VISIBLE LUMINESCENCE FOR CONSERVATION DOCUMENTATION

LUMINISCENCIA VISIBLE INDUCIDA POR UV PARA LA DOCUMENTACIÓN EN CONSERVACIÓN

E. Keats Webb
Museum Conservation Institute, Smithsonian Institution. USA.
webbkeats@si.edu

Introduction

A variety of materials luminesce when exposed to UV radiation. This property can be used as a tool for the examination and documentation of cultural heritage materials —to characterize and differentiate materials, to establish the condition of an object, and to reveal past treatments. Materials have been examined with UV radiation since UV lamps became commercially available around 1925 (de la Rie, 1982) with early published examples of *fluorescence analysis* (Radley, and Grant, 1933, 1935, 1939, 1959) and cultural heritage applications (Lyon, 1934; Rorimer, 1931, 1934). Since these early applications, UV lamps, radiation, and luminescence have been used routinely in conservation. UV

Introducción

Numerosos materiales son luminiscentes cuando se exponen a la radiación UV. Esta propiedad resulta muy útil en el examen y documentación de los materiales presentes en el patrimonio cultural: para caracterizar y diferenciar materiales, para determinar el estado de conservación de un objeto y para evidenciar intervenciones anteriores. Desde que las lámparas UV se empezaran a comercializar en torno a 1925 (de la Rie, 1982) con los primeros ejemplos publicados sobre *análisis de fluorescencia* (Radley, y Grant, 1933, 1935, 1939, 1959) y sus aplicaciones en el patrimonio cultural (Lyon, 1934; Rorimer, 1931, 1934), muchos han sido los materiales estudiados con radiación UV. Desde esas primeras aplicaciones, lámparas UV, radiación y luminiscencia han

lamps are *rapid, affordable, and accessible* examination tools (Tragni, Chen and Kushel, 2005) that are commonly available in conservation laboratories. Longwave, UVA radiation (320-400 nm), lamps are most commonly used in conservation documentation, although there is some use of short-wave, UVC radiation (185-280 nm) lamps (Capua, 2014; Daffner, Kushel and Messinger, 1996; Reilly and Mortimer, 1998). UV radiation is considered non-destructive and allows the study of a large surface without sampling (Rorimer, 1931). UV-induced visible luminescence is observed through direct visual examination or recorded through photography. Photographic documentation provides permanence and greater sensitivity than does observation by the human eye (Rorimer, 1931). Digital photography provides additional benefits to film documentation including the immediacy of the results, the difference in sensitivity, and the control and maintenance of color accuracy (Tragni et al., 2005). This chapter will look at the application of UV-induced visible luminescence (UVL) in conservation examination and documentation and discuss the development and limitation of UVL, including the need for standardization and targets.

Terminology. A range of terms have been used when discussing techniques related to UV radiation and the overarching category of imaging that are not always applied consistently. Early references referred to *fluorescence* and the use of *ultra-violet rays* (Lyon, 1934; Rorimer, 1931, 1934). Radley and Grant (1959) used the phrase *fluorescence analysis* and de la Rie (1982) *fluorescence and ultra-violet light*. More recently the AIC *Guide to Digital Photography and Conservation Documentation* in a section addressing *Ultraviolet Terminology* clarified that *light* should be used for the visible part of the electromagnetic spectrum (400-700 nm) and *radiation* should be used for ultraviolet and infrared (IR) (Warda, Frey, Heller, Vitale and Weaver, 2011,

sido utilizadas de forma rutinaria en conservación. Las lámparas UV son un equipamiento *rápido, asequible y accesible* para examinar los bienes culturales (Tragni, Chen y Kushel, 2005) habitualmente disponibles en los talleres de conservación. Las lámparas de onda larga con radiación UVA (320-400 nm) son las que se utilizan habitualmente para documentar los tratamientos de intervención, aunque también se emplean las lámparas de onda corta o radiación UVC (185-280 nm) (Capua, 2014; Daffner, Kushel y Messinger, 1996; Reilly y Mortimer, 1998). La radiación UV se considera un tipo de análisis no destructivo que permite el estudio de una gran superficie sin necesidad de extraer muestras (Rorimer, 1931). La luminescencia visible inducida por UV puede emplearse para el examen visual directo o para el registro fotográfico. Cabe destacar que la documentación fotográfica proporciona permanencia y mayor sensibilidad que la observación del ojo humano (Rorimer, 1931). La fotografía digital proporciona beneficios adicionales a la documentación en comparación con la película analógica, entre ellos la inmediatez de los resultados, la diferencia de sensibilidad y el control y mantenimiento de la precisión del color (Tragni et al., 2005). Este artículo aborda la aplicación de la luminescencia visible inducida por UV (UVL) en el examen y documentación en conservación así como las posibilidades y límites de la UVL, incluida la necesidad de estandarización y los objetivos que la técnica persigue.

Terminología. Tradicionalmente se ha empleado una gran variedad de términos para describir las técnicas relacionadas con la radiación UV y las técnicas comúnmente empleadas en el registro de la imagen, aunque no siempre se han aplicado de manera coherente. Los primeros textos utilizan el término *fluorescencia* y el uso de *rayos ultravioleta* (Lyon, 1934; Rorimer, 1931, 1934), mientras que textos posteriores como los de Radley y Grant (1959) utilizan el término *análisis de fluorescencia*, o de la Rie (1982) usa los términos *fluorescencia* y *luz ultravioleta*. Más recientemente, en la sección que aborda la *Terminología Ultravioleta* de la *Guía AIC de la Fotografía Digital y la Documentación en Conservación* (guía AIC) se hace referencia a que el

p. 152). Furthermore, they prescribed using *ultra-violet irradiation* instead of *ultraviolet illumination* and *ultraviolet-induced visible fluorescence* instead of *ultraviolet fluorescence*. Articles in the *Journal of the American Institute of Conservation* (JAIC) closely follow the AIC Guide recommendations and use *UV-induced visible fluorescence* or *UV-Vis* (Alarcón, Hern and Pearlstein, 2013; Arslanoglu, Centeno, Digney-Peer and Duvernois, 2013; Garland, Bernstein and Rogers, 2015; Pearlstein et al., 2015; Ravines, Baum, Cox, Welch and Helguera, 2014); as do other recent references (McGlinchey Sexton, Messier and Chen, 2014; Rogge and Lough, 2013; Tragni et al., 2005).

Moreover, luminescence and fluorescence are often used interchangeably as far back as Radley and Grant (Radley and Grant, 1959). Some recent publications have used *luminescence* instead of *fluorescence* (Dyer and Sotiropoulou, 2017; Dyer, Verri and Cupitt, 2013; Russell, Rayner and Bescoby, 2017; Tanimoto and Verri, 2009; G Verri, 2009). Since the distinction between phosphorescence and fluorescence is not always evident, Verri et al. (2008) proposed the use of “*luminescence*” as a general term when the photoluminescence lifetime of a compound is unknown.

Even the overarching category of imaging, encompassing UV techniques, does not have consistent terminology. A variety of terms have been used including *multiband* (Grifoni et al., 2015), *broad-band spectral imaging* (Kakoulli and Fischer, 2015), *multimodal* (Ravines et al., 2014), *multispectral imaging* (Dyer and Sotiropoulou, 2017; Dyer et al., 2013), *technical photography* (Cosentino, 2015), and *forensic photography* (Baldia and Jakes, 2007; Kakoulli, Radpour, Lin, Svoboda and Fischer, 2017). Documentation techniques include different modalities of imaging, both reflectance and luminescence, complicating terms. Geffert et al. (2018)

término *luz* debería usarse para la parte visible del espectro electromagnético (400-700 nm), mientras que el término *radiación* debería emplearse para hacer referencia al ultravioleta e infrarrojos (IR) (Warda, Frey, Heller, Vitale y Weaver, 2011, p. 152). Además, se prescribe el uso de *irradiación ultravioleta* en lugar de *iluminación ultravioleta*, y *fluorescencia visible ultravioleta inducida* en lugar de *fluorescencia ultravioleta*. Los artículos en el *Journal of the American Institute of Conservation* (JAIC) siguen de cerca las recomendaciones de la guía AIC y usan *fluorescencia visible inducida por UV* o *UV-Vis* (Alarcón, Hern y Pearlstein, 2013; Arslanoglu, Centeno, Digney-Peer y Duvernois, 2013; Garland, Bernstein y Rogers, 2015; Pearlstein et al., 2015; Ravines, Baum, Cox, Welch y Helguera, 2014); al igual que lo hacen otras referencias recientes (McGlinchey Sexton, Messier y Chen, 2014; Rogge y Lough, 2013; Tragni et al., 2005).

Además, los términos *luminescencia* y *fluorescencia* se usan a menudo indistintamente desde Radley y Grant (1959). Esto también se aprecia en algunas publicaciones recientes en las que se emplea *luminescencia* en lugar de *fluorescencia* (Dyer y Sotiropoulou, 2017; Dyer, Verri y Cupitt, 2013; Russell, Rayner y Bescoby, 2017; Tanimoto y Verri, 2009; G Verri, 2009). Dado que la distinción entre fosforescencia y fluorescencia no siempre es evidente, Verri et al. (2008) propusieron el uso de “*luminescencia*” como término general cuando se desconoce la vida útil de la fotoluminiscencia en un compuesto.

Incluso la categorización de las técnicas de registro de la imagen, que incluye las técnicas UV, no presenta una terminología consistente. En ella se usa una variedad de términos que incluye *multibanda* (Grifoni et al., 2015), *imágenes espectrales de banda ancha* (Kakoulli y Fischer, 2015), *multimodal* (Ravines et al., 2014), *imágenes multispectrales* (Dyer y Sotiropoulou, 2017; Dyer et al., 2013), *fotografía técnica* (Cosentino, 2015), y *fotografía forense* (Baldia y Jakes, 2007; Kakoulli, Radpour, Lin, Svoboda y Fischer, 2017). Las técnicas de documentación incluyen diferentes modalidades de imágenes, tanto de reflectancia como

described upcoming efforts for the ISO 19264 and the ISO JWG26 working group to standardize the terminology.

For the sake of consistency, this chapter will use UV-induced visible luminescence (UVL) to reference the imaging technique.

Applications

UVL is widely used in conservation for characterizing and differentiating some materials, establishing the condition, and revealing past treatments for a range of materials and objects. This section will look at these applications, presenting past studies to illustrate the range of materials documented and analyzed using UVL.

UVL has been used for the documentation and analysis of a range of materials. An example of this range of materials and applications includes the chapter titles from Radley and Grant (1959): *Agriculture; Bacteriology; Botany; Construction Materials and Glass, Metals, etc.; Drugs; Foods and Food Products; Medical and Biological Sciences; Minerals and Gems; etc.*; in addition to *Museum Work*. It is also worth noting this breadth of topics since many heritage objects include a combination of materials from these different sources. Overlapping with some of the topics covered listed by Radley and Grant, Rorimore (1931) presented chapters specific to works of art: *Stone; Ivory and Bone; Ceramics; Textiles; Prints, Drawings, and Palimpsests; Metal; Glass and Enamel; Woodwork, Furniture and Wood Sculpture; and Painting*.

Characterization and differentiation of materials.

UVL cannot be used independently to conclusively identify materials and requires complementary analytical techniques, but it is widely used for the

de luminiscencia, lo que complica los términos. Geffert et al. (2018) describieron las dificultades para estandarizar la terminología en la ISO 19264, de próxima publicación, y el grupo de trabajo ISO JWG26.

En aras de la coherencia, este capítulo utilizará el término *luminiscencia visible inducida por UV* (UVL) para hacer referencia a la técnica fotográfica.

Aplicaciones

La UVL se usa ampliamente en conservación para caracterizar y diferenciar algunos materiales, determinar el estado de conservación y evidenciar intervenciones anteriores en una variedad de materiales y objetos. Este apartado analizará estas aplicaciones a partir de diferentes estudios que mostrarán la variedad de materiales documentados y analizados mediante UVL.

La UVL se ha utilizado para documentar y analizar diferentes materiales. Los capítulos de Radley y Grant (1959): *Agricultura; Bacteriología; Botánica; Materiales de construcción y vidrio, Metales, etc; Medicamentos; Alimentos y productos alimenticios; Ciencias Médicas y Biológicas; Minerales y gemas; etc.*; además de *Trabajo en Museos*, Radley y Grant muestran numerosos ejemplos de dichos materiales y aplicaciones. Resulta interesante tomar nota de esta amplitud de temas ya que muchos objetos culturales incluyen una combinación de materiales de diversa tipología. Como complemento a algunos de los temas enumerados y cubiertos por Radley y Grant, Rorimore (1931) presentó una serie de capítulos específicos sobre obras de arte: *Piedra; Marfil y Hueso; Cerámica; Textiles; Grabados, Dibujos y Manuscritos; Metales; Vidrio y Esmaltes; Trabajos en madera, Muebles y Escultura en madera; y Pinturas*.

Caracterización y diferenciación de materiales.

Aunque la UVL no puede usarse de forma independiente para identificar de manera concluyente los materiales que componen las obras analizadas ya que requiere

characterization and differentiation of materials. A variety of materials have distinctive luminescence when exposed to UV radiation that can provide information that aids in characterization. Materials that look similar in visible light may respond differently when irradiated by UV radiation providing the means of differentiating materials.

UV radiation, when used to examine and document paintings, can be used to characterize and differentiate varnishes and pigments. Varnishes have characteristic luminescence, natural resins have a green fluorescent color (with the exception of an orange luminescence of shellac), and synthetic resins have a milky luminescence (Lomax and Fisher, 1990). Some pigments have specific luminescence that can provide information for material characterization. For example, zinc white fluoresces light chrome-yellow, lead white fluoresces white, titanium white fluoresces violet, orpiment fluoresces bright yellow and cadmium and chromes have either a greenish or a brownish black appearance (Radley & Grant, 1959). Mairinger (2000, p. 66) provided a table of pure pigment powders and characteristic luminescence. Studies investigating material identification for paintings include a study of luminescence of paint and varnish focusing on oil paintings (de la Rie, 1982); a study on the identification of materials in paintings by Picasso (Arslanoglu et al., 2013); and a study on the materials used by a futurist artist, Giacomo Balla (Rava, Radelet, Giovagnoli, Poli and Piccirillo, 2013).

For paper and parchment objects, UV radiation can be used to differentiate inks (Radley and Grant, 1959; Rorimer, 1931) and to enhance faded or obscured details (Knox and Easton, 2003; Russell et al., 2017). Iron gall ink is transparent in IR radiation but absorbs UV radiation allowing for the differentiation between inks and also enhancing faded details written with iron gall ink (Mairinger,

técnicas analíticas complementarias, se utiliza ampliamente en la caracterización y diferenciación de variedades materiales de forma general. Cuando se exponen a la radiación UV, ciertos materiales tienen una luminiscencia distintiva que puede proporcionar información de gran ayuda en su caracterización. Los materiales que se aprecian similares a la luz visible pueden responder de manera diferente cuando se irradian con radiación UV y, de esta manera, es posible diferenciar los materiales.

En el examen y documentación de pinturas, la radiación UV se puede emplear para caracterizar y diferenciar barnices y pigmentos. Los barnices tienen una luminiscencia característica: las resinas naturales tienen un color verde fluorescente (con la excepción de la luminiscencia naranja de la goma laca) y las resinas sintéticas tienen una luminiscencia lechosa (Lomax y Fisher, 1990). Algunos pigmentos tienen una luminiscencia específica que puede proporcionar información en la caracterización de los mismos. Por ejemplo, el blanco de zinc presenta una fluorescencia de tipo amarillo de cromo claro; el blanco de plomo fluoresce blanco; el blanco de titanio, violeta; el amarillo oropimente presenta un color amarillo brillante, y los cadmio y cromo tienen una apariencia de color verdoso o negro-marrón (Radley & Grant, 1959). En este sentido, Mairinger (2000, p. 66) elaboró una tabla control realizada con pigmentos puros donde mostraba la luminiscencia característica de cada uno de ellos. Entre los estudios centrados en investigar la identificación de materiales en pinturas se incluye un estudio de luminiscencia de pintura y barniz en pinturas al óleo (de la Rie, 1982); un estudio sobre la identificación de materiales en pinturas de Picasso (Arslanoglu et al., 2013); y un estudio sobre los materiales utilizados por un artista futurista, Giacomo Balla (Rava, Radelet, Giovagnoli, Poli y Piccirillo, 2013).

En objetos de papel y pergamino, la radiación UV se puede usar para diferenciar las tintas (Radley y Grant, 1959; Rorimer, 1931) y para evidenciar detalles difuminados u oscurecidos (Knox y Easton, 2003; Russell et al., 2017). La tinta ferrogálica es transparente a la radiación

2000; Warda et al., 2011). Easton and Knox (2003) presented the enhanced detection of original text of the Archimedes palimpsests as an improvement from previous multispectral imaging that deciphered two inks. UV radiation can enhance faded details when the parchment luminesces and the ink absorbs the radiation, increasing the contrast between the parchment and writing (Knox and Easton, 2003).

UV radiation can aid in the differentiation of glass formulations. Reilly and Mortimer (1998) presented shortwave and longwave UV radiation to locate non-original pieces of glass and support the conservation and care of chandeliers. The luminescence can act as an indicator for the continental origin as lead glass and soda lime glass have different luminescence. Lead glass luminesces green with UVA radiation and luminesces blue with UVC radiation (Warda et al., 2011); uranium glass luminesces bright yellow/green with UVA radiation (Grant, 2000).

Other examples include UV radiation being used to document feathers to identify biopigments and differentiation of pigmentary color and a non-iridescent structural color (Riedler, Pesme, Druzik, Gleeson, and Pearlstein, 2014). It has also been used to characterize surface tarnish on daguerreotypes (Daffner et al., 1996); to investigate and characterize madder on ceramics (Scolf and Schilling, 1991); and to characterize materials and to differentiate old and new materials used for sculpture (Radley and Grant, 1959).

Establishing the condition. UVL is used to document the condition of objects by providing information about the materials and conservation state. The use of UV radiation may reveal or differentiate materials, features, or conditions that may not be observed in visible light. The technique has been

IR, pero sí absorbe la radiación UV, lo que permite la diferenciación entre tintas así como evidenciar los detalles desvanecidos *escritos con tinta ferrogálica* (Mairinger, 2000; Warda et al., 2011). Easton y Knox (2003) presentaron una versión mejorada del texto original de los manuscritos de Arquímedes. En comparación con estudios multiespectrales anteriores, éste mostraba el empleo de dos tintas distintas en las obras. En este caso, la radiación UV evidenciaba detalles descoloridos al iluminar el pergamino; de esta manera, cuando la tinta absorbía la radiación, el contraste entre el pergamino y la escritura aumentaba (Knox y Easton, 2003).

Igualmente, la radiación UV puede ayudar en la diferenciación de las formulaciones de vidrio. Reilly y Mortimer (1998) utilizaron radiación de onda corta y de onda larga para identificar piezas no originales de vidrio y fue de gran ayuda en el tratamiento de conservación de candelabros. La luminiscencia puede contribuir a identificar el origen continental de las piezas, ya que el vidrio de plomo y el vidrio común (compuesto por sílice, cal y sosa) tienen una luminiscencia diferente. La luminiscencia del vidrio de plomo es verde con la radiación UVA y de color azul con radiación UVC (Warda et al., 2011), mientras que la luminiscencia del vidrio de uranio presenta un color brillante amarillo verdoso con la radiación UVA (Grant, 2000).

Otro ejemplo es el empleo de la radiación UV para documentar plumas e identificar pigmentos naturales, y así diferenciar entre un color pigmento y un color estructural no iridiscente (Riedler, Pesme, Druzik, Gleeson y Pearlstein, 2014). También se ha utilizado para caracterizar el deslustre en la superficie de daguerrotipos (Daffner et al., 1996); investigar y caracterizar el rojo de grana en cerámicas (Scolf y Schilling, 1991); y para caracterizar y diferenciar entre materiales antiguos y nuevos en escultura (Radley y Grant, 1959).

Documentar el estado de conservación. La UVL se utiliza para documentar el estado de conservación en el

paired with other imaging techniques to investigate and document overall condition of objects: paintings (Lyon, 1934; Muir and Khandekar, 2006; Rava et al., 2013), photographic materials (Tragni et al., 2005), and a woodcut print (Jue, Eng, and Takahatake, 2016).

Ravines et al. (2014) used UVL as one of a few techniques to record the baseline condition of a daguerreotype collection. Another study on daguerreotypes indicated that UVA was used to *accentuate surface anomalies* including scratches and applied color despite no luminescence of the materials, and luminescence from UVC radiation was used to observe surface tarnish (Daffner et al., 1996).

On paper objects, UVL can reveal mold and tide-lines not observed in visible light (Grant, 2000). A literature review of foxing on paper included a discussion about the similarities between UVL of foxing and iron gall ink corrosion with the possibility of examination using UV radiation for early detection (Choi, 2007). Choi discussed the use of UVL to classify foxing stains and identify the stage in the foxing formation.

Other examples include a study of silk-screened linen wall panels by Matisse where UVL provided an indication of the condition of the original printing ink and was used to map the extent of the damage on the oversized objects (Orlofsky and Kaldany, 2014). In the case of some stones like marble, limestone, and alabaster, UV radiation can be used to distinguish old stone from newly cut stone or artificially aged stone (Grant, 2000; Radley and Grant, 1959; Rorimer, 1931). UVL can be used to determine the relative degree of aging for ivory (Rorimer, 1931) and to determine older woods (often luminesce) from freshly cut woods (little luminescence) (Grant, 2000). It is also used for the identification and pigmentation of feathers (Pearlstein et al., 2015;

que se encuentran los objetos dado que proporciona información sobre los materiales y su degradación. El uso de la radiación UV puede revelar o diferenciar materiales, características o alteraciones no apreciables con la luz visible. En ocasiones se usa en combinación con otras técnicas de análisis de imagen para investigar y documentar el estado general de los objetos: pinturas (Lyon, 1934; Muir y Khandekar, 2006; Rava et al., 2013), materiales fotográficos (Tragni et al., 2005) y un grabado en madera (Jue, Eng, y Takahatake, 2016).

Ravines et al. (2014) utilizaron UVL como una de las pocas técnicas para documentar el estado de conservación de una colección de daguerrotipos. En otro estudio sobre daguerrotipos se utilizó, por una parte, UVA para *acentuar las anomalías de la superficie*, incluidos los rasguños así como la coloración aplicada, a pesar de la ausencia de luminiscencia de los materiales empleados en la propia obra. Por otra parte, se empleó la luminiscencia de la radiación UVC para observar el desgastado de la superficie (Daffner et al., 1996).

En los objetos de papel y pergamino, los rayos UV pueden revelar moho y manchas no observados con luz visible (Grant, 2000). La revisión de la literatura acerca del *foxing* (moteado) en papel incluye una discusión acerca de las similitudes entre la UVL de éste y la de la corrosión de la tinta ferrogálica con la posibilidad de realizar un examen con radiación UV para la detección temprana de tales daños (Choi, 2007). Choi usaba UVL para clasificar las manchas de *foxing* e identificar en qué etapa de formación se encontraban.

Otros ejemplos incluyen el estudio de las serigrafías en paneles murales de Matisse, donde la UVL proporcionó información sobre el estado de la tinta de impresión original y permitió evidenciar la extensión del daño en los objetos de gran tamaño (Orlofsky y Kaldany, 2014). En el caso de algunas piedras como el mármol, la piedra caliza o el alabastro, la radiación UV puede usarse para distinguir piedra antigua de piedra recién cortada o de piedra

Riedler et al., 2014) and can be used as an indicator light-induced degradation of feathers (Pearlstein et al., 2015).

Revealing past treatments. The identification of past treatments is closely linked to the characterization and differentiation of materials. Past conservation treatments include non-original materials that may respond differently to UV radiation, allowing these past treatments to be revealed when documented with UVL.

UV radiation is widely used for revealing past conservation treatments of paintings. Conservation treatments of paintings can be separated from the paint surface with a varnish layer. When examined under UV radiation the varnish will luminesce and the overlying treatment will likely absorb the radiation making it visible under these conditions (de la Rie, 1982; Lyon, 1934; Rorimer, 1931).

Many adhesives tend to luminesce and repairs of ceramics implementing adhesives become apparent with UV radiation. In the case of fills, the material of the fill will likely have a different luminescence than the original material. Grant (2000) included examples of characteristic luminescence of adhesives: “epoxies (bright yellowish white); poly(vinyl acetate), e.g., Elmer’s Glue® (bluish milky fluorescence); shellac (bright orange); cellulose acetate, e.g., UHU® (milky white fluorescence); and cellulose nitrate, e.g., DUCO® (greenish yellow).” Neiro (2003) presented a treatment for adhesive replacement on archaeological ceramics initially treated with cellulose nitrate. Cellulose nitrate has a bright yellow luminescence, which provided visibility of the adhesive and allowed for a method of tracking the removal and replacement of the cellulose nitrate.

envejecida artificialmente (Grant, 2000; Radley y Grant, 1959; Rorimer, 1931). La UVL se puede usar para determinar hasta cierto punto el grado de envejecimiento del marfil (Rorimer, 1931) y para diferenciar maderas antiguas (a menudo luminiscentes) de maderas recién cortadas (poca luminiscencia) (Grant, 2000). También se utiliza en la identificación de la pigmentación de plumas (Pearlstein et al., 2015; Riedler et al., 2014) y puede usarse como un indicador de la degradación inducida por la luz en las mismas (Pearlstein et al., 2015).

Identificación de tratamientos previos. La identificación de tratamientos de conservación y restauración anteriores está estrechamente vinculada a la caracterización y diferenciación de los materiales. En tratamientos de conservación se emplean materiales no originales que pueden responder de manera diferente a la radiación UV, permitiendo que cualquier material añadido se evidencie cuando las obras se analizan con UVL.

La radiación ultravioleta se usa ampliamente para evidenciar tratamientos previos de conservación en pinturas. Los tratamientos de conservación en pinturas pueden presentarse separados de la superficie de la pintura mediante una capa de barniz. Cuando se examina la obra bajo radiación UV, el barniz se ilumina, por lo que el tratamiento que lo recubre absorberá la radiación haciéndola visible (de la Rie, 1982; Lyon, 1934; Rorimer, 1931).

Muchos adhesivos tienden a presentar luminiscencia, por lo que la reparación de la cerámica mediante el uso de adhesivos resulta evidente con la radiación UV. En el caso de las reintegraciones volumétricas, el material del relleno probablemente tendrá una luminiscencia diferente del material original. Grant (2000) estudió la luminiscencia característica de diferentes adhesivos: “*epoxis (blanco-amarillento brillante); acetatos de polivinilo (PVA), por ejemplo, Elmer’s Glue® (fluorescencia lechosa azulada); goma laca (naranja brillante); acetato de celulosa, por ejemplo, UHU® (fluorescencia de color blanco lechoso); y nitrato de celulosa, por ejemplo, DUCO® (amarillo verdoso)*”. Neiro (2003)

Other examples of objects and the use of UV radiation for revealing past treatments include daguerreotypes and baskets. In a study looking at the analysis and characterization of tarnish on daguerreotypes, Daffner et al. (1996) presented the use of UVC to observe tarnish which may be an indication of past treatments. Alarcón et al. (2013) included UV radiation to distinguish structural repairs of basketry from original material.

Hickey-Friedman (2002) described UVL as a “diagnostic tool for identifying surface inconsistencies on the object”, which is relevant both for observing past treatments and also forgeries. The revealing of past treatments and the detection of forgeries is similar in that it is relying on the introduction of non-original materials that respond differently to the original materials when irradiated with UV radiation. Rorimer (1931), in presenting the various materials and applications, linked many examples back to detecting forgeries. Radley and Grant (1959) covered a variety of different materials in the discussion of *fluorescence analysis* applications for detecting forgeries in museum work including differing luminescence responses for imitations and repairs of fossils and remains; old and freshly cut marble and alabaster; surface alterations on ceramic objects; and inks, paper and pigments including repairs and forgeries. In addition to the section on museum works, Radley and Grant included a section on legal and criminological applications which discussed the use of UVL for the detection of forgeries, erasures, and alterations.

Reproducibility and comparability

Many studies have included UV radiation or UVL as one of a few examination methods including other imaging techniques and analytical methods. In some cases, there is little to no information

presented a treatment for the substitution of adhesives in archaeological ceramics initially treated with cellulose nitrate. The cellulose nitrate showed a bright yellow luminescence that evidenced the presence of the adhesive, which allowed it to be located, eliminated and replaced with cellulose nitrate.

Other examples in the use of UV radiation for revealing previous treatments include daguerrotypes and cesaría. In a study in relation to the analysis and characterization of the loss of shine in daguerrotypes, Daffner et al. (1996) presented the use of UVC to study the loss of shine, which can be an indication of previous treatments. Alarcón et al. (2013) used UV radiation to distinguish between structural repairs and the original material in wicker objects.

Hickey-Friedman (2002) described the UVL as a “*herramienta de diagnóstico para identificar inconsistencias en la superficie del objeto*”, which is relevant both for the observation of previous treatments and for falsifications. The revelation of previous treatments is similar to the detection of falsifications, as it is based on the introduction of non-original materials that respond differently to the original materials when irradiated with UV radiation. Rorimer (1931), in presenting various materials and applications, related many examples to the detection of falsifications. Radley and Grant (1959) realized a study about the applications of the *analysis of fluorescence* to detect falsifications in museum works, including a wide variety of different materials in the discussion as well as the different luminescence that presented the imitations and repairs of fossils and remains; old and freshly cut marble and alabaster; surface alterations on ceramic objects; and inks, paper and pigments, including repairs and falsifications. In addition to the section dedicated to museum works, Radley and Grant included a section about legal and criminological applications in which they analyzed the use of UVL for the detection of falsifications, erosions and alterations.

about the setup, acquisition, or processing related to the method. In most cases, the technique is not the focus of the paper. While this shows that the technique has been widely used and is established as a tool for conservation documentation, this lack of focus and information about the method can also be an indication of the need for standardization and means of increasing the reproducibility and comparability of the method.

While UVL has been considered rapid, affordable, and accessible and UV lamps are found in most conservation laboratories, there are factors that limit the analytical capabilities of the technique including reproducibility and comparability. These factors include the material being examined, the UV radiation source, and the capturing device and image processing, and they influence the resulting color and intensity of the luminescence examined and documented.

Materials. UVL is used for the characterization and differentiation of materials as some materials exhibit characteristic luminescent colors and intensities when excited by UV radiation (de la Rie, 1982). The luminescence of a material is influenced by the type and amount of the material present, the mixture of the material with other materials, impurities, and the condition of the material (aging and degradation) (Tragni et al., 2005). Impurities impact the color and intensity of luminescence, which Radley and Grant (1959) consider a weakness of the technique. In addition, an object may contain multiple materials that luminesce and may have an imbalance of intensities making it difficult to observe or document (Tragni et al., 2005).

UV radiation sources. A wide range of UV radiation sources are available, which vary in the wavelength output (peak and distribution), the

Reproducibilidad y comparabilidad

Muchos estudios han incluido la radiación UV o UVL como uno de los pocos métodos de examen que incluyen otras técnicas de imagen y métodos analíticos. En algunos casos, hay poca o ninguna información sobre la configuración, adquisición o procesamiento relacionado con el método. En la mayoría de los casos, la técnica no es el tema central del artículo. Si bien esto demuestra que la técnica ha sido ampliamente utilizada y se ha establecido como una herramienta para la documentación en conservación, esta falta de enfoque e información sobre el método también puede ser un indicio de la necesidad de estandarización para aumentar la reproducibilidad y comparabilidad del método.

Mientras que la UVL se considera un tipo de análisis rápido, asequible y accesible, y las lámparas UV se encuentran en la mayoría de los talleres de conservación, existen factores que limitan las capacidades analíticas de la técnica, incluida la reproducibilidad y la comparabilidad. Estos factores incluyen el material que se está examinando, la fuente de radiación UV y el dispositivo de captura y procesamiento de imágenes, los cuales influirán en el color y la intensidad de la luminiscencia resultante examinada y documentada.

Materiales. La UVL se utiliza para caracterizar y diferenciar materiales, ya que algunos presentan colores e intensidades luminiscentes característicos cuando son excitados por la radiación UV (de la Rie, 1982). En la luminiscencia de un material influye el tipo y la cantidad de material presente, la mezcla del material con otros materiales, las impurezas y el estado del mismo (envejecimiento y degradación) (Tragni et al., 2005). Las impurezas afectan al color y a la intensidad de la luminiscencia, lo que Radley y Grant (1959) consideran una limitación de la técnica. Además, un objeto puede contener múltiples materiales que producen luminiscencia, lo que puede ofrecer un desequilibrio de intensidades que dificulta su observación o documentación (Tragni et al., 2005).

filtration of the source, and the intensity impacting the resulting color and intensity of the luminescence (Tragni et al., 2005). The output of the UV source can include a broad or narrow range of wavelengths and sometimes stray radiation outside the UV region. Different wavelengths can influence the resulting luminescence and stray radiation can obstruct the observation of some luminescence.

There are two main types of sources: continuous and flash. Continuous UV sources are more widely used for heritage applications than flash. Electronic flashes have UV output, but many units now have built-in filtration to eliminate this output (Warda et al., 2011). Continuous UV sources include high-pressure and low-pressure mercury lamps and LEDs. High-pressure mercury discharge lamps or high intensity discharge (HID) lamps have a dominant peak at 365 nm (UVA) with a broadband between about 325 and 400 nm although there is emission in the visible and IR regions (Dyer et al., 2013; Warda et al., 2011). A Wood's filter is often used in order to absorb the visible light and transmit the UV radiation; however, these sources still have visible and IR output which can influence the observed luminescence (Dyer et al., 2013; Warda et al., 2011). Low-pressure (fluorescent) lamps are also used for UVA radiation sources and include black light blue (BLB) bulbs. These have lower intensities than the high-pressure lamps and may have significant visible light leakage, but they do not require a transformer, long warm up times, and they can be turned on and off more easily (Warda et al., 2011). Low-pressure mercury bulbs have a dominant peak at 254 nm and are used as UVC sources, without phosphor coatings and with filtration to remove the visible wavelengths (Warda et al., 2011).

Fuentes de radiación UV. Existe una amplia gama de fuentes de radiación UV disponibles. Estas varían en la salida de longitud de onda (pico y distribución), la filtración de la fuente, la intensidad de impacto en el color resultante y la intensidad de la luminiscencia (Tragni et al., 2005). La salida de la fuente UV puede incluir un rango tan amplio como estrecho en longitudes de onda e incluso, a veces, radiación dispersa fuera de la región UV. Diferentes longitudes de onda pueden influir en la luminiscencia resultante, del mismo modo que la radiación dispersa puede obstruir la observación de ciertos niveles de luminiscencia.

Existen dos fuentes principales: la continua y la de destello o *flash*. Las fuentes UV de tipo continuo se utilizan más que las de destello en patrimonio. Actualmente, los flashes electrónicos tienen salida UV, pero muchas unidades tienen un sistema de filtración incorporada para eliminar esta salida (Warda et al., 2011). Las fuentes UV continuas incluyen lámparas de mercurio y LEDs de alta y baja presión. Las lámparas de descarga de mercurio a alta presión o las lámparas de descarga de alta intensidad (HID) tienen un pico dominante a 365 nm (UVA) con una banda ancha entre 325 y 400 nm aproximadamente, aunque hay emisiones en las regiones visible e IR (Dyer et al., 2013; Warda et al., 2011). El filtro de Wood se usa a menudo para absorber la luz visible y transmitir la radiación UV; sin embargo, estas fuentes aún tienen una salida visible e IR que puede influir en la luminiscencia observada (Dyer et al., 2013; Warda et al., 2011). Las lámparas de baja presión (fluorescentes) también se utilizan para las fuentes de radiación UVA e incluyen bombillas de color negro-azul claro (BLB). Estas tienen intensidades más bajas que las lámparas de alta presión y pueden tener una fuga de luz visible significativa, pero no requieren un transformador, ni largos tiempos de calentamiento, por lo que pueden encenderse y apagarse más fácilmente (Warda et al., 2011). Las bombillas de mercurio de baja presión tienen un pico dominante a 254 nm y se utilizan como fuentes de UVC, sin recubrimiento de fósforo y con filtración para eliminar las longitudes de onda visibles (Warda et al., 2011).

Light-emitting diodes (LEDs) with emissions in the UVA region are available and used as UV sources. These have been more widely used in the form of UV flashlights (McGlinchey Sexton et al., 2014; Pearlstein et al., 2015; Warda et al., 2011). Flashlights are small and portable, but they are not the best option for photography (Baldia and Jakes, 2007). Photo-induced luminescence setups (although not UVL) are incorporating visible LEDs to induce luminescence (Daveri et al., 2016; Dyer and Sotiropoulou, 2017; G Verri, 2009); and there are some multispectral setups based on LEDs including UV LEDs (Christens-Barry et al., 2009). As LEDs continue to develop, they are becoming more popular as UV sources (McGlinchey Sexton and Messier, 2015) and will become more widely used for UVL documentation.

Capture device and image processing. The capture device and image processing influence the final imagery and interpretation of the results. Silicon sensors in consumer digital cameras are inherently sensitive to UV and IR radiation, but generally have an IR block filter over the sensor to optimize visible, color photography. The sensitivity of consumer digital cameras differs between models and manufacturers, which will impact the resulting UVL images. Visible band-pass filters (i.e., IDAS-UIBAR or Peca 918 filters) are recommended to block UV and IR radiation in addition to a UV block filter (i.e., Kodak Wratten 2E filter) (Dyer et al., 2013; 'UV Innovations: Ultraviolet Photography Standards', 2017). Not using these filters or using different filters can cause a color shift and influence the intensity of the luminescence.

Camera settings, image processing, and calibration will also influence the results. One challenge of UVL is establishing the best exposure for the documentation. Changing the camera settings

Los diodos emisores de luz (LED) con emisiones en la región UVA se encuentran disponibles y se utilizan como fuentes de UV. Estos han sido más utilizados en forma de linternas UV (McGlinchey Sexton et al., 2014; Pearlstein et al., 2015; Warda et al., 2011). Las linternas son pequeñas y portátiles, pero no son la mejor opción para la fotografía (Baldia y Jakes, 2007). Las configuraciones de luminiscencia inducida por foto (aunque no UVL) incorporan LEDs visibles para inducir luminiscencia (Daveri et al., 2016; Dyer y Sotiropoulou, 2017; G Verri, 2009); también hay algunas configuraciones multispectrales basadas en LEDs que incluyen UV (Christens-Barry et al., 2009). A medida que los LEDs continúan desarrollándose, éstos van siendo más populares en su empleo como fuentes UV (McGlinchey Sexton y Messier, 2015) por lo que se espera ampliar su uso en la documentación UVL.

Dispositivo de captura y procesamiento de imágenes. El dispositivo de captura y el procesamiento de imágenes influyen en las imágenes finales y en la interpretación de los resultados. Los sensores de silicona en las cámaras digitales comunes son inherentemente sensibles a la radiación UV e IR, pero generalmente tienen un filtro de bloqueo IR sobre el sensor para optimizar la fotografía visible en color. La sensibilidad de las cámaras digitales comunes difiere entre los modelos y los fabricantes, lo que afectará a las imágenes UVL resultantes. Se recomienda usar los filtros de paso de banda visible (es decir, filtros IDAS-UIBAR o Peca 918) para bloquear la radiación UV e IR, además de un filtro de bloqueo de UV (filtro Kodak Wratten 2E) (Dyer et al., 2013; 'UV Innovations: Ultraviolet Photography Standards', 2017). La ausencia de filtros o el empleo de filtros diferentes puede causar un cambio de color e influir en la intensidad de la luminiscencia.

La configuración de la cámara, el procesamiento de las imágenes y la calibración también influirán en los resultados. Uno de los mayores desafíos en UVL es determinar la mejor exposición para la documentación. Cambiar la configuración de la cámara afectará la exposición y el

will impact the exposure and resulting color and intensity of the resulting luminescence. White balance and other image processing steps, as with reflected techniques, greatly influences the results. Image processing related to different reference targets, workflows, and calibration steps will also impact the results. Geffert et al. (2018) presented the use of two targets and reported that they were unable to get the expected values (provided by the accompanying documentation for each target) with the same settings.

The interpretation of UVL results can present its own challenges. Rorimer (1931) stressed the need for laboratory experience in order to obtain valid conclusions. Tragni et al. stated that "...examination under UV radiation is subject to confusion in observations and to the subjectivity of the viewer. A good understanding of photographic materials and fluorescence phenomena is necessary, and conclusions should always be drawn by considering additional evidence about the object" (2005: 8). The interpretation of UVL results requires experience and expertise with the method and materials, and generally the technique does not provide conclusive evidence independently but requires the use of complementary techniques, especially for material identification.

Standardization and Targets

Reproducibility and comparability of results can be improved through the standardization of the method and the use of reference targets. Hickey-Friedman (2002) noted that early scientific publications stressed reproducibility and the use of standards; however, in 2002 these were no longer routine. As an example of an early scientific publication, Radley and Grant discussed the standardization and limitation of *fluorescence analysis*:

color y la intensidad resultantes de la luminiscencia. El balance de blancos y otros ajustes en el procesamiento de imágenes, tal y como sucede con las técnicas reflejadas, influyen en gran medida en los resultados. El procesamiento de imágenes relacionadas con diferentes objetivos de referencia, flujos de trabajo, así como los ajustes de calibración también influyen en los resultados. Geffert et al. (2018) presentaron el uso de dos objetivos e identificaron la imposibilidad de obtener los valores esperados (proporcionados por la documentación adjunta para cada objetivo) con la misma configuración.

La interpretación de los resultados UVL puede presentar sus propios desafíos. Rorimer (1931) destacó la necesidad de contar con experiencia previa en el laboratorio para obtener conclusiones válidas. Tragni et al. declararon que "*la exposición bajo radiación UV está sujeta a confusión en las observaciones y a la subjetividad del espectador. Es necesaria una buena comprensión de los materiales fotográficos y los fenómenos de fluorescencia, y las conclusiones siempre deben extraerse considerando evidencias adicionales en el objeto*" (2005: 8). La interpretación de los resultados de UVL requiere experiencia y conocimientos del método y los materiales, al tiempo que, por lo general, la técnica no proporciona evidencias concluyentes de forma independiente, sino que requiere el uso de técnicas complementarias, especialmente para la identificación de materiales.

Estandarización y objetivos

La reproducibilidad y la comparabilidad de los resultados se pueden mejorar mediante la estandarización del método y el uso de objetivos de referencia. Hickey-Friedman (2002) observó que todas las publicaciones científicas enfatizaban la reproducibilidad y el uso de estándares; sin embargo, en 2002 éstos ya no eran rutinarios. Como ejemplo, en una publicación científica anterior Radley y Grant analizaron la estandarización y la limitación del *análisis de fluorescencia*:

In the early days the results were so encouraging that it was hailed as a rapid, accurate and reproducible method, and for many purposes, indispensable to the analyst. Maturer consideration showed that the accuracy is limited, and the reproducibility is dependent on strict standardisation of working conditions...The conclusion to be drawn from such a survey is, that if applied with discretion and under standard conditions, fluorescence analysis is a most valuable aid to the scientific worker, especially in routine work or sorting tests, and may usually supplement, though seldom completely replace, ordinary testing or analytical methods (Radley & Grant, 1959).

Radley and Grant further noted that results can vary between users, which they attribute to “lack of precision in defining the technique” (Radley and Grant, 1959).

Shifting from the emphasized reproducibility and use of standards found in early scientific publications, many articles did not provide specific information about the UV radiation source and the wavelengths used to irradiate the object, an indication that standardized working conditions may have fallen from being routine. More recently there has been work towards standardization and the use of reference targets to improve reproducibility and comparability.

Inclusion of targets in the image field of view provides a reference that can act as technical metadata and also a visual reference for the viewer (McGlinchey Sexton et al., 2014; Warda et al., 2011). With a color reference and reflected, visible imaging, the colors provide known RGB values in the image and the colors in the object can be visually referenced to the color scale. While colors in visible light can be compared to a standard color scale, this is not as straightforward with luminescence

En los primeros días, los resultados fueron tan alentadores que se consideró un método rápido, preciso y reproducible, y para muchos propósitos, indispensable para el analista. La consideración más importante demostró que la precisión es limitada y que la reproducibilidad depende de la estricta normalización de las condiciones de trabajo... La conclusión a extraer de este estudio es que, si se aplica con discreción y en condiciones estándar, el análisis de fluorescencia es una valiosa ayuda para el científico, especialmente en trabajos rutinarios o pruebas de clasificación, y generalmente puede complementar, aunque rara vez reemplaza completamente, a otras pruebas ordinarias y métodos analíticos (Radley y Grant, 1959).

Radley y Grant además indicaron que los resultados pueden variar dependiendo de los usuarios, y lo atribuyen a “falta de precisión en la definición de la técnica” (Radley y Grant, 1959).

Desde este énfasis en la reproducibilidad y el uso de estándares de las primeras publicaciones, muchos artículos fueron dejando de proporcionar información específica acerca de la fuente de radiación UV y las longitudes de onda utilizadas para irradiar el objeto, lo que ya es una indicación de que el trabajo en condiciones estandarizadas había dejado de ser algo habitual. Más recientemente, se está trabajando en la estandarización y el uso de objetivos de referencia para mejorar la reproducibilidad y comparabilidad de los sistemas de registro y análisis de la imagen.

La inclusión de objetivos en el campo del registro de la imagen proporciona una referencia a modo de metadatos técnicos que también puede servir como referencia visual para el espectador (McGlinchey Sexton et al., 2014; Warda et al., 2011). Con una referencia de color y una imagen visible reflejada, los colores proporcionan valores RGB conocidos en la imagen y los colores del objeto pueden corresponderse visualmente con la escala de color. Si bien los colores en luz visible pueden compararse mediante una escala de color estándar, esto no es tan

imaging and a reference scale (Tragni et al., 2005). Tragni et al. indicated that without metering devices or color scales for luminescence imaging, the documentation of luminescent materials can provide inaccurate results in color and intensity.

Custom made targets have been created to increase reproducibility and comparability. These include using mat board coated in shellac as a gauge for setting exposure (Tragni et al., 2005) and references made from materials with known fluorescent colors like zinc white, true madder lake, and shellac combined with a forensic fluorescent ruler (Warda et al., 2011). These homemade targets attempt to provide a reference between images to increase comparability of the method, but the luminescence of the materials may not be consistent, the materials may change over time, and the range of intensities of the target may not align with the object and materials being documented.

In recent years, there have been a couple of initiatives working to address the challenges of the reproducibility and comparability of UVL documentation, with one initiative focusing on standardization (Dyer et al., 2013) and the other initiative focusing on the development of a UV target (McGlinchey Sexton et al., 2014; 'UV Innovations', 2017).

Multispectral Imaging in Reflectance and Photo-induced Luminescence Modes: A User Manual. In an effort to address the challenges of reproducibility and comparability of spectral data, Dyer et al. (2013) developed a user manual aimed to establish a set of *widely accessible methods and protocols* for multispectral imaging that includes UVL. The manual resulted from the *Cultural Heritage Advanced Research Infrastructures: Synergy for a Multidisciplinary Approach to conservation and restoration* (CHARISMA) project funded by the

sencillo cuando se trata de imágenes de luminiscencia y de una escala de referencia (Tragni et al., 2005). Tragni et al. indicaron que sin dispositivos de medición o escalas de color para análisis de luminiscencia, la documentación de materiales luminiscentes puede proporcionar resultados inexactos en color e intensidad.

Existen unas guías con objetivos personalizados para aumentar la reproducibilidad y comparabilidad. Estas incluyen el uso de tableros recubiertos, empleando goma laca como indicador de exposición (Tragni et al., 2005) así como muestras de referencia realizados con colores fluorescentes conocidos tales como el blanco de zinc, el rojo de granza y la goma laca, combinados con una guía fluorescente de fotografía forense (Warda et al., 2011). Estas guías caseras intentan proporcionar una referencia entre las imágenes para aumentar la comparabilidad del método, aunque la luminiscencia de los materiales puede no ser consistente, ya que los materiales pueden cambiar con el tiempo y el rango de intensidades puede no coincidir con el objeto y los materiales que están siendo documentados.

En los últimos años, ha habido un par de proyectos que abordan los desafíos de la reproducibilidad y comparabilidad en la documentación y registro por medio de UVL, uno de ellos centrado en la estandarización (Dyer et al., 2013), y otro enfocado al desarrollo de un objetivo UV (McGlinchey Sexton et al., 2014; 'UV Innovations', 2017).

Imágenes multiespectrales de reflectancia y modos de luminiscencia foto-inducida: Un manual del usuario. En un esfuerzo por abordar los desafíos de la reproducibilidad y comparabilidad de los datos espectrales, Dyer et al. (2013) desarrollaron un manual destinado a establecer un conjunto de *métodos y protocolos ampliamente accesibles* para imágenes multiespectrales que incluye UVL. El manual es uno de los resultados del proyecto *Infraestructuras de Investigación Avanzada en Patrimonio Cultural: Sinergia para un enfoque multidisciplinar a la conservación y restauración* (CHARISMA, de sus siglas en inglés), proyecto financiado por el 7º Programa Marco para Estructuras de Investigación de

European Union 7th Frame Work Program for Research Infrastructures. The CHARISMA project included twenty-two European institutions and aimed to “develop and promote best scientific practice for the interdisciplinary study of cultural heritage and to disseminate this knowledge” (Dyer et al., 2013: Foreword). The user guide was developed to optimize methodologies of image acquisition and processing for the documentation of art objects focusing on readily available equipment and user-friendly resources. The guide includes both theory about acquisition and post-processing and practical details for setup, equipment, and acquisition (*‘CHARISMA: Technical Imaging’*, 2017). “These tools enable the consistent application of the post-processing methods that have been developed and facilitate the comparison and interpretation of the resulting images, thus maximising the value of the information that can be obtained from such imaging methods” (Dyer et al., 2013: Foreword).

In order to increase reproducibility and comparability, the presented methodology produces device-independent images focusing on three aspects: (a) understanding experimental factors which informs (b) optimizing experimental procedures, and (c) developing freely available image calibration and correction protocols (Dyer et al., 2013, p. 9). Similar to the previous discussion of the factors that influence the color and intensity of luminescence, Dyer et al., (2013, pp. 23-34) identified four main effects impacting reproducibility and device dependence for luminescence imaging: spatial inhomogeneities of the radiation source; ambient stray radiation; camera response (luminescence calibration); and pigment binder effect. Addressing these factors, image calibration and correction protocols are presented based on images of a uniform reflective board,

la Unión Europea. En el proyecto CHARISMA participaron veintidós instituciones europeas y tuvo como objetivo “*desarrollar y promover las mejores prácticas científicas para el estudio interdisciplinar del patrimonio cultural y para la difusión de este conocimiento*” (Dyer et al., 2013: Foreword). La guía de usuario se desarrolló para optimizar las metodologías de adquisición y procesado de imágenes en la documentación de obras de arte y se centró en equipos fácilmente disponibles y recursos sencillos de usar. La guía incluye tanto la teoría acerca de la adquisición y post-procesado así como detalles prácticos para la instalación, equipamiento y adquisición (*‘CHARISMA: Technical Imaging’*, 2017). “*Estas herramientas permiten la aplicación coherente de los métodos de post- procesamiento desarrollados y facilitan la comparación e interpretación de las imágenes resultantes, maximizando así el valor de la información que se puede obtener de dichos métodos de imagen*” (Dyer et al., 2013: Foreword).

Con el fin de aumentar la reproducibilidad y comparabilidad, la metodología presentada produce imágenes independientes del dispositivo, centrándose en tres aspectos: (a) comprensión de los factores experimentales de información, (b) optimización de procedimientos experimentales, y (c) desarrollo de protocolos de corrección y calibración de imágenes de acceso libre (Dyer et al., 2013, p. 9). Al igual que en la discusión previa en torno a los factores que influyen en el color y la intensidad de la luminescencia, Dyer et al. (2013, p. 23-34) identificaron cuatro efectos principales que influyen en la reproducibilidad y en la dependencia del dispositivo para el registro de luminescencia: falta de homogeneidad espacial de la fuente de radiación; radiación ambiental libre; respuesta de la cámara (calibración de luminescencia); y efecto del aglutinante del pigmento. Si se toman en consideración estos factores, los protocolos de calibración y corrección de imágenes se presentan en función de las imágenes de una placa reflectante uniforme, guías de reflectancia difusa *Spectralon* y *X-rite ColorChecker*.

Una vez presentada la teoría de la adquisición y el post-procesado, Dyer et al. describieron la configuración

Spectralon diffuse reflectance targets, and an X-rite ColorChecker.

After presenting the acquisition and post-processing theory, Dyer et al. provided descriptions for experimental setup (equipment selection, setting up equipment, image capture) and image post-processing. The project included the development of freely available image calibration and correction protocols using VIPS and nip2 software and post-processing workspace for multispectral images, both reflected and photo-induced luminescence images. VIPS is an open source image processing software and nip2 is a graphical user-interface. The project developed a step-by-step workflow to accompany the *post-processing workspace* specifically created for reflected and photo-induced luminescence images that can be downloaded from the British Museum's CHARISMA project site ('CHARISMA: Technical Imaging', 2017).

Dyer et al. (2013) provided a great resource for the community that worked to address the issues of reproducibility and comparability of reflected and luminescence imaging for cultural heritage documentation. The manual included a strong emphasis on readily available equipment and open access software taking into consideration the required components of accessibility for non-technical users, a strong advantage to the document. While open access software can be advantageous for heritage users providing a low cost option when paired with the readily available equipment, open access software can also be unsustainable especially when long-term funding is not included for the maintenance after the project is completed (Geffert, Loike, Ruiz-Molina, Serotta and 2018). Even beyond the software, the support of initiatives like this, that initially are funded under larger projects, include the risk of losing support when the funding is over. The front cover of the manual included *version 1.0*, which indicates

experimental (selección de equipos, configuración de equipos, captura de imágenes) y el posprocesado de imágenes. El proyecto incluyó el desarrollo de protocolos de corrección y calibración de imágenes disponibles de forma gratuita utilizando el software VIPS y nip2 y el espacio de trabajo de posprocesado para imágenes multispectrales, tanto de imágenes de luminiscencia reflejadas como de foto-inducidas. VIPS es un software de procesamiento de imágenes de código abierto y nip2 es una interfaz gráfica de usuario. El proyecto desarrolló un flujo de trabajo paso a paso para acompañar a un *espacio de trabajo de posprocesado* creado específicamente para imágenes de luminiscencia reflejadas y fotoinducidas que se pueden descargar desde el sitio del proyecto CHARISMA del Museo Británico ('CHARISMA: Technical Imaging', 2017).

Dyer et al. (2013) pusieron así al servicio de la comunidad un recurso muy útil para abordar los problemas de reproducibilidad y comparabilidad de las imágenes reflejadas y de luminiscencia en la documentación del patrimonio cultural. El manual hacía especial énfasis en equipos fácilmente disponibles y software de acceso abierto, teniendo en cuenta los componentes accesibilidad necesarios para el uso por personas sin formación técnica, lo cual dotaba de más valor al documento. Mientras el software de acceso abierto puede ser ventajoso para las personas que trabajan en el ámbito del patrimonio ofreciéndoles una opción de bajo coste cuando se combina con el equipo disponible, el software de acceso abierto puede también presentarse insostenible, especialmente cuando no se incluye la financiación de su mantenimiento a largo plazo una vez que se ha terminado el proyecto (Geffert, Loike, Ruiz-Molina, Serotta y 2018). Incluso más allá del software, la utilidad de la iniciativa es limitada ya que, aunque inicialmente se financia a través de proyectos de gran envergadura, existe el riesgo de no poder acceder a ella una vez se ha terminado la financiación. Como ejemplo, la portada del manual de Dyer y Sotiropoulou se mostraba como *versión 1.0*, lo que indica que los autores tenían la intención de versiones adicionales para incluir actualizaciones y desarrollos. Incluso

that the authors had the intention of additional versions to include updates and developments. Even with good intentions, time and funding become an issue in maintaining and updating software and documents. For the document and software to continue to be a resource for the community, there is a need for additional funding and support in order to update and maintain both.

UV Innovations: Ultraviolet Photography Standards. Another recent effort to address the challenges of reproducibility and comparability of UVL documentation of cultural heritage materials was the development of the UV Innovations Target-UV (McGlinchey Sexton et al., 2014; 'UV Innovations', 2017). The motivations of developing the target include *repeatable and consistent* results acknowledging the importance of targets as technical metadata and a visual reference in an image in addition to the lack of available standards for UVL available for conservation documentation (McGlinchey Sexton et al., 2014). The standardization of the technique and use of a target would allow for "the meaningful comparison of images made by different users, in different places, over the course of time" ('UV Innovations', 2017).

The Target-UV is described as "a calibration reference to control color and intensity of UVA induced visible fluorescence" ('UV Innovations', 2017). Accompanying the Target-UV, is the UV-Gray, a gray card used to set the camera white balance for UVL imaging. The Target-UV includes two sides with a total of four intensity levels (low, medium, high, and ultra), and for each intensity level there are three grey patches and a red, green, and blue patch. The target is intended to be included in the field of view with the object being documented, and the patches are used to control color and intensity for imaging with UVA radiation, specifically sources with the major emission peaks around 360-370 nm.

con las mejores intenciones, el tiempo y la financiación se convierten en un problema para mantener y actualizar el software y los documentos. Para que estos continúen siendo un recurso para la comunidad, se necesita financiación y soporte adicional de cara a garantizar su actualización y mantenimiento.

Innovaciones UV: estándares de fotografía ultravioleta. Otra iniciativa reciente para abordar los desafíos de reproducibilidad y comparabilidad de la documentación UVL de los materiales presentes en el patrimonio cultural fue el desarrollo de la Tarjeta -UV de UV Innovations (McGlinchey Sexton et al., 2014; 'UV Innovations', 2017). El objetivo al desarrollar la tarjeta era presentar resultados *repetibles y consistentes* que reconocieran la importancia de las tarjetas como metadatos técnicos y como una referencia visual en una imagen, además de mostrar la falta de estándares disponibles para UVL en la documentación de los procesos de conservación (McGlinchey Sexton et al., 2014). La estandarización de la técnica y el uso de una guía permitiría "*la comparación significativa de imágenes realizadas por diferentes usuarios, en diferentes lugares, a lo largo del tiempo*" ('Innovaciones UV', 2017).

La guía Target-UV se presenta como "*una referencia de calibración para controlar el color y la intensidad de la fluorescencia visible inducida por UVA*" ('UV Innovations', 2017). Acompañando a Target-UV, se encuentra el UV-Gray, una tarjeta gris que se usa para ajustar el balance de blancos de la cámara para las imágenes UVL. Target-UV presenta dos lados con un total de cuatro niveles de intensidad (bajo, medio, alto y ultra), y para cada nivel de intensidad hay tres áreas grises, una roja, otra verde y otra azul. Se pretende que la guía se incluya en el campo de visión con el objetivo de documentar, mientras que las áreas de color se usan para controlar el color y la intensidad de las imágenes con radiación UVA en fuentes donde los principales picos de emisión estén alrededor de 360-370 nm.

McGlinchey Sexton et al. (2014) presented the development of the Target-UV including the major goals of the research and development. The goals included finding a stable UVL pigment for the target, managing intensity of the luminescence (inclusion of three intensity levels on the target), identifying and controlling variables (camera sensitivity and filtration, radiation sources, image processing, user perception), defining a *neutral grey*, executing round robin testing, and producing the targets. Permanence testing indicated that the materials used for the Target-UV are stable (McGlinchey et al., 2015). The round robin test indicated that there was a high degree of variability in UVL documentation protocols and workflows, the Target-UV target and workflow significantly reduced variability, and software was a significant variable. Workflows for the setup and capture that cover RAW settings, white balance, image evaluation and file management using Adobe Lightroom and Photoshop are available on the UV Innovations website ('UV Innovations', 2017). These workflows with the Target-UV attempt to control some of the variables to produce more consistent and comparable results.

The UV Innovations workflow for the Target-UV aligns with targets and workflows used for reflected, visible light photography that are currently being used routinely in conservation documentation. This provides a familiar workflow that can be more easily adapted and implements tools that are already being used. The workflows include step-by-step guides for setup and acquisition with screenshots to provide clear indications of tools and settings. In addition to the provided workflows, the website includes resources and references for equipment including a shortlist of suppliers and an FAQ page.

McGlinchey Sexton et al. (2014) presentaron el desarrollo de Target-UV, e incluyeron los principales objetivos de la investigación y su desarrollo. Los objetivos incluían: encontrar un pigmento UVL estable para la guía, controlar la intensidad de la luminiscencia (inclusión de tres niveles de intensidad en el objetivo), identificar y controlar las variables (sensibilidad y filtración de la cámara, fuentes de radiación, procesamiento de imágenes, percepción del usuario), definir un *gris neutro*, ejecutar pruebas de planificación Round-Robin y producir las guías. Las pruebas de permanencia indicaron que los materiales utilizados para Target-UV eran estables (McGlinchey et al., 2015). La prueba de Round-Robin indicó que había un alto grado de variabilidad en los protocolos de documentación de UVL y los flujos de trabajo, que la guía Target-UV y el proceso de trabajo reducían significativamente la variabilidad, y que el software era significativamente variable. Los procesos de trabajo para la configuración y captura de las configuraciones RAW, balance de blancos, evaluación de imagen y administración de archivos con Adobe Lightroom y Photoshop están disponibles en el sitio web de UV Innovations ('UV Innovations', 2017). Estos procesos de trabajo con Target-UV intentan controlar algunas de las variables para producir resultados más consistentes y comparables.

El proceso de trabajo de UV Innovations para Target-UV se alinea con los objetivos y los procesos de trabajo utilizados para la fotografía de luz visible reflejada, que actualmente se usa habitualmente en la documentación de tratamientos de conservación. Esto proporciona un proceso de trabajo familiar que se puede adaptar más fácilmente e implementa herramientas que ya se están utilizando. Los procesos de trabajo incluyen guías paso a paso para la configuración y adquisición con capturas de pantalla con el fin de proporcionar indicaciones claras acerca de las diferentes herramientas y de su configuración. Además de los procesos de trabajo proporcionados, el sitio web incluye recursos y referencias para equipos, así como una breve lista de proveedores y una página de preguntas frecuentes.

While the target and workflows are addressing the needs for improving reproducibility and comparability of UVL results, there are still some challenges. The Target-UV is priced at \$875¹, which is out of the reach of some conservation labs and institutions. The target does not work as well for low intensity images, which was also feedback received during the round robin test (McGlinchey Sexton et al., 2014).

Another challenge is that the Target-UV results may not match with visual perception or previous UVL results. Previously discussed in this section were the factors that impact reproducibility and comparability. Even with the use of this target and workflow, there may be a difference due to radiation sources, differences in human vision, and variation in camera position ('UV Innovations', 2017). The target has been calibrated with a UVA radiation source with a single peak at approximately 368 nm and will appear neutral with this radiation source; however, there is a range of UV sources with variation in peak emission and also the emission of blue light in the visible range. Since there is such a variation in UV sources, the target may not appear neutral with all UV sources. In addition to the source, there is also variation in the camera sensitivity, human perception, and processing software.

Discussion

UVL is one of many techniques used in museum imaging as a conservation documentation technique. Imaging has a long history of object documentation for access, education, research, and conservation within museums and heritage institutions. Since early in its existence, a range of photographic techniques has been used as

Si bien la guía y los procesos de trabajo abordan las necesidades para mejorar la reproducibilidad y comparabilidad de los resultados de UVL, todavía hay algunos desafíos. El Target-UV tiene un precio de \$875¹, que está fuera del alcance de algunos laboratorios e instituciones dedicadas a la conservación. Además, la guía no funciona tan bien para imágenes de baja intensidad, algo que ya se observó durante la prueba de Round-Robin (McGlinchey Sexton et al., 2014).

Otro reto es que los resultados de Target-UV pueden no coincidir con la percepción visual o con anteriores resultados de UVL. Ya se han mencionado los factores que afectan a la reproducibilidad y la comparabilidad. Incluso con el uso de esta guía y proceso de trabajo podría haber cierta diferencia debido a la fuente de radiación, diferencias en la visión humana y variaciones de posición de la cámara ('UV Innovations', 2017). La guía ha sido calibrada con una fuente de radiación UVA con un solo pico, a 368 nm aproximadamente, por lo que aparecerá neutra con esta fuente de radiación; sin embargo, existe un rango de fuentes UV con variación en la emisión máxima y también la emisión de luz azul en el rango visible. Dado que existe tal variación en las fuentes UV, la guía puede no aparecer neutra con todas las fuentes UV. Además de la fuente, también existe una variación en la sensibilidad de la cámara, la percepción humana y el software de procesado.

Discusión

La UVL es una de las muchas técnicas utilizadas en los museos como sistema de documentación en conservación. El registro de imágenes tiene una larga historia en la documentación de obras y en el acceso, formación, investigación y conservación dentro de los museos y las instituciones de patrimonio. Desde sus inicios, se han venido utilizado una serie de técnicas fotográficas

¹ Price in June 2018.

¹ Precio en junio de 2018.

non-destructive and portable tools to document cultural heritage objects. Museum imaging can be categorized into three main areas: collections photography, conservation documentation, and scientific imaging. These are defined by different techniques, workflows, and applications, yet they are interrelated and overlap. Collections photography includes 2D visible photography to provide records for exhibition and collection purposes. Conservation documentation includes 2D and broadband spectral imaging techniques to record the condition of an object, inform the treatment, and increase the understanding of an object. Scientific imaging includes optical measurement techniques for spectral and spatial measurement and material identification.

Defining these categories and presenting the structure acknowledges the contributions from many fields for the continued development of the techniques and technologies and builds a ground for understanding how these fields and categories connect and overlap to encourage development. UVL imaging is used as a conservation documentation technique, but understanding the relationship between conservation documentation and scientific imaging and investigating the best practices and standards of each category can inform how the technique is used and developed.

The examination and documentation of luminescence induced by UV radiation has become standard for conservation because it is rapid, affordable, and accessible. At its basics, the technique requires a UV source and a camera for photographic recording. Some of the components that make the technique more flexible and accessible also impact the accuracy and reliability. There is a balance between the accessibility of a technique and its accuracy. As mentioned by McGlinchey Sexton et al. (2014), the UVL protocols and workflows are highly variable and produce a

como herramientas no destructivas y portátiles para documentar los objetos del patrimonio cultural. El registro de imágenes en museos se puede clasificar en tres áreas principales: la fotografía de colecciones, la documentación de conservación y el registro de la imagen científica. Estas están definidas por diferentes técnicas, procesos de trabajo y aplicaciones, pero en todos los casos están interrelacionadas y se superponen entre sí. La fotografía de colecciones incluye fotografía en 2D visible para proporcionar registros con fines de exposición y colección. La documentación de conservación incluye técnicas de imágenes espectrales de banda ancha y 2D para registrar el estado de conservación de un objeto, ofrecer información sobre su tratamiento y aumentar la comprensión del propio objeto. El análisis o registro de la imagen científica incluye técnicas de medición óptica para la medición espectral y espacial y la identificación de materiales.

La definición de estas categorías y la presentación de su estructura reconoce la contribución de diferentes áreas en el continuo desarrollo de las técnicas y tecnologías, y crea una base para comprender cómo estas áreas y categorías se conectan y superponen para fomentar su desarrollo. El análisis de la imagen por UVL se utiliza como una técnica de documentación de conservación, pero es importante comprender la relación entre la documentación de conservación y el registro de la imagen científica. Investigar las mejores prácticas y estándares de cada categoría puede ayudar a entender cómo se utiliza y se desarrolla la técnica.

El examen y la documentación de la luminiscencia inducida por radiación UV se ha convertido en un importante estándar para la conservación, ya que es rápida de ejecutar, asequible y accesible. En sus aspectos básicos, la técnica requiere una fuente de luz UV y una cámara para el registro fotográfico. Algunos de los componentes que hacen que la técnica sea más flexible y accesible también afectan a la precisión y confiabilidad. Existe un equilibrio entre la accesibilidad de una técnica y su precisión. Tal y como apunta McGlinchey Sexton et al. (2014), los protocolos y procesos de trabajo de UVL son muy variables y

range of results. Steps to increase the reproducibility and comparability of the technique, a shift towards more scientific imaging, can increase the costs and complexity making the technique less affordable and accessible. The CHARISMA user manual can still be challenging to adapt as some of the steps to increase reproducibility and comparability make the technique more complex and a little less accessible. While the UV Innovations workflow builds on acquisition and processing tools similar to the AIC guidelines for conservation documentation (Warda et al., 2011), the cost of the Target-UV can be considered high and may be out of the reach of some conservation labs and institutions.

There is a need to understand the limitations of the technique and to acknowledge that it is one of the few tools that is available in many museums and conservation laboratories (Hickey-Friedman, 2002). Hickey-Friedman discussed weighing this balance of the limitations of the technique, its accessibility, and the need of standardization. In discussing how to move forward with the technique, the question was posed, *“Can conservators improve UV examination with reproducible and qualitative results through standard examination techniques?”* Hickey-Friedman discussed the technique as a valuable diagnostic tool providing immediate results and one of the *“few available, affordable techniques”*, but emphasized the importance to record reproducible results.

In response to Hickey-Friedman (2002), there has been a continued discussion about the standardization of the technique as seen by Tragni et al. (2005) and followed by the creation of the CHARISMA guidelines and the Target-UV. Within cultural heritage documentation, there is a movement towards imaging standards and best practices. Collections photographers are using the US-based Federal Agencies Digitization Guidelines Initiative (FADGI) (Rieger, 2016) and the European-based Metamorfoze (van

producen diferentes resultados. Los esfuerzos para aumentar la reproducibilidad y comparabilidad de la técnica, así como el cambio hacia una imagen más científica, pueden aumentar los costes y la complejidad, haciendo que la técnica sea menos asequible y accesible. El manual del usuario de CHARISMA puede ser difícil de adaptar, ya que algunos de los pasos para aumentar la reproducibilidad y la comparabilidad hacen que la técnica sea más compleja y un poco menos accesible. Mientras que el proceso de trabajo de UV Innovations se basa en herramientas de adquisición y procesamiento similares a las directrices de la AIC para la documentación de conservación (Warda et al., 2011), el coste de Target-UV puede considerarse alto y puede estar fuera del alcance de algunos laboratorios e instituciones de conservación.

Es necesario comprender las limitaciones de la técnica y reconocer que es una de las pocas herramientas disponibles en muchos museos y laboratorios de conservación (Hickey-Friedman, 2002). Hickey-Friedman planteó sopesar este equilibrio de las limitaciones de la técnica, su accesibilidad y la necesidad de estandarización. Al analizar cómo seguir adelante con la técnica, se planteó la pregunta: *“¿Pueden los conservadores mejorar el examen UV con resultados reproducibles y cualitativos a través de técnicas de examen estándar?”* Hickey-Friedman defendió la técnica como una herramienta de diagnóstico valiosa que proporciona resultados inmediatos y una de las *“pocas técnicas disponibles y asequibles”*, pero destacó la importancia de registrar posteriormente resultados reproducibles.

En respuesta a Hickey-Friedman (2002), la discusión acerca de la estandarización de la técnica ha sido constante tal y como apunta Tragni et al. (2005), seguida por la creación de las directrices CHARISMA y Target-UV. El área de la documentación del patrimonio cultural avanza hacia el establecimiento de estándares de registro de la imagen y de mejores prácticas. En este sentido, los fotógrafos de las colecciones están utilizando la US-based Federal Agencies Digitization Guidelines Initiative (FADGI) (Rieger, 2016) y la europea Metamorfoze (van Dormolen,

Dormolen, 2012), which come together with ISO 19264-1:2017 (BSI Standards Publication, 2017).

Conclusions

These rays cannot of course be used as a sort of magic to answer all kinds of questions, but they bring into view definite factors which are not to be observed in any other way and which, properly interpreted, can be used as evidence in arriving at conclusions (Rorimer, 1931, pp. 15–16).

UV-induced visible luminescence is a valuable and widely used examination and documentation technique for a variety of materials and objects to characterize and differentiate some materials, establish the condition of an object, and reveal past treatments. Some of the components that make the technique more flexible and accessible also impact the accuracy and reliability, and it is important to understand the limitations of the technique specifically looking at reproducibility and comparability. Recent efforts have worked to improve reproducibility and comparability focusing on standardization and the creation of a target. These recent efforts have moved UVL and conservation documentation towards more reproducible and comparable imaging, but there are still limitations. There is a balance of accessibility of the technique and the accuracy and reliability. Looking at the museum imaging categories and the relationship between conservation and scientific imaging we can better understand this dynamic. We do not have a perfect solution, but we are headed in the right direction by investigating and developing standardization and targets.

2012), que viene con la norma ISO 19264-1:2017 (BSI Standards Publication, 2017).

Conclusiones

Por supuesto, estos rayos no se pueden usar como una especie de magia para responder a todo tipo de preguntas, pero ponen de manifiesto factores definidos que no pueden observarse de ninguna otra manera y que, interpretados correctamente, pueden usarse como evidencia para llegar a conclusiones (Rorimer, 1931, pp. 15-16).

La luminiscencia visible inducida por UV es una técnica valiosa y ampliamente utilizada de examen y documentación para una variedad de materiales y objetos con el fin de: caracterizar y diferenciar algunos materiales, determinar el estado de conservación de los objetos así como para evidenciar tratamientos previos. Algunos de los componentes que hacen que la técnica sea más flexible y accesible también afectan la precisión y la fiabilidad, y es importante entender las limitaciones de la técnica, especialmente en lo referente a la reproducibilidad y la comparabilidad. Recientemente se ha estado trabajando en la mejora de estas dos cuestiones, centrándose en la estandarización y en la creación de unas guías. Estos esfuerzos recientes han hecho evolucionar a la UVL y a la documentación en conservación hacia imágenes más reproducibles y comparables, aunque aún existen limitaciones. Existe un equilibrio entre la accesibilidad de la técnica y la precisión y fiabilidad. Al observar las categorías de registro de imágenes en el museo y la relación entre la conservación y el análisis de la imagen científica, es posible entender mejor esta dinámica. No existe una solución perfecta, pero investigar en pro del desarrollo de una estandarización y de unas guías permite avanzar en la dirección correcta.

References | Bibliografía

- Alarcón, T. de, Hern, R. O. and Pearlstein, E. (2013). Case Studies in Basketry Repair: Two Abenaki Splint Baskets. *Journal of the American Institute for Conservation*, 51(2), pp. 123-143. <http://doi.org/10.1179/019713612804860374>
- Arslanoglu, J., Centeno, S., Digney-Peer, S. and Duvernois, I. (2013). 'Picasso in The Metropolitan Museum of Art': an investigation of materials and techniques. *Journal of the American Institute for Conservation*, 52(3), pp. 140-155. <http://doi.org/10.1179/1945233013Y.0000000007>
- Baldia, C. M. and Jakes, K. A. (2007). Photographic methods to detect colourants in archaeological textiles. *Journal of Archaeological Science*, 34(4), pp. 519-525. <http://doi.org/10.1016/j.jas.2006.06.010>
- BSI Standards Publication. (2017). *ISO 19264-1:2017 Photography—Archiving systems—Image quality analysis*. Geneva.
- Capua, R. (2014). The Obscure History of a Ubiquitous Pigment: Phosphorescent Lithopone and Its Appearance on Drawings by John La Farge. *Journal of the American Institute for Conservation*, 53(3), pp. 75-88. <http://doi.org/10.1179/1945233014Y.0000000022>
- CHARISMA: Technical Imaging. (2017). Retrieved 28 May 2018, from http://www.britishmuseum.org/research/research_projects/all_current_projects/charisma/technical_imaging.aspx
- Choi, S. (2007). Foxing on Paper : A Literature Review. *Journal of the American Institute for Conservation*, 46(2), pp. 137-152. <http://doi.org/10.1179/019713607806112378>
- Christens-Barry, W. A., Boydston, K., France, F. G., Knox, K. T., Easton, J. R. L. and Toth, M. B. (2009). Camera system for multispectral imaging of documents. In E. Bodegom & V. Nguyen (Eds.), *Proc of SPIE-IS&T Electronic Imaging: Sensors Cameras and Systems for Industrial/Scientific Applications X* (Vol. 7249, pp. 724908-724908–10). SPIE-IS&T. <http://doi.org/10.1117/12.815374>
- Cosentino, A. (2015). Practical notes on ultraviolet technical photography for art examination. *Conservar Patrimonio*, 21, pp. 53-62. <http://doi.org/10.14568/cp2015006>
- Daffner, L., Kushel, D. and Messinger, J. M. (1996). Investigation of a Surface Tarnish Found on 19th-Century Daguerreotypes. *Journal of the American Institute for Conservation*, 35(1), pp. 9-21. <http://doi.org/10.1179/019713696806124584>
- Daveri, A., Vagnini, M., Nucera, F., Azzarelli, M., Romani, A. and Clementi, C. (2016). Visible-induced luminescence imaging: A user-friendly method based on a system of interchangeable and tunable LED light sources. *Microchemical Journal*, 125, pp. 130-141. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.019>
- de la Rie, E. R. (1982). Fluorescence of paint and varnish layers (Part 1). *Studies in Conservation*, 27(1), pp. 1-7.
- Dyer, J. and Sotiropoulou, S. (2017). A technical step forward in the integration of visible induced luminescence imaging methods for the study of ancient polychromy. *Heritage Science*, 5(24), pp. 1–21. <http://doi.org/10.1186/s40494-017-0137-2>
- Dyer, J., Verri, G., and Cupitt, J. (2013). *Multispectral Imaging in Reflectance and Photo-induced Luminescence modes: A User Manual*. Retrieved from <https://www.britishmuseum.org/pdf/charisma-multispectral-imaging-manual-2013.pdf>
- Garland, K. M., Bernstein, J., and Rogers, J. (2015). Raising Meret-Ir-Es: Examining and Conserving an Egyptian Anthropoid Coffin From 380–250 Bce. *Journal of the American Institute for Conservation*, 54(2), pp. 102-113. <http://doi.org/10.1179/1945233015Y.0000000003>
- Geffert, S., Loike, A., Ruiz-Molina, M. and Serotta, A. (2018). A Workflow for Color and Tone Calibrated Multiband Imaging. *Presentation at the American Institute for Conservation 46th Annual Meeting: Material Matters*. Houston, TX.
- Grant, M. S. (2000). *The Use Of Ultraviolet Induced Visible-Fluorescence In The Examination Of Museum Objects , Part II*. National Park Service: Department of the Interior.

- Grifoni, E., Briganti, L., Marras, L., Orsini, S., Colombini, M. P., Legnaioli, S., ... Palleschi, V. (2015). The chemical-physical knowledge before the restoration: the case of "The Plague in Lucca", a masterpiece of Lorenzo Viani (1882–1936). *Heritage Science*, 3(1), p. 26. <http://doi.org/10.1186/s40494-015-0055-0>
- Hickey-Friedman, L. (2002). A review of ultra-violet light and examination techniques. *Objects Specialty Group Postprints (American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. Objects Specialty Group)*, 9, pp. 161–168.
- Jue, E., Eng, C. W. and Takahatake, N. (2016). The Examination and Conservation of a Chiaroscuro Woodcut: Antonio da Trento's Martyrdom of Two Saints, a Case Study. *Journal of the American Institute for Conservation*, 55(3), pp. 154-165. <http://doi.org/10.1080/01971360.2016.1186358>
- Kakoulli, I. and Fischer, C. (2015). *An Innovative Noninvasive and Nondestructive Multidisciplinary Approach for the Technical Study of the Byzantine Wall Paintings in the Enkleistra of St . Neophytos in Paphos , Cyprus*. Washington, DC. Retrieved from <http://www.doaks.org/research/byzantine/project-grant-reports/2008-2009/kakoulli-and-fischer>
- Kakoulli, I., Radpour, R., Lin, Y., Svoboda, M. and Fischer, C. (2017). Application of forensic photography for the detection and mapping of Egyptian blue and madder lake in Hellenistic polychrome terracottas based on their photophysical properties. *Dyes and Pigments*, 136, pp. 104-115. <http://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.030>
- Knox, K. T. and Easton, R. L. (2003). Recovery of Lost Writings on Historical Manuscripts with Ultraviolet Illumination. In *IS&T's 2003 PICS Conference*, pp. 301–306.
- Lomax, S. Q. and Fisher, S. L. (1990). An Investigation of the Removability of Naturally Aged Synthetic Picture Varnishes. *Journal of the American Institute for Conservation*, 29(2), pp. 181-191. <http://doi.org/10.1179/019713690806046037>
- Lyon, R. A. (1934). Ultra-violet Rays as Aids to Restorers. *Technical Studies in the Field of the Fine Arts*, 2, pp. 153-157.
- Mairinger, F. (2000). The ultraviolet and fluorescence study of paintings and manuscripts. In D. C. Creagh and D. A. Bradley (Eds.), *Radiation in Art and Archeometry*, pp. 56-75. New York: Elsevier.
- McGlinchey Sexton, J., Messier, P. and Chen, J. J. (2014). Development and Testing of a Fluorescence Standard for Documenting Ultraviolet Induced Visible Fluorescence. In *42nd Annual American Institute for Conservation Meeting*, pp. 1-42. San Francisco: American Institute for Conservation.
- McGlinchey Sexton, J. and Messier, P. (2015). *Permanence of the Target-UV™ and UV-Gray™*. Retrieved from http://docs.wixstatic.com/ugd/750e25_77a29ae0fb3a459b9fe83189272b9bf1.pdf
- Muir, K. and Khandekar, N. (2006). The Technical Examination of a Painting that Passed Through the Hands of Sienese Restorer and Forger Icilio Federico Joni. *Journal of the American Institute for Conservation*, 45(1), pp. 31-49. <http://doi.org/10.1179/019713606806082201>
- Neiro, M. (2003). Adhesive Replacement: Potential New Treatment for Stabilization of Archaeological Ceramics. *Journal of the American Institute for Conservation*, 42(2), pp. 237-244. <http://doi.org/10.1179/019713603806112822>
- Orlofsky, P. and Kaldany, M. (2014). Henri Matisse's Silkscreen on Linen Editions Océanie, Le Ciel, and La Mer, 1946-1949: Development of a Conservation Protocol. *Journal of the American Institute for Conservation*, 53(4), pp. 252-274. <http://doi.org/10.1179/1945233014Y.0000000028>
- Pearlstein, E., Hughs, M., Mazurek, J., McGraw, K., Pesme, C., Riedler, R., and Gleeson, M. (2015). Ultraviolet-induced visible fluorescence and chemical analysis as tools for examining feather work. *Journal of the American Institute for Conservation*, 54(3), pp. 149-167. <http://doi.org/10.1179/1945233015Y.0000000010>
- Radley, J. A. and Grant, J. (1933). *Fluorescence Analysis in Ultra-violet Light* (1st ed.). London: Chapman & Hall Ltd.
- Radley, J. A. and Grant, J. (1935). *Fluorescence Analysis in Ultra-violet Light* (2nd ed.). London: Chapman & Hall Ltd.
- Radley, J. A. and Grant, J. (1939). *Fluorescence Analysis in Ultra-violet Light* (3rd ed.). London: Chapman & Hall Ltd.
- Radley, J. A. and Grant, J. (1959). *Fluorescence Analysis in Ultra-violet Light*. (E. H. Tripp, Ed.) (4th ed.). London: Chapman & Hall Ltd.

- Rava, A., Radelet, T., Giovagnoli, A., Poli, T., and Piccirillo, A. (2013). Short Communication : The Painting Materials in a Work of The Futurist Artist Giacomo Balla Short Communication: The Painting Materials in a Work. *Journal of the American Institute for Conservation*, 52(4), pp. 227-235. <http://doi.org/10.1179/1945233013Y.0000000009>
- Ravines, P., Baum, K. G., Cox, N. A., Welch, S., and Helguera, M. (2014). Multimodality Imaging of Daguerreotypes and Development of a Registration Program for Image Evaluation. *Journal of the American Institute for Conservation*, 53(1), pp. 19-32. <https://doi.org/10.1179/1945233013Y.0000000014>
- Reilly, J. A. and Mortimer, M. (1998). The Care and Conservation of Glass Chandeliers. *Journal of the American Institute for Conservation*, 37(2), pp. 149-172. <http://doi.org/10.1179/019713698806082886>
- Riedler, R., Pesme, C., Druzik, J., Gleeson, M., and Pearlstein, E. (2014). A review of color-producing mechanisms in feathers and their influence on preventive conservation strategies. *Journal of the American Institute for Conservation*, 53(1), pp. 44-65. <https://doi.org/10.1179/1945233013Y.0000000020>
- Rieger, T. (Ed.). (2016). *Technical Guidelines for Digitizing Cultural Heritage Materials : Creation of Raster Image Files. Federal Agencies Digitization Guidelines Initiative*. Rochester. Retrieved from http://www.digitizationguidelines.gov/guidelines/FADGI_Still_Image-Tech_Guidelines_2010-08-24.pdf
- Rogge, C. E. and Lough, K. (2013). Fluorescence Fails : the Color of UVA-Induced Visible Fluorescence of Tintype Varnishes does not Discriminate between Varnish Materials. *Topics in Photographic Preservation*, 15, pp. 239-248. Retrieved from http://resources.conservation-us.org/pmgtopics/2013-volume-fifteen/36-T15_Rogge.pdf
- Rorimer, J. J. (1931). *Ultra-violet rays and their use in the examination of works of art. the Met Museum*. New York: The Metropolitan Museum of Art.
- Rorimer, J. J. (1934). Ultra-violet Rays and a Mino da Fiesole Problem. *Technical Studies in the Field of the Fine Arts*, 2, pp. 71-80.
- Russell, J., Rayner, J. and Bescoby, J. (2017). *Northern European Metalpoint Drawings: Technical Examination and Analysis*. (A. P. Ltd., Ed.). London: Archetype Publications Ltd.
- Scolf, D. A. and Schilling, M. (1991). The Pigments of the Canosa Vases: A Technical Note. *Journal of the American Institute for Conservation*, 30(1), pp. 35-40. <http://doi.org/10.1179/019713691806373259>
- Tanimoto, S. and Verri, G. (2009). A Note on the Examination of Silverpoint Drawings by Near-Infrared Reflectography. *Studies in Conservation*, 54, pp. 106-116.
- Tragni, C. B., Chen, J., and Kushel, D. (2005). *The Use of Ultraviolet-Induced Visible Fluorescence for Examination of Photographs. Capstone Research Project, Advanced Residency Program in Photograph Conservation, George Eastman House/Image Permanence Institute*. Rochester, NY. Retrieved from <https://www.eastman.org/advanced-residency-program-photograph-conservation-capstone-research-projects>
- UV Innovations: Ultraviolet Photography Standards. (2017). Retrieved 28 May 2018, from <http://www.uvinnovations.com/>
- van Dormolen, H. (2012). *Metamorfoze Preservation Imaging Guidelines*. The Hague. Retrieved from <https://www.metamorfoze.nl/publicatie/metamorfoze-preservation-imaging-guidelines-10>
- Verri, G., Comelli, D., Cather, S., Saunders, D., and Piqué, F. (2008). Post-capture data analysis as an aid to the interpretation of ultraviolet-induced fluorescence images. In *Computer Image Analysis in the Study of Art*, David G. Stork, Jim Coddington Eds.. Proc. of SPIE-IS&T Electronic Imaging, SPIE Vol. 6810. 2008 SPIE-IS&T 0277-786X/08/\$18. SPIE-IS&T/Vol. 6810 681002-1. <https://doi.org/10.1117/12.764463>
- Verri, G. (2009). The application of visible-induced luminescence imaging to the examination of museum objects. In *O3A: Optics for Arts, Architecture, and Archaeology II* (Vol. Proc SPIE). Munich: SPIE. <http://doi.org/10.1117/12.827331>
- Warda, J., Frey, F., Heller, D., Vitale, T., and Weaver, G. (2011). *The AIC Guide to Digital Photography and Conservation Documentation*. (J. Warda, Ed.) (2nd ed.). Washington, DC: American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.

BROAD-BAND, PHOTO-INDUCED, STEADY-STATE LUMINESCENCE IMAGING IN PRACTICE

IMÁGENES DE LUMINISCENCIA DE BANDA ANCHA, FOTO-INDUCIDAS Y ESTADO ESTABLE EN LA PRÁCTICA

Giovanni Verri
Art Institute of Chicago, United States of America.

Introduction

Photo-induced luminescence is a process in which an electron in a molecule absorbs radiation, resulting in its transition to a higher electronic energy state. As the electron in the excited molecule returns to a lower energy state, the emission of electromagnetic radiation at longer wavelengths occurs. Molecules showing this property are referred to as luminophores. The phenomenon of luminescence always includes an excitation wavelength(s) and an emission wavelength(s).

Phosphorescence is by definition a process that requires relatively long periods of time for the electron to return to a lower energy state, while fluorescence involves short periods of time; the term

Introducción

La luminiscencia fotoinducida es un proceso en el cual un electrón en una molécula absorbe radiación, lo que resulta en su transición a un estado de energía electrónica más alto. A medida que el electrón en la molécula excitada regresa a un estado de menor energía, se produce la emisión de radiación electromagnética en longitudes de onda más largas. Las moléculas que muestran esta propiedad se conocen como luminóforos. El fenómeno de la luminiscencia siempre incluye una longitud de onda de excitación y una longitud de onda de emisión.

La fosforescencia es, por definición, un proceso que requiere períodos de tiempo relativamente largos para que el electrón vuelva a un estado de menor energía,

luminescence therefore encompasses both phenomena. Historically, the term fluorescence has been prevalent, especially in the cultural heritage field. However, unless information on the lifetime is available, the distinction between fluorescence and phosphorescence is not possible for steady-state measurements. In general, as lifetimes are very short, photo-induced luminescence imaging with conventional radiation sources and recording devices is limited to recording steady-state processes, i.e. the average emission following excitation with a continuous radiation source. Time-resolved luminescence is possible and has proved useful in the study of cultural heritage (Comelli et al., 2017). However, it will not be considered in this study, which is only focusing on steady-state measurements.

In line with previously published material (Verri et al., 2008b), the present study uses the term luminescence, instead of the more commonly used term fluorescence (Lakowitz, 2006)¹.

Of all photo-induced luminescence processes, ultraviolet-induced luminescence (UVL) is the most commonly used type in the field of cultural heritage, as both inorganic and organic compounds can show distinct luminescence properties.

These properties are commonly exploited phenomena in the analysis of works of art of various types, mainly in order to:

mientras que la fluorescencia implica períodos de tiempo cortos; el término luminiscencia, por lo tanto, abarca ambos fenómenos. Históricamente, el término fluorescencia ha prevalecido, especialmente en el campo del patrimonio cultural. Sin embargo, a menos que se disponga de información sobre la vida útil, la distinción entre fluorescencia y fosforescencia no es posible para las mediciones en estado estable. En general, como los tiempos de vida son muy cortos, las imágenes de luminiscencia fotoinducida con fuentes de radiación convencionales y dispositivos de grabación se limitan a registrar procesos de estado estable, es decir, la emisión promedio después de la excitación con una fuente de radiación continua. La luminiscencia resuelta en el tiempo es posible y ha demostrado ser útil en el estudio del patrimonio cultural (Comelli et al., 2017). Sin embargo, no se considerará en este estudio, que solo se centra en las mediciones de estado estable.

En línea con el material publicado anteriormente (Verri et al., 2008b), el presente estudio utiliza el término luminiscencia, en lugar del término fluorescencia más comúnmente utilizado (Lakowitz, 2006)¹.

De todos los procesos de luminiscencia fotoinducida, la luminiscencia inducida por rayos ultravioleta (UVL) es el tipo más comúnmente utilizado en el campo del patrimonio cultural, ya que los compuestos orgánicos e inorgánicos pueden mostrar distintas propiedades de luminiscencia.

¹ In the case of luminescence, the excitation occurs at a molecular level, whereas in the case of X-ray fluorescence it occurs at an atomic level. The most common excitation wavelengths for photo-induced luminescence are in the UV and visible range, while the emission range is usually in the ultraviolet (370-400), visible (400-700) or near infrared (700-1000). These ranges are decided by the availability of the recording devices, which normally are sensitive between 350-1000 nm. Other commercially available detectors are sensitive up to 2500 nm; this range can be useful for the detection of some materials, such as manganese blue, which emits at about 1200 nm (Accorsi, et al., 2014).

¹ En el caso de la luminiscencia, la excitación se produce a nivel molecular, mientras que en el caso de la fluorescencia de rayos X se produce a nivel atómico. Las longitudes de onda de excitación más comunes para la luminiscencia fotoinducida están en el rango UV y visible, mientras que el rango de emisión suele ser en el ultravioleta (370-400), visible (400-700) o infrarrojo cercano (700-1000). Estos rangos están condicionados por la disponibilidad de los dispositivos de adquisición, que normalmente son sensibles entre 350-1000 nm. Otros detectores disponibles en el mercado son sensibles hasta 2500 nm; este rango puede resultar útil para la detección de algunos materiales, como el azul de manganeso, que emite aproximadamente a 1200 nm (Accorsi, et al., 2014).

- spatially characterise the distribution of luminescent organic and inorganic materials (binders, colourants, pigments, etc.);
- differentiate between materials with similar optical properties, but different chemical composition (retouching, presence of coatings, varnishes and of added materials, etc.); and
- characterise/assess the condition of artefacts (presence of salts, biodeterioration, etc.).

The conservation of many types of objects, such as easel painting, wall painting, ceramic and glass, textiles, wood, paper and stone benefits from luminescence analysis. Luminescence is studied and interpreted by means of: (a) examination; (b) imaging; and (c) spectroscopy². Usually, luminescence investigations are part of a structured sequence of investigations aimed at answering a research question. Following investigations on the physical, curatorial and conservation history of an object, visual observations, with or without the aid of magnification, form the first stage of attempting to understand the materials of which the object is made. Based on this information, imaging, including photo-induced luminescence imaging and others, such as infrared- or UV-reflected imaging, provides maps of the distribution of different phenomena. Based on the information gathered, imaging is normally followed by the identification of points of interest, which can be further studied with non-invasive investigative techniques, such as luminescence spectroscopy, reflectance Fourier-transform infrared or Raman spectroscopy, to name just a few available techniques. Once mapping and point analysis have been undertaken, sampling areas can be identified for invasive, non-destructive (e.g. Raman, dispersions,

Estas propiedades son fenómenos comúnmente explotados en el análisis de obras de arte de varios tipos, principalmente para:

- caracterizar espacialmente la distribución de materiales orgánicos e inorgánicos luminiscentes (aglutinantes, colorantes, pigmentos, etc.);
- diferenciar materiales con propiedades ópticas similares, pero diferente composición química (repintes, presencia de recubrimientos, barnices y materiales añadidos, etc.); y
- caracterizar/evaluar el estado de conservación de las obras (presencia de sales, biodeterioro, etc.).

La conservación de muchos tipos de objetos tales como la pintura de caballete, pintura mural, cerámica y vidrio, textiles, madera, papel y piedra se beneficia del análisis de luminiscencia. La luminiscencia se estudia e interpreta mediante: (a) examen; (b) imágenes; y (c) espectroscopia². Generalmente, las investigaciones de luminiscencia son parte de una secuencia estructurada de investigaciones dirigidas a responder una pregunta de investigación. Tras las investigaciones sobre la historia física, curatorial y de conservación de un objeto, las observaciones visuales, con o sin el objetivo de la ampliación, forman la primera etapa en el intento de comprender los materiales de los que está hecho el objeto. Basándose en esta información, las imágenes, incluidas las imágenes de luminiscencia inducidas por foto y otras, como las imágenes reflejadas por infrarrojos o UV, proporcionan mapas de la distribución de diferentes fenómenos. A partir de la información recopilada, el estudio por imagen suele ir seguido de la identificación de puntos de interés, que pueden estudiarse más a fondo con técnicas de investigación no invasivas, como la espectroscopia de luminiscencia, la infrarroja de transformada de Fourier o la espectroscopia Raman, por nombrar solo algunas técnicas

² Luminescence spectroscopy will not be discussed in this chapter.

² La espectroscopia de luminiscencia no se tratará en este capítulo.

cross sections, etc.) and destructive (e.g. gas chromatography-mass spectrometry, high performance-liquid chromatography, etc.) investigations. The whole process, which aims at maximising information and minimising damage for the object, is iterative and incremental in nature. Within this procedure, photo-induced luminescence imaging plays a key role, as it provides distribution maps of luminescent materials, which may not be otherwise visible with the naked eye. The visualisation of otherwise invisible materials may provide crucial insights into both the understanding of the making of objects and into their conservation.

Visual examination of luminescence. Although visual examination of the colour and intensity of luminescence is a fundamental step in a sequence of examinations, the usefulness of visual examination is limited to relatively high emission intensities in the visible region. Moreover, interpretation of luminescence by visual examination relies on the perception and experience of the examiner and is therefore subjective and difficult to reproduce. Emissions that are weak or that fall outside the visible range can, however, be recorded with the aid of relatively simple instrumentation, such as a camera. Nonetheless, it is important to note that visual examination does inform decisions to subsequently record specific luminescent behaviours by means of imaging.

Imaging of luminescence. For the purpose of this paper, photo-induced luminescence imaging refers to the acquisition of images with a commercially available RGB camera with a silicon-based sensor, sensitive to approximately 300–1000 nm. Commercial cameras are equipped with an internal filter that blocks both UV and IR radiation, to record only visible light. If the internal UV/IR-blocking filter is removed, the entire sensitivity (300–1000 nm) can be used. The exact definition of the range under investigation is made by using broad-band filters,

disponibles. Una vez que se ha realizado el mapeo y el análisis de puntos, las áreas de muestreo pueden identificarse como investigaciones invasivas, no destructivas (por ejemplo, Raman, dispersiones, secciones transversales, etc.) y destructivas (por ejemplo, cromatografía de gases-espectrometría de masas, cromatografía de líquidos de alto rendimiento, etc.). Todo el proceso, que apunta a maximizar la información y minimizar el daño para el objeto, es de naturaleza iterativa e incremental. En este procedimiento, la imagen de luminiscencia fotoinducida desempeña un papel clave, ya que proporciona mapas de distribución de materiales luminiscentes, que pueden no ser visibles de otra manera a simple vista. La visualización de materiales de otro modo invisibles puede proporcionar información crucial tanto para la comprensión de la fabricación de objetos como para su conservación.

Examen visual de la luminiscencia. Aunque el examen visual del color y la intensidad de la luminiscencia es un paso fundamental en una secuencia de exámenes, la utilidad del examen visual se limita a intensidades de emisión relativamente altas en la región visible. Además, la interpretación de la luminiscencia por examen visual se basa en la percepción y experiencia del examinador y, por lo tanto, es subjetiva y difícil de reproducir. Sin embargo, las emisiones que son débiles o que quedan fuera del rango visible se pueden registrar con la ayuda de instrumentos relativamente simples, como una cámara. No obstante, es importante tener en cuenta que el examen visual contribuye a decidir el posterior registro mediante imágenes de comportamientos luminiscentes específicos.

Imagen de luminiscencia. En este capítulo, el término imagen de luminiscencia fotoinducida hace referencia a la adquisición de imágenes con una cámara RGB comercial con un sensor basado en silicio, sensible a aproximadamente 300-1000 nm. Las cámaras comerciales están equipadas con un filtro interno que bloquea la radiación UV e IR, para registrar solo la luz visible. Si se retira el filtro interno de bloqueo de UV / IR, se puede usar toda la sensibilidad (300-1000 nm). La definición exacta del

normally placed in front of the lens and including the following ranges: 300–400 nm, R, G, B (these are already included in the camera) and 700–1000 nm, for a total of five bands.

Examples of the application of photo-induced luminescence imaging in the cultural heritage (CH) field are aplenty, and some examples are discussed in this volume: it can be used to map the distribution of a varnish on a painting, to investigate the use of fluorescent organic colorants or inorganic pigments, or can be used to track the delivery of a consolidant during a conservation intervention. This technique is ubiquitously used in the fields of technical examination and provides often-crucial guiding tools to design, inform and implement conservation interventions.

Fundamental guidelines for photo-induced luminescence imaging have been available for some time. For example, pioneers such as Williams and Williams, Aldrovandi and Casini played a pivotal and innovative role in the definition of the specific requirements necessary to optimize UV-induced luminescence imaging. Others, based on the work of the above, provide detailed overviews of how to capture UV and IR images in different modes (Dyer et al., 2013; Warda et al., 2011; Verri, 2007; Mairinger, 2004; Casini et al., 2002; Aldrovandi et al., 1996; Williams and Williams, 1993). Further technical details can be found in a myriad of publications, in which authors define their often-unique working methods. However, standardization is rather complex. This is largely because this type of imaging makes use of equipment, materials and methodologies developed for another purpose: visible-reflected-light photography. Visible-reflected-light photography differs from photo-induced luminescence imaging. While the latter effectively corresponds to *imaging emission of radiation from a material*, the former *images the reflection of a radiation source from a surface*.

rango que se está estudiando se realiza mediante el uso de filtros de banda ancha, que normalmente se colocan delante de la lente e incluyen los siguientes rangos: 300–400 nm, R, G, B (estos ya están incluidos en la cámara) y 700–1000 nm, para un total de cinco bandas.

Los ejemplos de la aplicación de imágenes de luminiscencia fotoinducida en el área del patrimonio cultural son abundantes, y algunos de ellos se analizan en este volumen: puede usarse para mapear la distribución de un barniz en una pintura, para investigar el uso de colorantes orgánicos fluorescentes o pigmentos inorgánicos, o puede usarse para monitorizar la distribución de un consolidante durante una intervención de conservación. Esta técnica se utiliza ampliamente en las áreas del examen técnico y proporciona herramientas de guía a menudo cruciales para diseñar, informar e implementar intervenciones de conservación.

Desde hace algún tiempo existen pautas fundamentales para la obtención de imágenes de luminiscencia fotoinducida. Por ejemplo, pioneros como Williams y Williams, Aldrovandi y Casini desempeñaron un papel fundamental e innovador en la definición de los requisitos específicos necesarios para optimizar las imágenes de luminiscencia inducida por UV. Otros, basados en el trabajo de los anteriores, proporcionan descripciones detalladas de cómo capturar imágenes UV e IR en diferentes modos (Dyer et al., 2013; Warda et al., 2011; Verri, 2007; Mairinger, 2004; Casini et al., 2002; Aldrovandi et al., 1996; Williams y Williams, 1993). Se puede encontrar más detalles técnicos en una gran variedad de publicaciones, en las que los autores definen sus métodos de trabajo, a menudo únicos. Sin embargo, la estandarización es bastante compleja. Esto se debe en gran parte a que este tipo de imagen utiliza equipos, materiales y metodologías desarrolladas para otro propósito: la fotografía con luz visible reflejada. La fotografía de luz reflejada visible difiere de la imagen de luminiscencia foto-inducida. Mientras que la última corresponde efectivamente a la emisión de imágenes de radiación de un material, la primera muestra la reflexión de una fuente de radiación de una superficie. Las cámaras no pueden distinguir entre

Cameras are not able to distinguish between *emitted* radiation (e.g. the emission from a light bulb or a luminescent molecule) and *reflected* radiation (e.g. the radiation bouncing off of a painting from a flash-tube or a tungsten lamp); in practice, commercially available cameras are specifically designed to capture reflected radiation. This complicates capturing emitted radiation, as will be described in this paper. An important impediment to standardization is the fact that in many cases authors neither provide a list of equipment and materials, nor a description of their methodology for image capture and processing. This is probably because UV-induced luminescence—together with other forms of imaging—is often considered as a non-analytical tool and ancillary to other forms of analysis. Effective capturing of emitted radiation needs to consider two important focal points: (a) the spectral distribution of the emission (colours, in the case of visible light) and its (b) absolute intensity.

Other fields of enquiry, e.g. astrophysics, nature and forensics, have recently explored the use of UV-induced luminescence, resulting in detailed publications investigating UV imaging (in reflectance and luminescence modes) from which the cultural heritage field can benefit (see for example (Prutchi, 2017) and (Davies, 2018)).

The main aims of this chapter are to provide:

1. A theoretical background for the capture of UV-induced luminescence images in relation to the equipment used.
2. Examples of commercially available equipment for capturing UV-induced luminescence images. The choice of the equipment focuses on relatively accessible and commonly used equipment, as found in conservation laboratories. The technical properties of the equipment will

la radiación emitida (por ejemplo, la emisión de una bombilla o una molécula luminiscente) y la radiación reflejada (por ejemplo, la radiación que rebota en una pintura de un tubo de flash o una lámpara de tungsteno); En la práctica, las cámaras disponibles comercialmente están diseñadas específicamente para capturar la radiación reflejada. Esto complica la captura de la radiación emitida, tal y como se describirá en este documento. Un impedimento importante para la estandarización es el hecho de que, en muchos casos, los autores no proporcionan una lista de equipos y materiales, ni una descripción de su metodología para la captura y procesamiento de imágenes. Probablemente esto se deba a que la luminiscencia inducida por UV, junto con otras formas de imagen, a menudo se considera una herramienta no analítica y auxiliar a otras formas de análisis. La captura efectiva de la radiación emitida debe considerar dos puntos focales importantes: (a) la distribución espectral de la emisión (colores, en el caso de la luz visible) y su (b) intensidad absoluta.

Otras áreas de investigación tales como la astrofísica, las ciencias de la naturaleza y las ciencias forenses, han explorado recientemente el uso de la luminiscencia inducida por UV, lo que ha dado como resultado publicaciones detalladas que investigan las imágenes UV (en modos de reflectancia y luminiscencia) de las cuales el campo del patrimonio cultural puede beneficiarse (ver por ejemplo (Prutchi, 2017) y (Davies, 2018)).

Los principales objetivos de este capítulo son proporcionar:

1. Antecedentes teóricos para la captura de imágenes de luminiscencia inducida por UV en relación con el equipo utilizado.
2. Ejemplos de equipos disponibles comercialmente para capturar imágenes de luminiscencia inducida por UV. La elección del equipo se centra en equipos relativamente accesibles y de uso común, como los que se encuentran en los laboratorios de conservación. Se abordarán las propiedades técnicas del

be investigated with the aim of providing a basis for the interpretation of the results, which can be strongly equipment-based.

3. A methodological framework for the interpretation of UV-induced luminescence imaging, based on the equipment and materials available.

equipo con el objetivo de proporcionar una base para la interpretación de los resultados, que pueden estar fuertemente basados en el equipo.

3. Un marco metodológico para la interpretación de imágenes de luminiscencia inducida por UV, basado en el equipo y los materiales disponibles.

A Three-way System

UV-induced luminescence imaging requires three main components, with relative sub-components, which can be described as follows (see Fig. 1).

The Radiation Source

A radiation source, also referred to as the excitation source (or more simply the excitation), which, when shone on an object, excites the emission of radiation by luminescent compounds in or on the object. The incoming radiation source –that is the

Un sistema de tres vías

Las imágenes de luminiscencia inducida por UV requieren tres componentes principales, con subcomponentes relativos, tal y como se describe a continuación (ver Fig. 1).

La fuente de radiación

Una fuente de radiación, también conocida como fuente de excitación (o simplemente, la excitación), al iluminarlo, excita la emisión de radiación por compuestos luminiscentes en o sobre el objeto. La fuente de radiación entrante, que es la fuente que irradia el objeto

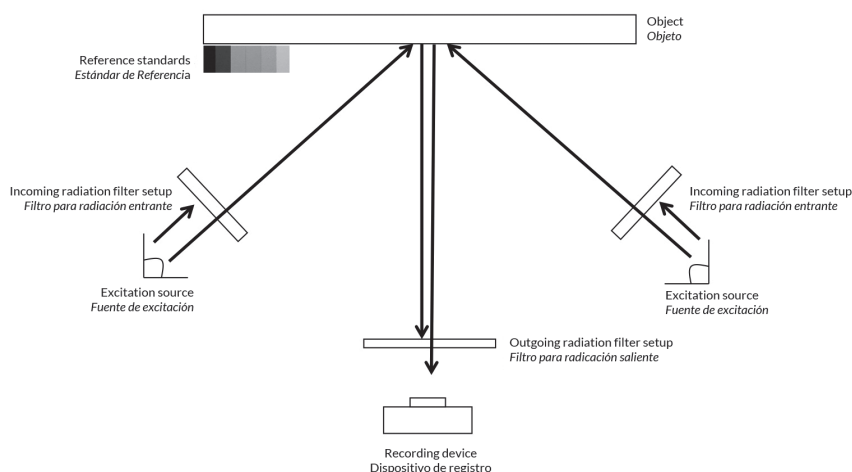


Figure 1 | Schematics of the experimental setup, in which the excitation sources are placed at 45 degrees with respect to the normal of the object and filtered to select the desired excitation range. Reference standard allow to determine the spectral properties of the incoming radiation. A camera records the luminescence from the object; the recorded range is selected by means of filters.

Figura 1 | Esquema de la instalación experimental, en la que las fuentes de radiación se sitúan a 45 grados respecto a la posición normal del objeto y se filtran para seleccionar el rango de excitación deseado. El estándar de referencia permite determinar las propiedades espectrales de la radiación recibida. Una cámara graba la luminiscencia del objeto; el rango grabado se selecciona por medio de filtros.

source irradiating the object under investigation—is generally equipped with an *excitation*, or *incoming*, *filter*, the purpose of which is to select the desired excitation radiation. A variety of sources are available. In this chapter, LEDs, fluorescent tubes (commonly known as Wood’s, black or blacklight blue (BLB) lamps) and xenon flashtubes emissions were tested in combination with different excitation filter setups. A thorough understanding of the properties of the radiation source is fundamental, as CH materials are normally highly heterogeneous and more than one luminophore might be present. This means that the same object may look different if excited at 303 nm or 365 nm, or with a broader or narrower band of excitation wavelengths, as in the case of a xenon flashtube. In addition, most UV sources also emit in the violet-blue range, which may mask the presence of weak emissions. Therefore, filters must be used to *clean* the emission, by transmitting UV radiation and blocking the unwanted violet-blue component.

The Object

Luminescence/reflectance reference standards, are placed close to the object under investigation. The purpose of these standards is to determine the spectral properties of incoming radiation and to aid in the interpretation of the spectral emission of the object. In particular, a *non-luminescent standard that reflects 99% of the incoming radiation* is an essential tool for verifying the amount of unwanted radiation. Under ideal capturing conditions –that is a fully blacked-out environment and an ideal radiation source emitting only UV radiation– this standard should appear black even during irradiation.

The Recording Device

UV-induced luminescence images are captured with a recording device, commonly a digital single lens reflex (DSLR) camera sensitive between c. 300-1000 nm. The outgoing radiation—that is the radiation emitted from the object towards the

estudiado, está generalmente equipada con un filtro de excitación, o entrante, cuyo objetivo es seleccionar la radiación de excitación deseada. Existe una variedad de fuentes. En este capítulo se probaron LEDs, tubos fluorescentes (comúnmente conocidos como lámparas de Wood, negro o azul claro (BLB)) y tubos de flash de xenón en combinación con diferentes configuraciones de filtros de excitación. Resulta fundamental comprender en profundidad las propiedades de la fuente de radiación, ya que los materiales del patrimonio cultural son muy heterogéneos normalmente y más de un luminóforo podría estar presente. Esto significa que el mismo objeto puede verse diferente si se excita a 303 nm o 365 nm, o con una banda más amplia o más estrecha de longitudes de onda de excitación, como en el caso de un tubo de xenón. Además, la mayoría de las fuentes UV también emiten en la gama azul violeta, lo que puede enmascarar la presencia de emisiones débiles. Por tanto, deben de usarse filtros para limpiar la emisión, transmitiendo radiación UV y bloqueando el componente violeta-azul no deseado.

El objeto

Las normas de referencia de luminiscencia/reflectancia se colocan cerca del objeto estudiado. El propósito de estos estándares es determinar las propiedades espectrales de la radiación entrante y ser de ayuda en la interpretación de la emisión espectral del objeto. En particular, un *estándar no luminescente que refleja el 99% de la radiación entrante* es una herramienta esencial para verificar la cantidad de radiación no deseada. En condiciones ideales de captura -un entorno completamente opaco y una fuente de radiación ideal que emite solo radiación UV-, este estándar debería aparecer en negro incluso durante la irradiación.

El dispositivo de grabación

Las imágenes de luminiscencia inducidas por rayos UV se capturan con un dispositivo de grabación, comúnmente una cámara réflex digital (DSLR) con sensibilidad de lente única entre c. 300-1000 nm. La radiación saliente, es decir, la radiación emitida desde el objeto hacia el dispositivo

recording device—is generally filtered by means of an *emission*, or *outgoing, filter setup*, the purpose of which is to only allow through the radiation of interest emitted by the object and to *ensure that the emission range is different from the excitation range*. The majority of applications in CH concern emissions in the visible range (400-700 nm), but some applications may extend to the IR range (700-1700 nm), as is the case for cadmium pigments (Thoury et al., 2011) and manganese blue (Accorsi et al., 2014).

Radiation Sources: *Parasitic* and Ambient Stray Radiation

For a proper use of UV-induced luminescence imaging, the difference between *parasitic* radiation and *ambient stray radiation* is important.

Parasitic Radiation

Nominally, excitation sources emit UV radiation lines, for example at 365 nm, as in the case of a fluorescent tube or a LED. However, emission lines are in fact bell-shaped emission curves, with tails at either end; thus, radiation is emitted of both higher and lower energies. Also, other *spurious* emission lines often exist at different wavelengths; this radiation is unwanted, as it will be discussed here. Henceforth unwanted radiation emitted by the excitation source is referred to as parasitic radiation, i.e. any radiation outside the nominal emission value of the excitation source. When parasitic radiation lies within the UV range (higher energy), it generally does not adversely impact the luminescence emission of the object, because such parasitic UV radiation is usually absorbed by the object and re-emitted as visible or infrared luminescence. It may nonetheless change the overall emission if more than one luminophore is present. However, parasitic radiation that lies within the limits of the luminescence emission range (lower energy) may create problems for

de registro, generalmente se filtra por medio de una *emisión, o configuración de filtro saliente*, cuyo propósito es permitir solo a través de la radiación de interés emitida por el objeto y *asegurar que el rango de emisión sea diferente del rango de excitación*. La mayoría de las aplicaciones en patrimonio cultural se refieren a emisiones en el rango visible (400-700 nm), pero algunas aplicaciones pueden extenderse hasta el rango IR (700-1700 nm), como es el caso de los pigmentos de cadmio (Thoury et al., 2011) y azul de manganeso (Accorsi et al., 2014).

Fuentes de radiación: radiación *parasitaria* y ambiental difusa

Para un uso adecuado de la imagen de luminiscencia inducida por UV, la diferencia entre la radiación *parasitaria* y la *radiación parasitaria del ambiente* es importante.

Radiación parasitaria

Nominalmente, las fuentes de excitación emiten líneas de radiación UV, por ejemplo a 365 nm, como en el caso de un tubo fluorescente o un LED. Sin embargo, las líneas de emisión son, de hecho, curvas de emisión en forma de campana, con colas en cada extremo; por lo tanto, la radiación se emite a partir de energías superiores e inferiores. Además, a menudo existen otras líneas de emisión espurias en diferentes longitudes de onda; esta radiación no es deseada, tal y como se explicará aquí. De aquí en adelante, la radiación no deseada emitida por la fuente de excitación se denomina radiación parasitaria, es decir, cualquier radiación fuera del valor de emisión nominal de la fuente de excitación. Cuando la radiación parasitaria se encuentra dentro del rango UV (energía más alta), generalmente no impacta de manera adversa la emisión de luminiscencia del objeto, ya que dicha radiación UV parasitaria generalmente es absorbida por el objeto y reemitida como luminiscencia visible o infrarroja. No obstante, si hay más de un luminóforo puede cambiar la emisión general. Sin embargo, la radiación parasitaria que se encuentra dentro de los límites del rango de emisión de luminiscencia (energía

the interpretation of UV-induced luminescence image. Radiation coming from the excitation source is reflected, absorbed and transmitted by the surface under examination. In particular, visible parasitic emissions in the violet-blue range may overpower weak luminescence emissions and therefore potentially mask the presence of materials of interest. In addition to parasitic radiation in the violet-blue region, parasitic infrared radiation may also be present. This component could also be problematic, if the UV induced fluorescence image is recorded with a camera which sensor was modified by removing its inbuilt UV/IR-blocking filter. When interpreting the results of UV-induced luminescence imaging, the difficulties lie in deciding what is object-reflected radiation and what is object-emitted radiation. It is therefore crucial to separate the excitation range from the emission range as much as possible, by using excitation filters in front of the excitation source and emission filters in front of the recording device. Unfortunately, we have to take into account that the transmission of filters is not ideal. While their transmission may be nominally zero in, for example the blue or red ranges, they may still transmit some radiation. Therefore, even in the best possible experimental conditions some parasitic radiation might be present. It is important that the user is aware of this phenomenon, which may be subtle and beyond the typical violet/bluish light visible with the naked eye, as detailed below for a number of excitation sources below. The amount of parasitic radiation can be measured on the non-luminescent 99% reflectance standard, which helps the researcher to establish the presence and amount of parasitic radiation. Other means of detecting parasitic radiation include direct measurements on the object by placing a UV-blocking filter in front of the radiation source.

Figure 2 shows the impact of parasitic violet/blue light on the results when measuring the luminescence of paint samples excited at 365 nm with

más baja) puede crear problemas para la interpretación de la imagen de luminiscencia inducida por UV. La radiación que proviene de la fuente de excitación es reflejada, absorbida y transmitida por la superficie bajo examen. En particular, las emisiones parasitarias visibles en el rango azul violeta pueden sobrepasar las emisiones de luminiscencia débiles y, por lo tanto, enmascarar la presencia de materiales de interés. Además de la radiación parasitaria en la región azul violeta, también puede haber radiación infrarroja parasitaria. Este componente también podría ser problemático, si la imagen de fluorescencia inducida por UV se registra con una cámara cuyo sensor se modificó mediante la eliminación de su filtro de bloqueo de UV / IR incorporado. Al interpretar los resultados de las imágenes de luminiscencia inducidas por UV, la dificultad estriba en determinar cuál es la radiación reflejada por el objeto y cuál la radiación emitida por el objeto. Por ello, es crucial separar el rango de excitación del rango de emisión tanto como sea posible, utilizando filtros de excitación delante de la fuente de excitación y filtros de emisión delante del dispositivo de grabación. Lamentablemente, hay que tener en cuenta que la transmisión de filtros no es lo ideal. Si bien su transmisión puede ser nominalmente cero en, por ejemplo, los rangos azul o rojo, todavía pueden transmitir algo de radiación. Por lo tanto, incluso en las mejores condiciones experimentales posibles podría estar presente alguna radiación parasitaria. Es importante que el usuario sea consciente de este fenómeno, que puede ser sutil y más allá de la luz violeta/azulada típica visible a simple vista, como se detalla a continuación para una serie de fuentes de excitación. La cantidad de radiación parasitaria se puede medir en el estándar de reflectancia del 99% no luminiscente, lo que ayuda al investigador a establecer la presencia y la cantidad de radiación parasitaria. Otros medios para detectar la radiación parasitaria incluyen mediciones directas en el objeto colocando un filtro bloqueador de UV delante de la fuente de radiación.

La figura 2 muestra el impacto de la luz violeta/azul parasitaria en los resultados cuando se mide la luminiscencia de muestras de pintura excitadas a 365 nm con

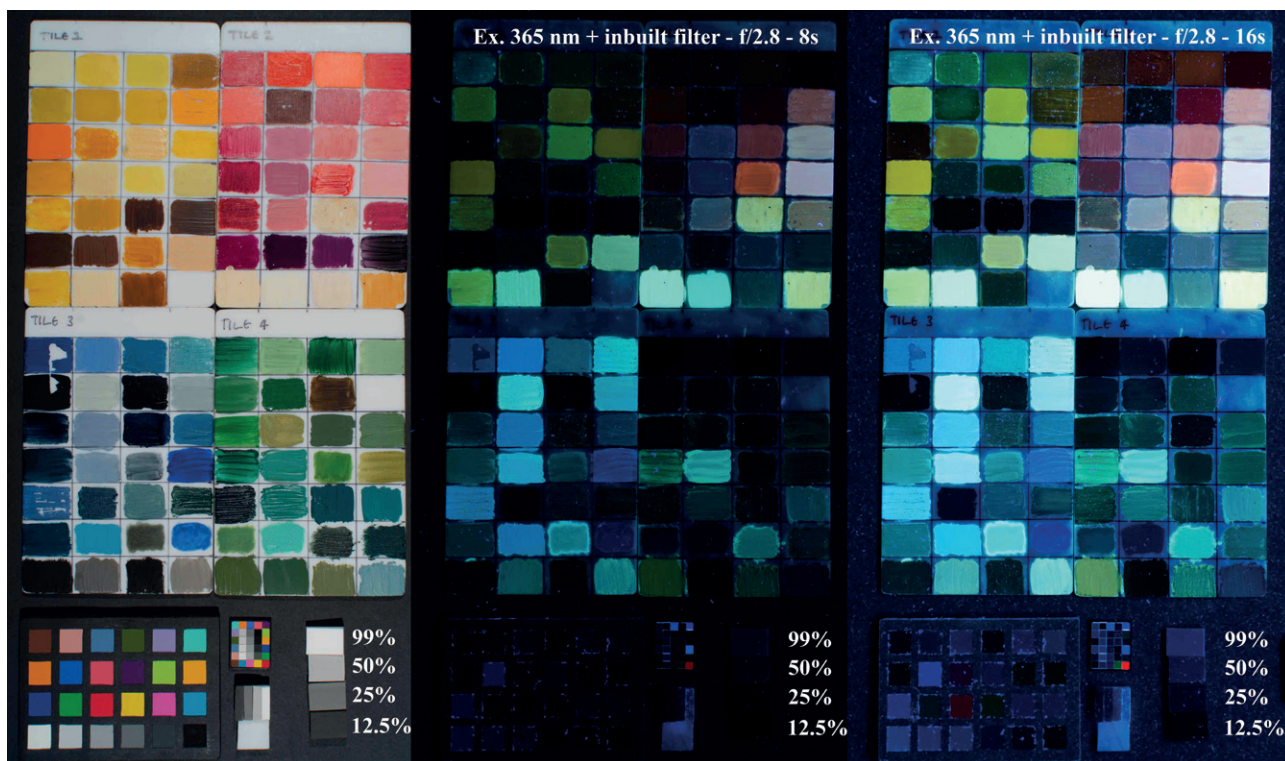


Figure 2 | The effect of parasitic radiation. (Left) Visible image of paint samples and 365nm-induced luminescence image with an 8 s integration time (middle), and 16 s integration time (right). A set of reference standards are added at the bottom of the image as a term of comparison: (left) Xrite ColorChecker, (middle-top) ISA ColorGauge target, (middle-bottom) a 5 year old set of Labsphere Spectralon reference standards, and (right) a new set of the same Spectralon target. As can be noted on the new 99% reflectance standard, the amount of blue parasitic radiation coming from the excitation source increases with the integration time. It becomes therefore more difficult to distinguish between weakly emitting species and reflected parasitic radiation. The 'used' set of Spectralon targets shows luminescence, likely due to repeated handling over its lifespan.

Figura 2 | El efecto de la radiación parasitaria. (Izq.) Imagen visible de muestras de pintura e imagen de luminiscencia inducida por 365 nm con un tiempo de integración de 8 s (centro) y 16 s (dcha.). En la parte inferior de la imagen se añade un conjunto de estándares de referencia como medio de comparación: (izq.) Xrite ColorChecker, (medio-arriba) ISA ColorGauge target, (medio-abajo) un conjunto de estándares de referencia de Labsphere Spectralon de 5 años de antigüedad, y (dcha.) un nuevo conjunto del mismo objetivo de Spectralon. Como se aprecia en el nuevo estándar de reflectancia del 99%, la cantidad de radiación parasitaria azul procedente de la fuente de excitación aumenta con el tiempo de integración. Por lo tanto, resulta más difícil distinguir entre las especies poco emisoras y la radiación parasitaria reflejada. El conjunto "usado" de objetivos de Spectralon muestran luminiscencia, probablemente debido a la manipulación repetida a lo largo de su vida útil.

a fluorescent tube. When imaged with a *short* exposure time (Nikon D7000, Nikon AF-S DX NIKKOR 35mm f/1.8G, f/2.8, 8 s), the amount of parasitic light is barely noticeable on the non-luminescent standard, which reflects 99% of the incoming

un tubo fluorescente. Cuando se toman imágenes con un tiempo de exposición corto (Nikon D7000, Nikon AF-S DX NIKKOR 35 mm f / 1.8G, f / 2.8, 8 s), la cantidad de luz parasitaria es apenas perceptible en el estándar no luminiscente, que refleja el 99% de la radiación entrante.

radiation. However, the blue component becomes clearly visible when the exposure time is increased to 16 s, while otherwise keeping the same experimental conditions. In this case, the interpretation of the investigation becomes more complex, as it is difficult to distinguish between weak blue emissions by the object and reflected blue light.

Ambient Stray Radiation

Ambient stray radiation can be separated into two components: (a) radiation from a source other than the excitation source; this radiation therefore comes from an external source, e.g. an open window or a safety light, and (b) luminescence emissions coming from materials surrounding the object under investigation, e.g. a piece of paper close to the imaging setup or a white shirt worn by the operator, or even the object itself. When the excitation excites luminescence in such objects, their emission may reach and be reflected by the object under investigation. The difference between these two types of ambient stray radiation is that the first is independent of the radiation source and the imaging setup (with the exception of internal luminescence from the imaging setup), while the second type is generated by the radiation source itself, but may vary depending on the experimental conditions.

To distinguish between the two types of radiation, it is possible to capture an image of the ambient stray radiation type (a) by switching off the excitation source. In the absence of ambient stray radiation type (a), both the parasitic component and the ambient stray radiation type (b) can be measured together on the non-luminescent 99% reflectance standard in terms of RGB values. Care must be taken when positioning the reference standard, as also radiation emitted by the object under investigation can be reflected onto it. To check if a considerable amount of luminescence from the object itself is directed towards the reference standard, the object

Sin embargo, el componente azul se vuelve claramente visible cuando el tiempo de exposición se incrementa a 16 s, mientras se mantienen las mismas condiciones experimentales. En este caso, la interpretación de la investigación se vuelve más compleja, ya que es difícil distinguir entre las emisiones azules débiles del objeto y la luz azul reflejada.

Radiación ambiental dispersa

La radiación ambiental dispersa se puede separar en dos componentes: (a) radiación de una fuente distinta a la fuente de excitación; esta radiación, por lo tanto, proviene de una fuente externa, por ejemplo una ventana abierta o una luz de seguridad, y (b) las emisiones de luminiscencia provenientes de materiales que rodean el objeto investigado, por ejemplo, una hoja de papel cerca de la configuración de imagen o una camisa blanca que lleva el operador, o incluso el propio objeto. Cuando la excitación excita la luminiscencia en dichos objetos, su emisión puede alcanzar y ser reflejada por el objeto bajo investigación. La diferencia entre estos dos tipos de radiación ambiental ambulante es que el primer tipo es independiente de la fuente de radiación y la configuración de imagen (con la excepción de la luminiscencia interna de la configuración de imagen), mientras que el segundo tipo es generado por la propia fuente de radiación, aunque puede variar dependiendo de las condiciones experimentales.

Para distinguir entre los dos tipos de radiación, es posible capturar una imagen del tipo de radiación dispersa ambiental (a) apagando la fuente de excitación. En ausencia de radiación atmosférica de tipo (a), tanto el componente parasitario como la radiación atmosférica de tipo (b) se pueden medir juntos en el estándar de reflectancia del 99% no luminescente en términos de valores RGB. Se debe tener cuidado al colocar el estándar de referencia, ya que también la radiación emitida por el objeto estudiado se puede reflejar en él. Para verificar si una cantidad considerable de luminiscencia del propio

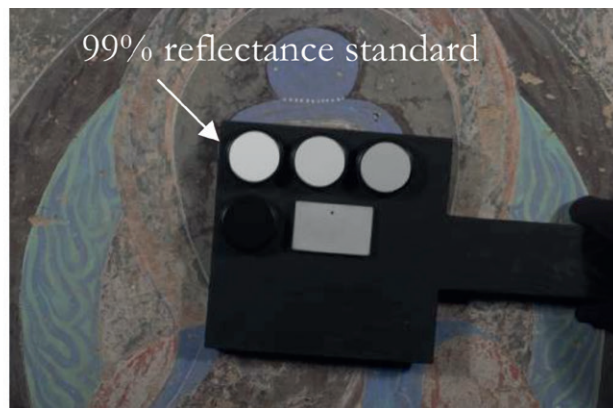


Figure 3 | The effect of ambient stray light in the visible range on a Northern Wei painting in cave 260, Mogao, Dunhuang, China: (top) visible-reflected image with and without the non-luminescent reflectance standard and (bottom) 365nm-induced luminescence image. In the absence of parasitic and ambient stray radiation, the reference standard should appear black. In this case, the measurement could only be undertaken during the day and it was not possible to fully obscure the entrance doors. As daylight was streaming through the opening, is cast a reddish light on the painting, making the differentiation between red luminescence and reflected red light a task fraught with difficulties. Photo captured by Giovanni Verri during a collaborative project between the Dunhuang Academy and the Courtauld Institute of Art.

Figura 3 | Efecto de la luz ambiental dispersa en el rango visible en una pintura de Northern Wei en la cueva 260, Mogao, Dunhuang, China: (arriba) imagen reflejada visible con y sin el estándar de reflectancia no luminiscente y (abajo) imagen de luminiscencia inducida por 365 nm. En ausencia de radiación parasitaria y ambiental dispersa, el estándar de referencia debe aparecer negro. En este caso, la medición sólo se pudo realizar durante el día ya que no fue posible oscurecer completamente las puertas de entrada. A medida que la luz del día pasaba a través de la abertura, se proyectaba una luz rojiza sobre la pintura, lo que dificultó la diferenciación entre la luminiscencia roja y la luz roja reflejada. Foto tomada por Giovanni Verri durante un proyecto de colaboración entre la Academia de Dunhuang y el Courtauld Institute of Art.

could be removed (if possible), or obscured, and the amount of ambient stray radiation measured on the standard under the same experimental conditions. Figure 3 shows the effects of ambient stray radiation

objeto se dirige hacia el estándar de referencia, el objeto podría eliminarse (si es posible) u oscurecerse, y se mediría la cantidad de radiación ambiental dispersa en el estándar bajo las mismas condiciones experimentales.



Figure 4 | Detail from The Annunciation (71.PB.21), by Tommaso del Mazza, The J Paul Getty Museum, Los Angeles; about 1390 - 1395. Tempera and gold leaf on panel (128.3 x 92.1 cm). The process of mathematically subtracting ambient stray radiation from a UV-induced luminescence image (Dyer et al., 2013, pp. 24-27; Verri, 2009, pp. 3-5; Verri, 2007, pp. 58-60).

Figura 4 | Detalle de La Anunciación (71.PB.21), de Tommaso del Mazza, Museo J Paul Getty, Los Ángeles; alrededor de 1390 - 1395. Témpera y pan de oro en panel (128,3 x 92,1 cm). El proceso de sustraer matemáticamente la radiación ambiental dispersa de una imagen de luminiscencia inducida por UV (Dyer et al., 2013, pp. 24-27; Verri, 2009, pp. 3-5; Verri, 2007, pp. 58- 60).

while measuring the luminescence of a wall painting in cave 260, Mogao, Dunhuang, China; the reddish light, coming from small openings in the door of the cave, can clearly be seen on the non-luminescent 99% reflectance standard (Verri et al., 2008b).

In principle, both parasitic and ambient stray radiation can be subtracted from the UV-induced luminescence image, by (a) measuring the RGB values on the 99% reflectance standard, by (b) multiplying such values, pixel by pixel, with the normalised visible-reflected image, and by (c) subtracting the resulting image from the UV-induced luminescence image (Fig. 4). For a full discussion on this topic and an open source software to perform these calculations, see (Dyer et al., 2013, pp. 24-27) and (Verri, 2007, pp. 58-60).

The Emission of Commercially Available Radiation Sources

For this study, the emission of a number of radiation sources (light-emitting diodes (LEDs) (Schubert, 2006), fluorescent tubes (William et al., 2007) and xenon flashtubes (Edgerton, 1970), equipped with commercially available filters (see Table 1 and Fig. 5 - Fig. 8 for details), was investigated and tested to illustrate the properties of unfiltered radiation sources and the effects of UV-pass filters. Spectral characterisation of the radiation sources and filters was undertaken using an Ocean Optics Jaz spectrometer, sensitive in the 200-1000 nm range.

As an *object*, a set of paint samples from the National Gallery, London, was used (see Table 2 for details).

A set of four Spectralon reflectance standards (99%, 50%, 25% and 12.5%), manufactured by Labsphere, was used to determine the amount of reflected parasitic and ambient stray radiation (see below for further

La Figura 3 muestra los efectos de la radiación ambiental dispersa al medir la luminiscencia de una pintura mural en la cueva 260, Mogao, Dunhuang, China; la luz rojiza, proveniente de pequeñas aberturas en la puerta de la cueva, puede verse claramente en el estándar de reflectancia del 99% no luminiscente (Verri et al., 2008b).

En principio, tanto la radiación parasitaria como la radiación ambiental dispersa se pueden sustraer de la imagen de luminiscencia inducida por UV, (a) midiendo los valores RGB en el estándar de reflectancia del 99%, (b) multiplicando dichos valores, píxel por píxel, con la imagen reflejada visible normalizada y (c) restando la imagen resultante de la imagen de luminiscencia inducida por UV (Fig. 4). Para una discusión completa sobre este tema y un software de código abierto para realizar estos cálculos, ver (Dyer et al., 2013, pp. 24-27) y (Verri, 2007, pp. 58-60).

La emisión de fuentes de radiación comercialmente disponibles

En este texto se presenta el estudio de la emisión de varias fuentes de radiación (diodos emisores de luz (LED) (Schubert, 2006), tubos fluorescentes (William et al., 2007) y tubos de xenón (Edgerton, 1970), equipados con los filtros disponibles (ver Tabla 1 y Figs. 5-8 para más detalles), así como las propiedades de las fuentes de radiación sin filtrar y los efectos de los filtros de paso UV. La caracterización espectral de las fuentes de radiación y los filtros se realizó utilizando un espectrómetro Ocean Optics Jaz, sensible en el rango de 200-1000 nm.

Como objeto, se utilizó un conjunto de muestras de pintura de la National Gallery de Londres (ver Tabla 2 para obtener más detalles).

Para determinar la cantidad de radiación parasitaria reflejada y radiación atmosférica reflejada se utilizó un conjunto de cuatro estándares de reflectancia Spectralon (99%, 50%, 25% y 12,5%), fabricado por Labsphere

Table 1 | Details of the experimental setups used in this study.

Excitation Source <i>Fuente de excitación</i>	Incoming filter setup <i>Configuración del filtro de entrada</i>	Outgoing filter setup <i>Configuración del filtro de salida</i>	Recording Device <i>Dispositivo de registro</i>
LED 365 nm	(Schott UG1+BG38) (Schott UG11+BG38) (Schott DUG11) (Schott DUG11+BG38)	Visible: IDAS/ UIBAR+Schott KV418	Nikon D7000
Fluorescent tube 254 nm with inbuilt visible-blocking filter Tubo fluorescente de 254 nm con filtro de bloqueo visible incorporado	(Schott UG11)	Visible: IDAS/ UIBAR+Schott KV418	Nikon D7000
Fluorescent tube 302 nm with inbuilt visible-blocking filter Tubo fluorescente de 302 nm con filtro de bloqueo visible incorporado	(Schott UG11)	Visible: IDAS/ UIBAR+Schott KV418	Nikon D7000
Fluorescent tube 365 nm with inbuilt visible-blocking filter Tubo fluorescente de 365 nm con filtro de bloqueo visible incorporado	(Schott UG11)	Visible: IDAS/ UIBAR+Schott KV418	Nikon D7000
Xenon flashtube Tubo de flash de xenon	(Schott UG1+BG38) (Schott UG11+BG38) (Schott DUG11) (Schott DUG11+BG38)	Visible: IDAS/ UIBAR+Schott KV418 IR: RG715 IR: RG830	Nikon D7000

Tabla 1 | Detalle de las configuraciones experimentales utilizadas en este estudio.

details). Spectralon standards are Lambertian reflectors that do not show luminescence properties when irradiated in the UV, visible or IR ranges. As mentioned above, the 99% reference standard is used to assess the amount of parasitic and stray radiation; the other three are just part of the set (but can be used for other purposes, e.g. UV false colour imaging (Aldrovandi et al., 2005)).

In addition, an X-rite ColorCheker, an ISA Colorgauge target (both used for calibrating visible and infrared images (Warda et al., 2011)) and a 5-year

(consulte a continuación para obtener más detalles). Los estándares de Spectralon son reflectores de Lambert que no muestran propiedades de luminiscencia cuando se irradian en los rangos UV, visible o IR. Como se mencionó anteriormente, el estándar de referencia del 99% se utiliza para evaluar la cantidad de radiación parasitaria y dispersa; los otros tres son solo parte del conjunto (pero se pueden usar para otros fines, por ejemplo, imágenes de falso color UV (Aldrovandi et al., 2005)).

Además, para su comparación, se agregó un ColorCheker X-rite, un objetivo ISA Colorgauge

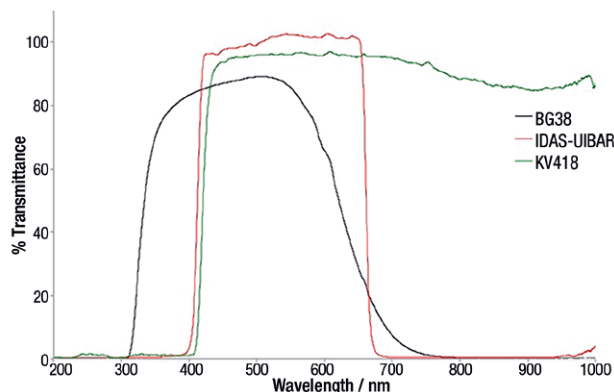


Figure 5 | Transmittance curves of the filters operating in the visible range. The IDAS-UIBAR (red line) filter is limited to the visible range, while the Schott BG38 also transmits UV radiation. When coupled with the Schott KV418, the IDAS-UIBAR filter reduces the overlap between the excitation source and the range recorded by the camera.

Figura 5 | Curvas de transmitancia de los filtros que funcionan en el rango visible. El filtro IDAS-UIBAR (línea roja) se limita al rango visible, mientras que el Schott BG38 transmite la radiación UV. Cuando se combina con el Schott KV418, el filtro IDAS-UIBAR reduce el solapamiento entre la fuente de excitación y el rango grabado por la cámara.

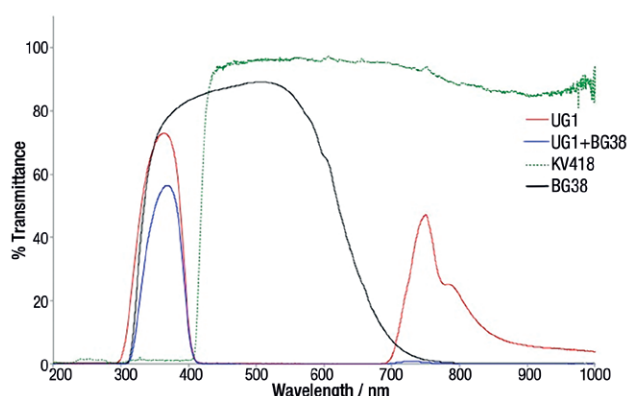


Figure 6 | Transmittance spectra of a Schott UG1 filter, to be used in front of a UV radiation source. When used alone (red line), this filter transmits a high amount of IR radiation. When coupled (blue line) with the bandpass filter Schott BG38, the IR component is greatly reduced, but not completely removed. Also, note that the coupling of the filter reduced the overall transmittance in the UV range. The Schott KV418, to be used in front of the camera, is shown here to illustrate the overlap between the excitation radiation and the range recorded by the camera. In this case, there is a small overlap around 400 nm.

Figura 6 | Espectros de transmitancia de un filtro Schott UG1, para ser utilizado delante de una fuente de radiación UV. Cuando se utiliza solo (línea roja), el filtro transmite una gran cantidad de radiación IR. Cuando se acopla (línea azul) con el filtro pasabanda Schott BG38 (línea negra), el componente IR se reduce considerablemente, pero no se elimina por completo. Además, cabe observar que el acoplamiento del filtro reduce la transmitancia total en el rango de los rayos UV. El Schott KV418, que se utilizará delante de la cámara, se muestra para ilustrar la superposición entre la radiación de excitación y el rango registrado por la cámara. En este caso, hay una pequeña superposición de alrededor de 400 nm.

old Spectralon set, identical to the one described above, were added for comparison³.

To capture the images, a Nikon D7000, modified by Advanced Camera Systems, was used. The modification consisted of the removal of the inbuilt UV/IR blocking filter and its replacement with a quartz filter. Quartz is transparent to UV, visible and IR radiation.

(ambos utilizados para calibrar imágenes visibles e infrarrojas (Warda et al., 2011)) y un conjunto Spectralon de 5 años, idéntico al descrito anteriormente³.

Para capturar las imágenes, se utilizó una Nikon D7000, modificada por Advanced Camera Systems. La modificación consistió en la eliminación del filtro de

³ The 5-year old set of Spectralon reference standards was added to show that use and handling may cause reference standards to exhibit luminescence properties. The causes of this behaviour, likely connected to handling, rather than chemical changes, should be investigated.

³ Se agregó el conjunto de estándares de referencia Spectralon de 5 años para mostrar que el uso y la manipulación pueden hacer que los estándares de referencia muestren propiedades de luminiscencia. Se deben de investigar las causas de este comportamiento, probablemente más relacionado con la manipulación que con cambios químicos.

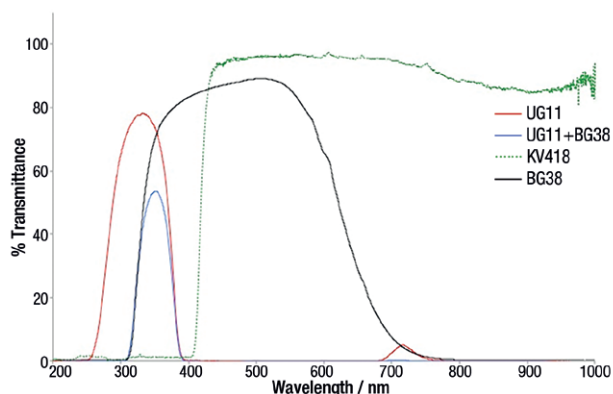


Figure 7 | Transmittance spectra of a Schott UG11 filter, to be used in front of a UV radiation source. When used alone (red line), this filter transmits a small amount of IR radiation. When coupled (blue line) with the bandpass filter Schott BG38 (black line), the IR component is greatly reduced. Also, note that the coupling of the filter reduced the overall transmittance in the UV range. The Schott KV418, to be used in front of the camera, is shown here to illustrate the overlap between the excitation radiation and the range recorded by the camera. In this case, the two ranges are well separated.

Figura 7 | Espectros de transmitancia de un filtro Schott UG11, para ser utilizado delante de una fuente de radiación UV. Cuando se usa solo (línea roja), este filtro transmite una pequeña cantidad de radiación IR. Cuando se acopla (línea azul) con el filtro pasabanda Schott BG38 (línea negra), el contenido de IR se reduce considerablemente. Además, tener en cuenta que el acoplamiento del filtro reduce la transmitancia general en el rango UV. El Schott KV418, que se usa delante de la cámara, se muestra para ilustrar la superposición entre la radiación de excitación y el rango registrado por la cámara. En este caso, los dos rangos están bien separados.

The selection of the range under investigation is done by means of the emission filter setup positioned in front of the lens. The camera is equipped with a Nikon AF-S DX NIKKOR 35mm f/1.8G lens. See Table 1 for details on the filter setups used in this study, which are limited to the 400-700 nm and 700-1000 nm. For alternative options see (Verri and Saunders, 2014, p. 85).

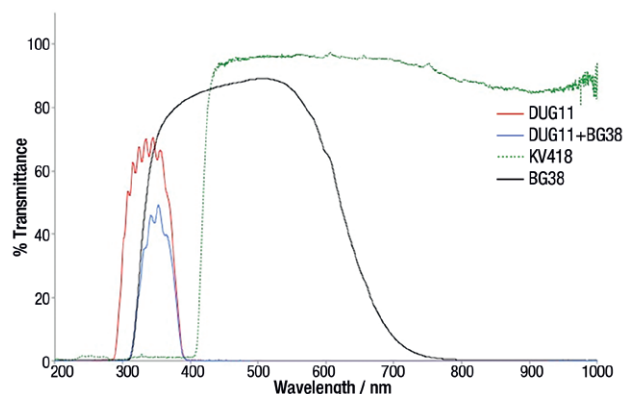


Figure 8 | Transmittance spectra of a Schott DUG11 filter, to be used in front of a UV radiation source. When used alone (red line), this filter does not appear to transmit IR radiation, when observed in this scale. However, for long exposures, a small IR component can become visible (see below and Schott, 2015). To further reduce this component, the filter can be coupled (blue line) with the bandpass filter Schott BG38 (black line). As in previous cases, the coupling of the filter reduced the overall transmittance in the UV range. The Schott KV418, to be used in front of the camera, is shown here to illustrate the overlap between the excitation radiation and the range recorded by the camera. As in the previous case, the two ranges are well separated.

Figura 8 | Espectros de transmitancia de un filtro Schott DUG11, para ser utilizado delante de una fuente de radiación UV. Cuando se usa solo (línea roja), este filtro no parece transmitir radiación IR, cuando se observa en esta escala. Sin embargo, para exposiciones prolongadas, una pequeña cantidad de radiación IR puede hacerse visible (ver más abajo y Schott 2015). Para reducir aún más este tipo de radiación (IR), el filtro se puede acoplar (línea azul) con el filtro de pasabanda Schott BG38 (línea negra). Como en casos anteriores, el acoplamiento del filtro redujo la transmitancia general en el rango UV. El Schott KV418, que se utilizará delante de la cámara, se muestra aquí para ilustrar la superposición entre la radiación de excitación y el rango registrado por la cámara. Como en el caso anterior, los dos rangos están bien separados.

bloqueo UV / IR incorporado y su reemplazo por un filtro de cuarzo. El cuarzo es transparente a la radiación UV, visible e IR. La selección del rango objeto de estudio se realiza a través de la configuración del filtro de emisión ubicado frente a la lente. La cámara está equipada con un objetivo Nikon AF-S DX NIKKOR 35 mm f / 1.8G. La Tabla 1 presenta los detalles de las configuraciones del filtro utilizadas en este estudio, que se limitan a los

LEDs. LEDs are semiconductors that emit radiation when a current is applied to their leads. There is a variety of UV LEDs on the market and information on their properties is normally limited to the spectral emission distribution ($\text{W/m}^2/\text{nm}$), the emission peak wavelength (nm) with full width at half maximum (FWHM), with often confusing information on the radiant flux (W), irradiance (W/m^2) at 38 cm (15") and angle of beam spread or beam size diameter (m). The LED market is currently booming, and a variety of commercial options are available, with emission peak wavelengths of, for example, 278, 285, 360, 365, 370, 380, 390, 395 and 400 nm, with the last three typically in the visible range. It should be noted at this stage that a risk assessment regarding the possible effect of UV radiation on the object should always be undertaken and that appropriate protective gear should be worn (see below for further details), especially for shorter wavelengths.

Another important parameter to consider when purchasing a UV LED lamp, is the amount of parasitic visible radiation emitted by the LED itself. In this study, the emission was tested of a commercial X-35 LED Lamp by uvgear.co.uk (listed as 5 W power at peak frequency of 365 nm and equivalent to 45 Watt incandescent lamp with c. 6000 mW/cm^2 at 40 cm irradiation distance). Figure 9 and Fig. 10 show the emission spectrum unfiltered and filtered with commercially available visible-blocking filters and at different integration times (i.e. exposure times, in this case 0.001 s, 0.2 s and 2 s)⁴. The emission by this commonly available LED peaks at 365 nm, as in conventional mercury-based fluorescent UV Wood's lamps (see also below), shows a tail in the visible range, but no emission in the IR. For longer integration times (0.2 and 2s), typically used for UV-induced luminescence imaging, the

400-700 nm y 700-1000 nm. Para opciones alternativas ver (Verri y Saunders, 2014, p. 85).

LEDs. Los LED son semiconductores que emiten radiación cuando se aplica una corriente a sus cables. Existe una variedad de LED UV en el mercado y la información sobre sus propiedades normalmente se limita a la distribución de emisión espectral ($\text{W/m}^2 / \text{nm}$), la longitud de onda de pico de emisión (nm) con ancho completo a la mitad máxima (FWHM), con frecuencia información confusa sobre el flujo radiante (W), la irradiancia (W/m^2) a 38 cm (15 ") y el ángulo de dispersión del haz o el diámetro del tamaño del haz (m). El mercado de LED actualmente está en auge, y hay una variedad de opciones comerciales disponibles, con longitudes de onda de emisión máximas de, por ejemplo, 278, 285, 360, 365, 370, 380, 390, 395 y 400 nm, con los últimos tres normalmente en el rango visible. En esta etapa, se debe tener en cuenta que siempre se debe realizar una evaluación de riesgos con respecto al posible efecto de la radiación UV en el objeto y que se debe usar el equipo de protección adecuado (ver más detalles a continuación), especialmente para longitudes de onda más cortas.

Otro parámetro importante a considerar cuando se compra una lámpara UV LED es la cantidad de radiación visible parasitaria emitida por el propio LED. En este estudio se comprobó la emisión de una lámpara LED X-35 comercializada por uvgear.co.uk (clasificada como 5 W de potencia a una frecuencia máxima de 365 nm y equivalente a una lámpara incandescente de 45 vatios con aprox. 6000 mW/cm^2 a una distancia de irradiación de 40 cm). La Figura 9 y 10 muestran el espectro de emisión sin filtrar y filtrado con filtros de bloqueo visible disponibles comercialmente y en diferentes tiempos de integración (es decir, tiempos de exposición, en este caso, 0,001 s, 0,2 s y 2 s)⁴. La emisión de estos picos de LED comúnmente disponibles a 365 nm, como en las lámparas fluorescentes UV Wood

⁴ The integration time is the time during which the emission by the source is measured. In all graphs, noise appears as very sharp lines for long integration time (above 1s).

⁴ El tiempo de integración es el tiempo durante el cual se mide la emisión de la fuente. En todos los gráficos, el ruido aparece como líneas muy nítidas para un tiempo de integración prolongado (por encima de 1 s).

visible component extends all the way to the red range. The visible parasitic component can be reduced, but not eliminated, by placing a visible-blocking filter in front of the lamp. In this instance, the UG1 filter provides a good reduction of the parasitic component, with the UG11 and DUG11 providing the best option with similar results. Figure 11 shows the UV-induced luminescence images captured with the 365 nm LED lamp equipped with visible-blocking filters, as in figures 9 and 10. The amount of parasitic stray radiation can be seen on the white reference standard, which reflects 99% of the incoming radiation and does not have any luminescence properties. As already observed in Fig. 10, the unfiltered lamp emits a considerable amount of blue radiation, which is successfully reduced when a visible-blocking filter is used as an excitation filter.

Fluorescent tubes. Up until the recent advent of LEDs, fluorescent tubes were the most commonly used UV excitation sources available on the market. Most commercial UV fluorescent tubes contain mercury vapours, which, when ionized, can emit peaks at 365 nm or 254 nm. 365 nm is the most commonly used excitation source. 254 nm is not commonly used because its high energy level makes it potentially dangerous for both the user and the object. As mentioned above, a risk-assessment for the operator (see also below) and the object should always be undertaken, in particular before using 254 nm sources. Mercury-vapour fluorescent tubes also emit in the visible range and are therefore normally equipped with nickel-based Wood's glass filters. Warda provides a comprehensive description of fluorescent tubes used for the inspection of CH (Warda et al., 2011). This is illustrated in the considerations on the emissions of three radiation sources (254 nm, 303 nm and 365 nm) that will be presented here.

convencionales (basadas en mercurio) (ver más abajo), muestra una cola en el rango visible, pero no hay emisión en el IR. Para tiempos de integración más largos (0.2 y 2s), que generalmente se usan para imágenes de luminiscencia inducida por UV, el componente visible se extiende hasta el rango rojo. El componente parasitario visible puede reducirse, pero no eliminarse, colocando un filtro de bloqueo visible frente a la lámpara. En este caso, el filtro UG1 proporciona una buena reducción del componente parasitario, con el UG11 y DUG11 proporcionando la mejor opción con resultados similares. La Figura 11 muestra las imágenes de luminiscencia inducida por UV capturadas con la lámpara LED de 365 nm equipada con filtros de bloqueo visible, como en las Figuras 9 y 10. La cantidad de radiación parasitaria dispersa se puede ver en el estándar de referencia blanco, que refleja el 99% de la radiación entrante y no tiene propiedades de luminiscencia. Como ya se ha observado en la Figura 10, la lámpara sin filtro emite una cantidad considerable de radiación azul, que se reduce con éxito cuando se utiliza un filtro de bloqueo visible como filtro de excitación.

Tubos fluorescentes. Hasta la reciente aparición de los LEDs, los tubos fluorescentes eran las fuentes de excitación UV más utilizadas en el mercado. La mayoría de los tubos fluorescentes UV comerciales contienen vapores de mercurio que, cuando se ionizan, pueden emitir picos a 365 nm o 254 nm. 365 nm es la fuente de excitación más utilizada. 254 nm no se usa comúnmente porque su alto nivel de energía lo hace potencialmente peligroso tanto para el usuario como para el objeto. Como se mencionó anteriormente, siempre se debe realizar una evaluación de riesgos para el operador (ver más abajo) y el objeto, en particular antes de usar fuentes de 254 nm. Los tubos fluorescentes de vapor de mercurio también emiten en el rango visible y, por lo tanto, normalmente están equipados con filtros de vidrio de Wood basados en níquel. Warda proporciona una descripción completa de los tubos fluorescentes utilizados para el estudio

Table 2 | Paint samples from the National Gallery, London. All paint samples, if not otherwise indicated, are bound in linseed oil. Some pigments are mixed with lead white (LW), as indicated.

Tabla 2 | Muestras de pintura de la National Gallery, Londres. El aglutinante utilizado en todas las muestras de pintura es aceite de linaza, en caso de que no se indique lo contrario. Algunos pigmentos se mezclaron con blanco de plomo (BP), como se indica.

Tile 1 Yellows and browns Apartado 1 Amarillos y marrones					
Lead-tin yellow type 1 <i>Amarillo de plomo-estaño tipo 1</i>	Lead-tin yellow type 2 <i>Amarillo de plomo-estaño tipo 2</i>	Naples yellow <i>Amarillo Nápoles</i>	Yellow ochre <i>Ocre amarillo</i>	Orpiment <i>Oropimente</i>	Chrome yellow <i>Amarillo de cromo</i>
Realgar <i>Rejalgar</i>	Cadmium yellow deep <i>Amarillo de cadmio intenso</i>	Cadmium orange <i>Naranja de cadmio</i>	Gamboge <i>Gamboge</i>	Gamboge and LW <i>Gamboge y BP</i>	Amarillo indio <i>Indian yellow</i>
Indian yellow and LW <i>Amarillo indio y BP</i>	Barium yellow <i>Amarillo de bario</i>	Strontium yellow <i>Amarillo de estroncio</i>	Titanium yellow <i>Amarillo de titanio</i>	Aureolin <i>Aureolina</i>	Zinc yellow <i>Amarillo de zinc</i>
Raw umber <i>Tierra sombra natural</i>	Raw umber and LW <i>Tierra sombra natural y BP</i>	Brown ochre <i>Ocre marrón</i>	Brown ochre and LW <i>Ocre marrón y BP</i>	Buckthorn <i>Amarillo de Espino cervical</i>	Buckthorn and LW <i>Amarillo de Espino cervical y BP</i>
Weld <i>Laca de Reseda</i>	Weld and LW <i>Laca de Reseda y BP</i>	Raw sienna <i>Siena natural</i>			
Tile 2 Reds and violets Apartado 2 Rojos y morados					
Cadmium red deep <i>Rojo de cadmio intenso</i>	Cadmium red <i>Rojo de cadmio</i>	Read lead <i>Rojo de plomo</i>	Chrome red <i>Cromo rojo</i>	Vermillion <i>Bermellón</i>	Iron oxide <i>Óxido de hierro</i>
Alizarin crimson <i>Alizarina carmesí</i>	Alizarin crimson and LW <i>Alizarina carmesí y BP</i>	Lac lake <i>Laca Lac</i>	Lac lake and LW <i>Laca Lac y BP</i>	Kermes lake <i>Laca Kermes</i>	Kermes lake and LW <i>Laca Kermes y BP</i>
Cochineal <i>Cochinilla</i>	Cochineal and LW <i>Cochinilla y BP</i>	Madder <i>Laca de Rubia</i>	Madder and LW <i>Laca de Rubia (granza) y BP</i>	Brazilwood <i>Laca de madera de Brasil</i>	Brazilwood and LW <i>Laca de mad. de Brasil y BP</i>
Iodine scarlet <i>Escarlata de yodo</i>	Cobalt violet light <i>Violeta de cobalto claro</i>	Lead white <i>Blanco de plomo</i>	Zinc white <i>Blanco de zinc</i>	Titanium white <i>Blanco de titanio</i>	Chalk <i>Tiza</i>
Tile 3 Blues and blacks Apartado 3 Azules y negros					
Cobalt blue middle <i>Azul de cobalto medio</i>	Cobalt blue middle and LW <i>Azul de cobalto medio y BP</i>	Cerulean blue <i>Azul cerúleo</i>	Cerulean blue and LW <i>Azul cerúleo y BP</i>	Prussian blue <i>Azul de Prusia</i>	Prussian blue and LW <i>Azul de Prusia y BP</i>
Indigo <i>Índigo</i>	Indigo and LW <i>Índigo y BP</i>	Smalt <i>Esmalte</i>	Smalt and LW <i>Esmalte y BP</i>	Monastral blue <i>Azul Monastral</i>	Monastral blue and LW <i>Azul Monastral y BP</i>
Ultramarine high quality <i>Ultramar de alta calidad</i>	Ultramarine hq and LW <i>Ultramar de a. c. y BP</i>	Ultramarine mid quality <i>Ultramar de calidad media</i>	French ultramarine <i>Ultramar francés (sintético)</i>	French ultramarine and LW <i>Ultramar francés y BP</i>	Azurite <i>Azurita</i>
Azurite and LW <i>Azurita y BP</i>	Azurite low quality <i>Azurita de baja calidad</i>	Manganese blue <i>Azul de manganeso</i>	Manganese blue and LW <i>Azul de manganeso y BP</i>	Ultramarine hq in egg <i>Ultramar de a. c. en huevo</i>	Ultramarine in acrylic <i>Ultramar en acrílico</i>
Ivory black <i>Negro de marfil</i>	Ivory black and LW <i>Negro de marfil y BP</i>	Charcoal <i>Carbón</i>	Charcoal and LW <i>Carbón y BP</i>		
Tile 4 Greens Apartado 4 Verdes					
Verdigris <i>Verdigris</i>	Verdigris and LW <i>Verdigris y BP</i>	Verdigris recrystallized <i>Verdigris recristalizado</i>	Verdigris recryst. and LW <i>Verdigris recrist. y BP</i>	Natural malachite <i>Malaquita natural</i>	Artificial malachite <i>Malaquita artificial</i>
Green earth <i>Tierra verde</i>	Emerald green and LW <i>Verde Esmeralda y BP</i>	Chrome green <i>Verde de cromo</i>	Chrome green and LW <i>Verde de cromo y BP</i>	Viridian <i>Viridiana</i>	Emerald green <i>Verde esmeralda</i>
Viridian and LW <i>Viridiana y BP</i>	Scheele's green <i>Verde de Scheele</i>	Scheele's green and LW <i>Verde de Scheele y BP</i>	Monastral green <i>Verde Monastral</i>	Monastral green and LW <i>Verde Monastral y BP</i>	Cobalt green <i>Verde cobalto</i>
Cobalt green and LW <i>Verde cobalto y BP</i>	Artificial malachite in egg <i>Malaquita artificial en huevo</i>	Artif. malachite in acrylic <i>Malaquita artif. en acrílico</i>	Ultramarine and weld <i>Ultramar y laca de Reseda</i>	Azurite and weld <i>Azurita y laca de Reseda</i>	Orpiment and indigo <i>Oropimente e índigo</i>
Chrome yellow and Prussian blue <i>Amarillo de cromo y azul de Prusia</i>		Naples yellow and smalt <i>Amarillo Nápoles y esmalte</i>		Lead-tin yellow and azurite <i>Amarillo de plomo-estaño y azurita</i>	

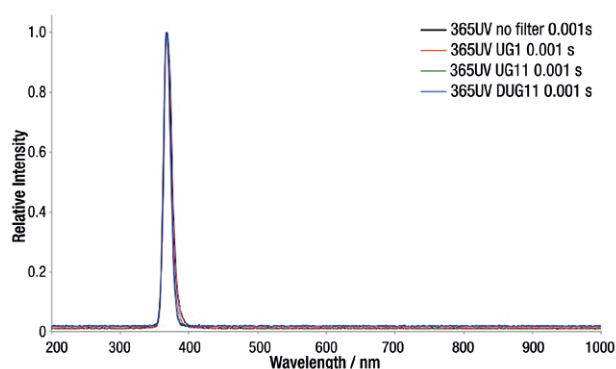


Figure 9 | Normalised emission spectra of a 5W commercial LED lamp (365 nm). The emission of the unfiltered lamp extends to the visible range (black line). When visible-blocking filters are placed in front of the lamp, the amount of visible light is greatly reduced. The number on the legend indicates the integration time for this measurement.

Figura 9 | Espectros de emisión normalizados de una lámpara LED comercial de 5W (365 nm). La emisión de la lámpara sin filtrar se extiende al rango visible (línea negra). Cuando se colocan filtros de bloqueo visible delante de la lámpara, la cantidad de luz visible se reduce considerablemente. El número en la leyenda indica el tiempo de integración para esta medición.

For these tests, an 8 W 3UV lamp was employed, manufactured by UVP Analytik Jena. It can provide three excitation wavelengths by using three separate fluorescent tubes, only one of which can be on at any one time: 254 nm, 303 nm and 365 nm. The lamp has a inbuilt filter, which is opaque to visible radiation and is of the UG1-UG11 type.

Figure 12 compares the emission of the 254 nm tube without any filtration and with the inbuilt filter. The unfiltered emission clearly has significant components in the visible range (black line), which are considerably reduced when the inbuilt filter is placed in front of the lamp (red line). Nonetheless, when the integration time is increased (green line), emission in the UV range and small visible emissions become

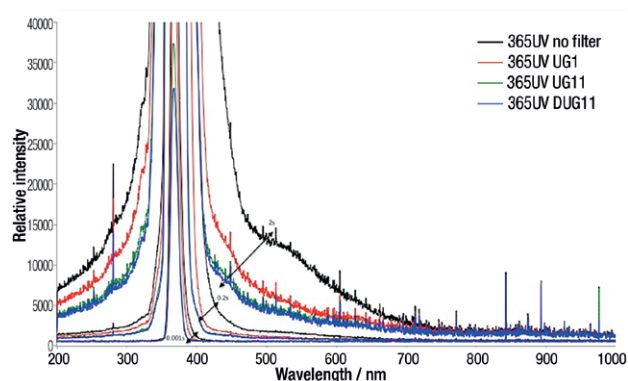
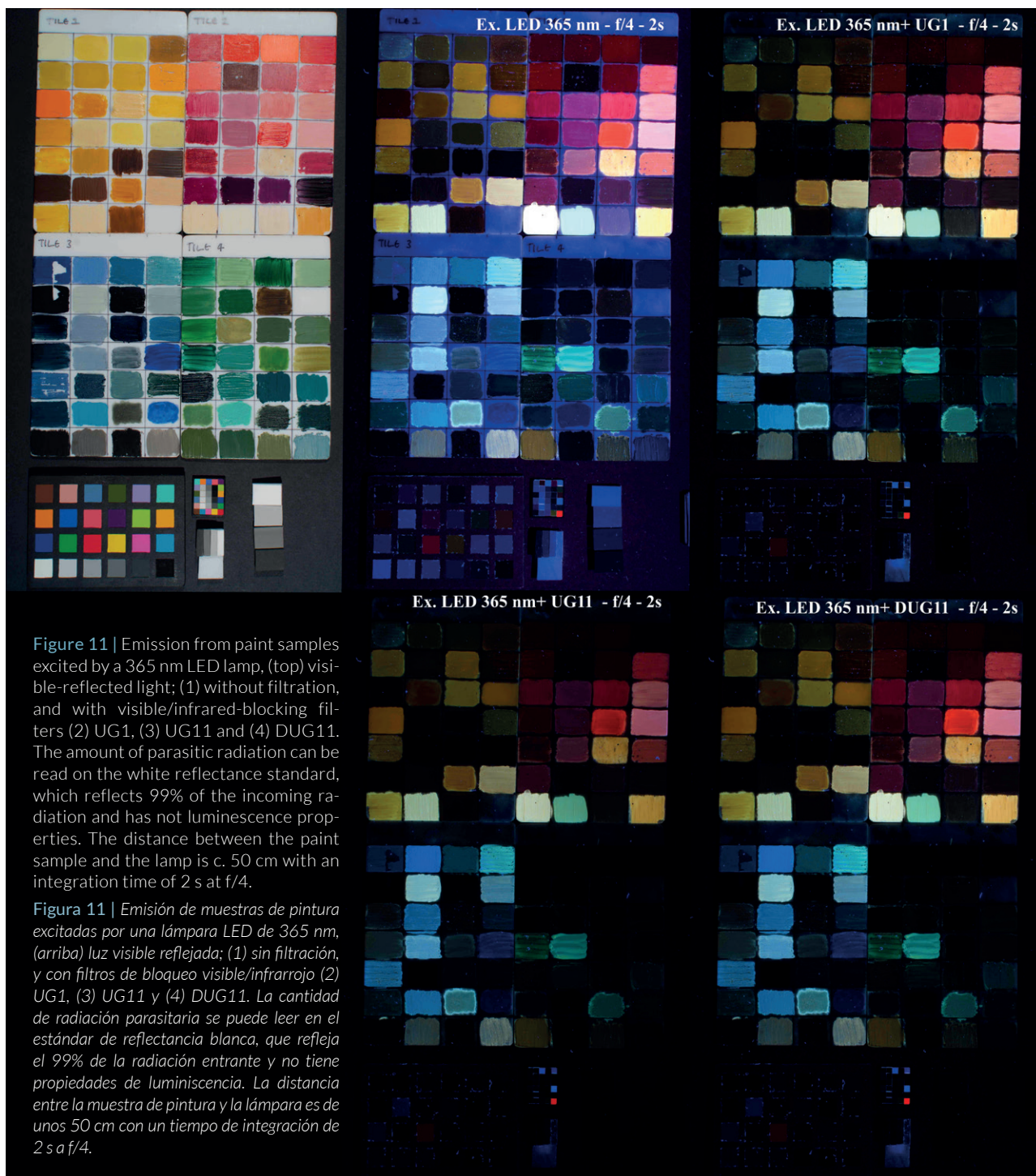


Figure 10 | Emission spectra of the same LED lamp as in Figure 5. This graph shows that the parasitic component in the visible range (400-700 nm) becomes increasingly important as the integration time increases from 0.001 s to 2 s. For longer integration times, the reflected parasitic component from the radiation source, in this case covering the entire visible spectrum, may overcome weak luminescence emissions.

Figura 10 | Espectros de emisión de la misma lámpara LED que en la Figura 5. Este gráfico muestra que el componente parásito en el rango visible (400-700 nm) es cada vez más significativo a medida que el tiempo de integración aumenta de 0,001 s a 2 s. Para tiempos de integración más largos, el componente parásito reflejado de la fuente de radiación, en este caso cubriendo todo el espectro visible, puede superar las débiles emisiones de luminiscencia.

del patrimonio cultural (Warda et al., 2011). En cuanto a los LEDs, los tubos fluorescentes emiten tanto en el rango visible como en el rango IR. Esto se ilustra en las consideraciones sobre las emisiones de las tres fuentes de radiación (254 nm, 303 nm y 365 nm) que se presentan aquí.

Para estas pruebas, se empleó una lámpara de 8 W 3UV, fabricada por UVP Analytik Jena. Esta lámpara puede proporcionar tres longitudes de onda de excitación utilizando tres tubos fluorescentes separados, solo uno de los cuales puede estar encendido cada vez: 254 nm, 303 nm y 365 nm. La lámpara tiene un filtro incorporado, que es opaco a la radiación visible y es del tipo UG1-UG11.



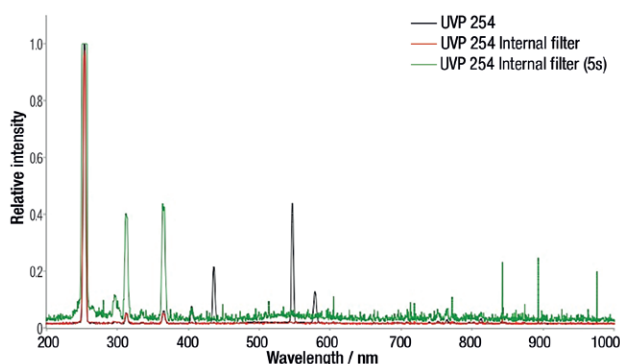


Figure 12 | Emission spectra of a fluorescent lamp with a narrow dominant at 254 nm. The unfiltered lamp (black line) has several emission lines in the visible range (e.g. 405 nm, 436 nm, 547 nm 578) as well as the infrared range (e.g. 736 nm, 761 nm and 808 nm). When the inbuilt filter is placed in front of the lamp (red line) the visible emission is greatly reduced. However, for long integration times (green line), some visible emissions (e.g. 405 nm and a broad band in the green range) become prominent. In addition, UV lines at 312 nm and 365 nm will also contribute to the luminescence emission.

Figura 12 | Espectros de emisión de una lámpara fluorescente con un estrecho dominante a 254 nm. La lámpara sin filtro (línea negra) tiene varias líneas de emisión en el rango visible (por ejemplo, 405 nm, 436 nm, 547 nm 578), así como el rango infrarrojo (por ejemplo, 736 nm, 761 nm y 808 nm). Cuando el filtro incorporado se ubica frente a la lámpara (línea roja), la emisión visible se reduce considerablemente. Sin embargo, para tiempos de integración largos (línea verde), algunas emisiones visibles (por ejemplo, 405 nm y una banda ancha en el rango verde) se vuelven prominentes. Además, las líneas UV a 312 nm y 365 nm también contribuyen a la emisión de luminiscencia.

more prominent. This is particularly the case for the 405 nm emission, but also for the 312 nm and 365 nm emissions.

Figure 13 shows the broad emission of the 302 nm lamp. As for the 254 nm lamp, the unfiltered emission (black line) shows a number of lines in the visible range. When the inbuilt filter is added, the visible emissions

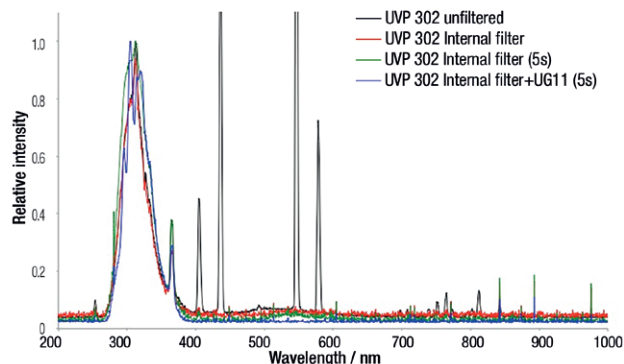


Figure 13 | Emission spectra of a fluorescent lamp with a broad dominant at 302 nm. The unfiltered lamp (black line) has several emission lines in the visible range (e.g. 405 nm, 436 nm, 547 nm 578) as well as the infrared range (e.g. 736 nm, 761 nm and 808 nm). When the inbuilt filter is placed in front of the lamp (red line) the visible emission is greatly reduced. However, for long integration times (green line), some visible emissions (e.g. 405 nm) become prominent. When a UG11 is added in front of the inbuilt filter (blue line), the visible emission is reduced further (see for example the 405 nm line and a broad band in the green range). In addition, UV lines at 312 nm and 365 nm will also contribute to the luminescence emission.

Figura 13 | Espectros de emisión de una lámpara fluorescente con un amplio dominante a 302 nm. La lámpara sin filtro (línea negra) tiene varias líneas de emisión en el rango visible (por ejemplo, 405 nm, 436 nm, 547 nm 578), así como el rango infrarrojo (por ejemplo, 736 nm, 761 nm y 808 nm). Cuando el filtro incorporado se ubica frente a la lámpara (línea roja), la emisión visible se reduce considerablemente. Sin embargo, para largos tiempos de integración (línea verde), algunas emisiones visibles (por ejemplo, 405 nm) se hacen más prominentes. Cuando se agrega un UG11 frente al filtro incorporado (línea azul), la emisión visible se reduce aún más (ver, por ejemplo, la línea de 405 nm y una banda ancha en el rango verde). Además, las líneas UV a 312 nm y 365 nm también contribuyen a la emisión de luminiscencia.

La Figura 12 compara la emisión del tubo de 254 nm sin ningún tipo de filtración y con el filtro incorporado. La emisión no filtrada tiene claramente componentes significativos en el rango visible (línea negra), que se reducen considerablemente cuando el filtro incorporado se coloca frente a la lámpara (línea roja). No obstante, cuando aumenta el tiempo de integración (línea verde), las emisiones en el rango UV y las pequeñas emisiones visibles

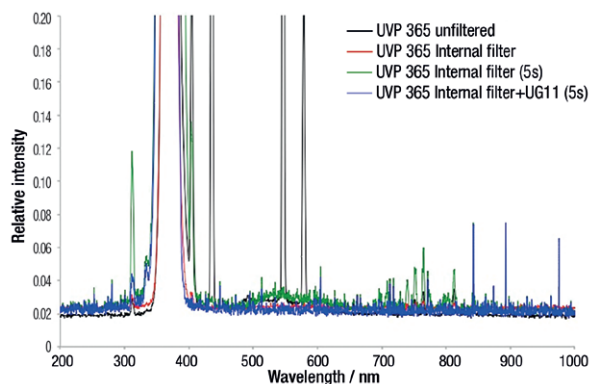


Figure 14 | Emission spectra of a fluorescent lamp with a dominant at 365 nm. The unfiltered lamp (black line) has several emission lines in the visible range (e.g. 405 nm, 436 nm, 547 nm 578) as well as the infrared range (e.g. 736 nm, 761 nm and 808 nm). When the inbuilt filter is placed in front of the lamp (red line) the visible emission is greatly reduced. However, for long integration times (green line), some visible emissions (e.g. 405 nm) become prominent. When a UG11 is added in front of the inbuilt filter (blue line), the visible emission is reduced further (see for example the 405 nm line and a broad band in the green range). In addition, the UV line at 312 nm will also contribute to the luminescence emission.

Figura 14 | Espectros de emisión de una lámpara fluorescente con un dominante a 365 nm. La lámpara sin filtro (línea negra) tiene varias líneas de emisión en el rango visible (por ejemplo, 405 nm, 436 nm, 547 nm 578), así como en el rango infrarrojo (por ejemplo, 736 nm, 761 nm y 808 nm). Cuando el filtro incorporado se sitúa delante de la lámpara (línea roja), la emisión visible se reduce considerablemente. Sin embargo, para largos tiempos de integración (línea verde), algunas emisiones visibles (por ejemplo, 405 nm) se vuelven prominentes. Cuando se añade un UG11 delante del filtro incorporado (línea azul), la emisión visible se reduce aún más (véase por ejemplo la línea de 405 nm y una banda ancha en el rango verde). Además, la línea UV a 312 nm también contribuye a la emisión de luminiscencia.

are greatly reduced; when an additional UG11 filter is placed in front of the inbuilt filter, the visible emission is reduced even further.

Figure 14 shows the emission of the 365 nm lamp, which is the most commonly used radiation source for UV inspection and imaging. The behavior of this lamp is similar to that of the previous two, with a visible component becoming significant when the integration time is increased to capture the emission of weakly luminescent materials.

Figure 15 shows the UV-induced luminescence images of the three fluorescent tubes with the in-built visible- and IR-blocking filter and with the addition of a UG11 filter, which has the effect of further removing the parasitic radiation. The UG11 filter

se vuelven más prominentes. Este es particularmente el caso para la emisión de 405 nm, pero también para las emisiones de 312 nm y 365 nm.

La Figura 13 muestra la amplia emisión de la lámpara de 302 nm. En cuanto a la lámpara de 254 nm, la emisión no filtrada (línea negra) muestra un número de líneas en el rango visible. Cuando se agrega el filtro incorporado, las emisiones visibles se reducen considerablemente; cuando se coloca un filtro UG11 adicional frente al filtro incorporado, la emisión visible se reduce aún más.

La Figura 14 muestra la emisión de la lámpara de 365 nm, que es la fuente de radiación más utilizada para la inspección e imagen UV. El comportamiento de esta lámpara es similar al de las dos anteriores, con un componente visible que se vuelve significativo cuando aumenta el tiempo de integración para capturar la emisión de materiales débilmente luminiscentes.

was not used with the 254 nm source, because of its low transmittance at 254 nm (see Fig. 7).

These examples, for both LED and fluorescent tubes, clearly demonstrate that in most cases the inbuilt filter is not enough to filter out the parasitic component fully. The addition of a UG11-type filter greatly improves the quality of the lamps.

Xenon flashtubes. Differently from the LEDs and fluorescent tubes, xenon flashtubes are not temporally continuous radiation sources, but are electric arc lamps that emit rapid bursts of radiation in the UV, visible and IR ranges. Despite the rapid emission of radiation, many luminescence phenomena occur more rapidly than the acquisition time (c. 1/125 s). Nonetheless, the impact of the ‘fast’ excitation and the acquisition time for CH materials should be investigated for materials that may have emission times longer than the shutter speed used for capture (e.g. phosphorescence). Once modified by removing the inbuilt UV-blocking plastic filter in front of the tube (Verri and Saunders, 2014), it is possible to select the UV portion of the electromagnetic spectrum by replacing this plastic filter with visible- and infrared-blocking filters. For safety reasons, modifications of flashes should only be undertaken by a qualified professional. Given the high intensity and the rapid duration, the use of flashes allows capturing UV-induced luminescence images in the presence of some ambient stray radiation and in otherwise unfavorable conditions. This means that it is possible to capture UV-induced luminescence images *in situ*, with a handheld setup, and not necessarily in a darkened environment (Verri and Saunders, 2014). While the use of flashes has been discussed in several instances (e.g. (Warda et al., 2011)), it has not yet seen a widespread application in the cultural heritage field.

La Figura 15 muestra las imágenes de luminiscencia inducida por UV de los tres tubos fluorescentes con el filtro de bloqueo visible e IR incorporado y con la adición de un filtro UG11, que tiene el efecto de eliminar aún más la radiación parasitaria. El filtro UG11 no se usó con la fuente de 254 nm, debido a su baja transmitancia a 254 nm (ver Fig. 7).

Estos ejemplos, tanto para LED como para tubos fluorescentes, demuestran claramente que en la mayoría de los casos el filtro incorporado no es suficiente para filtrar completamente el componente parasitario. La adición de un filtro tipo UG11 mejora en gran medida la calidad de las lámparas.

Flashes de xenón. A diferencia de los LEDs y los tubos fluorescentes, los tubos de xenón no son fuentes de radiación continua en el tiempo, sino que son lámparas de arco eléctrico que emiten ráfagas rápidas de radiación en los rangos UV, visible e IR. A pesar de la rápida emisión de radiación, muchos fenómenos de luminiscencia ocurren más rápidamente que el tiempo de adquisición (c. 1/125 s). No obstante, se debe investigar el impacto de la excitación “rápida” y el tiempo de adquisición de materiales de CH para los materiales que pueden tener tiempos de emisión más largos que la velocidad de obturación utilizada para la captura (por ejemplo, fosforescencia). Una vez modificado al eliminar el filtro de plástico con bloqueo de UV incorporado en la parte frontal del tubo (Verri y Saunders, 2014) es posible seleccionar la porción UV del espectro electromagnético reemplazando este filtro de plástico con filtros de bloqueo visibles e infrarrojos. Por razones de seguridad, las modificaciones de los flashes solo deben ser realizadas por un profesional cualificado. Dada la alta intensidad y la rápida duración, el uso de flashes permite capturar imágenes de luminiscencia inducidas por UV en presencia de radiación difusa ambiental y en otras condiciones desfavorables. Esto significa que es posible capturar imágenes de luminiscencia inducida por UV *in situ*, con una configuración manual, y no necesariamente en un

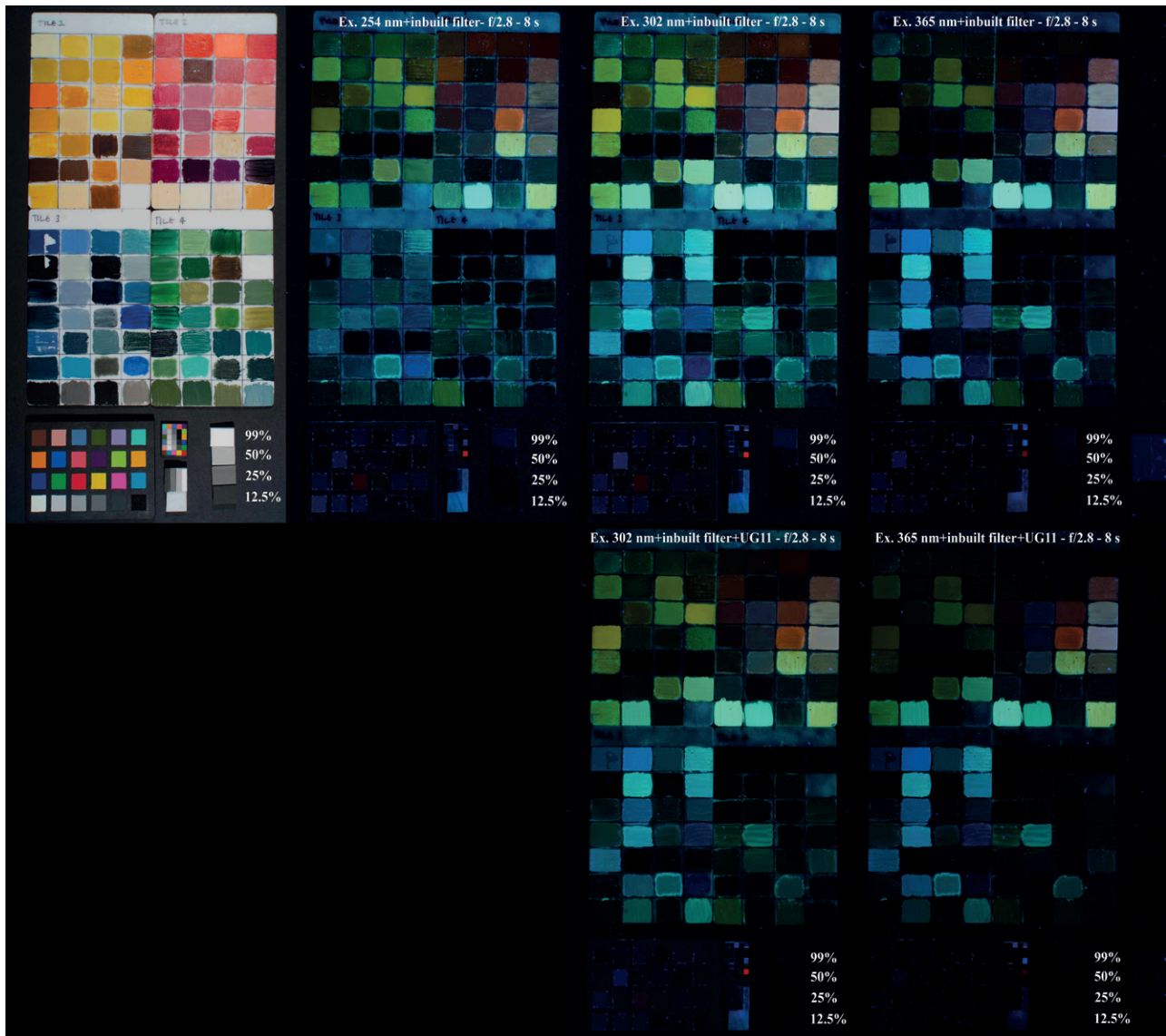


Figure 15 | Emission from paint samples excited by 254 nm, 302 and 365 nm fluorescent lamps, (top-left) visible-reflected light; UV-induced luminescence with inbuilt filtration (top), and with a visible/infrared-blocking filters UG11. The amount of parasitic radiation can be read on the white reflectance standard, which reflects 99% of the incoming radiation and has no luminescence properties. The distance between the paint sample and the lamp is c. 50 cm with an integration time of 28 s at f/2.8.

Figura 15 | Emisión de muestras de pintura excitadas con lámparas fluorescentes de 254 nm, 302 y 365 nm, luz visible-reflejada (arriba a la izquierda); luminiscencia inducida por radiaciones ultravioleta con filtración incorporada (arriba) y con filtros de bloqueo visibles/infrarrojos UG11. La cantidad de radiación parasitaria se puede leer en el estándar de reflectancia blanca, que refleja el 99% de la radiación entrante y no tiene propiedades de luminiscencia. La distancia entre la muestra de pintura y la lámpara es de unos 50 cm con un tiempo de integración de 28 s a f/2.8.

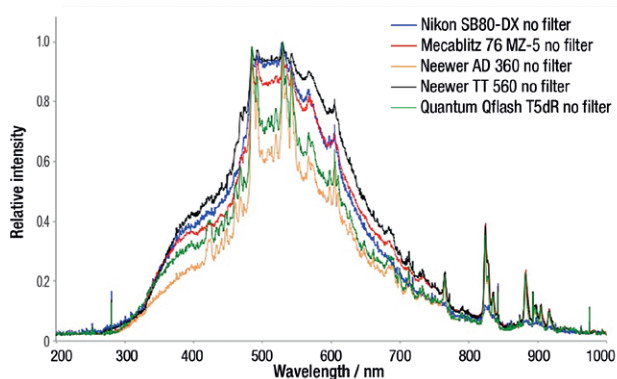


Figure 16 | Uncalibrated, normalized spectral emissions of a number of commercially available flashtubes. While displaying different emission intensities, the spectral emissions are virtually identical. This may indicate that the mixture of gases inside the tubes is very similar. The UV component is present in all cases.

Figura 16 | Emisiones espectrales normalizadas no calibradas de varios tubos de flash disponibles en el mercado. Si bien muestran diferentes intensidades de emisión, las emisiones espectrales son prácticamente idénticas. Esto puede indicar que la mezcla de gases dentro de los tubos es muy similar. El componente UV está presente en todos los casos.

The emission of a number of commercially available, and considerably differently priced, flashtubes was tested (ISO 100; 35 mm): Nikon SB80DX with a guide number (GN) 38; Mecablitz 76 MZ-5 with a GN 54; Neewer AD360 with a GN 45; Neewer TT560 with a GN 38 and a Quantum Qflash T5dR with a GN 50. The GN is a photographic measure of the flash output (related to the power output, for a given ISO and flash coverage angle). The spectral output of these flashtubes was found to be virtually identical, with only a difference in output, as indicated by their different guide numbers (Fig. 16). Given the similar spectral output, only the Nikon SB80DX flashtube was used to test various excitation filter setups.

When a UG1 filter is used, the visible component is efficiently removed, with the exception of

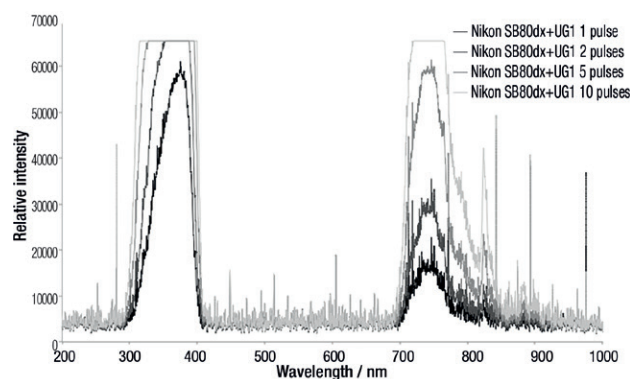


Figure 17 | Spectral emission of a Nikon SB80DX flashtube filtered with a UG1 filter. The visible range is filtered out, with the exception of a small blue component around 400 nm and red around 700 nm. The infrared component is very strong, making this filter not viable for UV-induced luminescence imaging in the visible and infrared range.

Figura 17 | Emisión espectral de un flash Nikon SB80DX filtrado con un filtro UG1. El rango visible se filtra, con la excepción de un pequeño componente azul alrededor de 400 nm y rojo alrededor de 700 nm. El componente infrarrojo es muy fuerte, lo que hace que este filtro no sea viable para la formación de imágenes de luminiscencia inducida por UV en el rango visible e infrarrojo.

entorno oscuro (Verri y Saunders, 2014). Si bien el uso de flashes se ha discutido en varios casos (por ejemplo, Warda et al., 2011), aún no se ha visto una aplicación generalizada en el área del patrimonio cultural.

En este estudio se probó la emisión de unos flashes disponibles en el mercado y con precios considerablemente diferentes (ISO 100; 35 mm): Nikon SB80DX con un número guía (GN) 38; Mecablitz 76 MZ-5 con un GN 54; Nuevo AD360 con un GN 45; Nuevo TT560 con un GN 38 y un Quantum Qflash T5dR con un GN 50. El GN es una medida fotográfica de la salida del flash (relacionada con la salida de potencia, para un ISO determinado y un ángulo de cobertura del flash). Se vio que la salida espectral de estos tubos de flash era virtualmente idéntica, con solo una diferencia en la salida, como lo indican sus diferentes números de guía (Fig. 16). Dada la salida

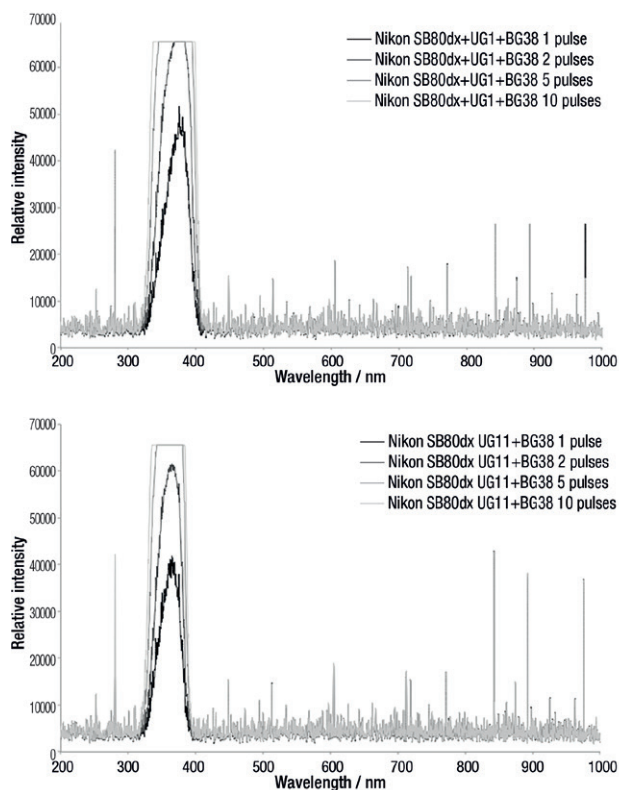


Figure 18 | Spectral emission of a Nikon SB80DX flashtube filtered with a UG1 and a BG38 filter. The BG38 efficiently removes the red and infrared component, even when the flash is fired several times. The addition of the BG38 reduces the UV range to approximately 320 nm – 400 nm, when compared to the UG1 alone.

Figure 19 | Spectral emission of a Nikon SB80DX flashtube filtered with a UG11 filter. The visible range is filtered out, with the exception of a small blue component around 400 nm and red around 700 nm. The infrared component is reduced when compared to the UG 1 filter, but is still strong, making this filter not ideal for UV-induced luminescence imaging in the visible and infrared range.

Figure 20 | Spectral emission of a Nikon SB80DX flashtube filtered with a UG11 and a BG38 filter. The BG38 efficiently removes the red and infrared component, even when the flash is fired several times.

Figure 21 | Spectral emission of a Nikon SB80DX flashtube filtered with a DUG11 filter. Under these experimental conditions, the visible and IR ranges are filtered out. The blue component around 400 nm is not fully removed, but improved, when compared to the UG1 and UG11 filters above.

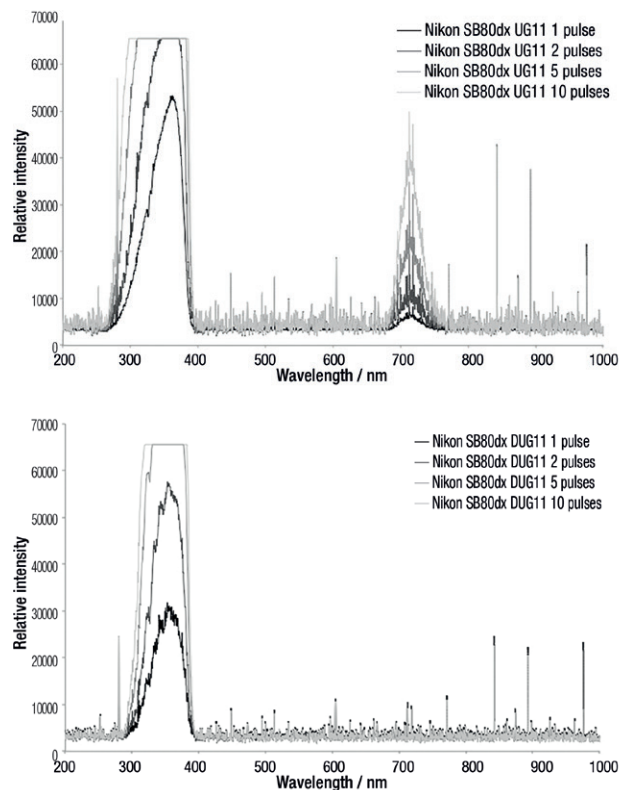


Figura 18 | Emisión espectral de un flash Nikon SB80DX filtrado con un filtro UG1 y BG38. El BG38 elimina eficientemente el componente rojo e infrarrojo, incluso cuando se dispara el flash varias veces. La adición de BG38 reduce el rango de UV a aproximadamente 320 nm - 400 nm, en comparación con el UG1 solo.

Figura 19 | Emisión espectral de un flash Nikon SB80DX filtrado con un filtro UG11. El rango visible se filtra, con la excepción de un pequeño componente azul alrededor de 400 nm y rojo alrededor de 700 nm. El componente infrarrojo se reduce cuando se compara con el filtro UG 1, pero sigue siendo fuerte, lo que hace que este filtro no sea ideal para imágenes de luminiscencia inducidas por UV en el rango visible e infrarrojo.

Figura 20 | Emisión espectral de un flash Nikon SB80DX filtrado con un filtro UG11 y un filtro BG38. El BG38 vuelve a mover eficazmente los componentes rojo e infrarrojo, incluso cuando el flash se dispara varias veces.

Figure 21 | Emisión espectral de un flash Nikon SB80DX filtrado con un filtro DUG11. En estas condiciones experimentales, los rangos visibles e IR se filtran. El componente azul de alrededor de 400 nm no se elimina por completo, pero se mejora, en comparación con los filtros UG1 y UG11 anteriores.

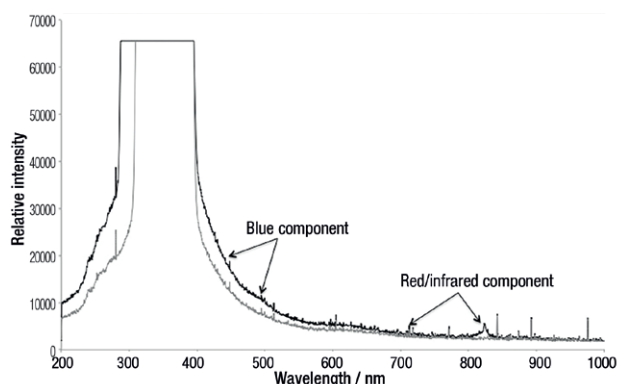


Figure 22 | Spectral emission of a Nikon SB80DX flashtube filtered with DUG11 filter. If the exposure is increased (flash full power and as close as possible to the object) to visualize weakly luminescent materials, a residual blue and infrared component becomes apparent. This component can be reduced further by adding a BG38 filter to the DUG11.

Figura 22 | Emisión espectral de un flash Nikon SB80DX filtrada con filtro DUG11. Si se aumenta la exposición (flash a plena potencia y lo más cerca posible del objeto) para visualizar materiales débilmente luminiscentes, se hace evidente un componente residual azul e infrarrojo. Este componente puede reducirse aún más añadiendo un filtro BG38 al DUG11.

a small amount of light around 400 nm, while the transmission of the infrared component from the flash remains unacceptably high. The unwanted components increase as the flash is fired more than once (Fig. 17) during a long exposure time in a darkened environment. If a BG38 filter is used in addition to the UG1, it is possible to efficiently reduce the amount of unwanted IR radiation (Fig. 18) and perform UV-induced luminescence imaging in the visible and infrared ranges. Under these circumstances, a UG11 filter provides a better red and IR filtration (Fig. 19); it is possible to further reduce unwanted radiation by adding a BG38 filter (Fig. 20). Finally, under the same experimental conditions, also by itself the coating on the DUG11 filter very efficiently removes the infrared component, apparently even without the need for a BG38 filter (Fig. 21). Nevertheless, while the DUG11 excellently filters out both the visible and IR component, it does transmit some unwanted visible and IR radiation when the exposure is *pushed* to a limit by either triggering the flash multiple times during one long exposure⁵, or by placing the flash as close as possible to the object under investigation. Therefore, it is advisable to further

espectral similar, solo el flash Nikon SB80DX se usó para probar varias configuraciones de filtro de excitación.

Cuando se utiliza un filtro UG1, el componente visible se elimina de manera eficiente, con la excepción de una pequeña cantidad de luz alrededor de 400 nm, mientras que la transmisión del componente infrarrojo desde el flash permanece inaceptablemente alta. Los componentes no deseados aumentan a medida que el flash se dispara más de una vez (Fig. 17) durante un tiempo de exposición prolongado en un ambiente oscuro. Si se usa un filtro BG38 además del UG1, es posible reducir eficientemente la cantidad de radiación IR no deseada (Fig. 18) y realizar imágenes de luminiscencia inducida por UV en los rangos visibles e infrarrojos. En estas circunstancias, un filtro UG11 proporciona una mejor filtración de rojo e IR (Fig. 19); es posible reducir aún más la radiación no deseada agregando un filtro BG38 (Fig. 20). Finalmente, bajo las mismas condiciones experimentales, también el recubrimiento del filtro DUG11 elimina de manera muy eficiente el componente infrarrojo, aparentemente incluso sin la necesidad de un filtro BG38 (Fig. 21). Sin embargo, mientras el DUG11 filtra de manera excelente tanto el componente visible como el IR, cuando la exposición se lleva al límite éste transmite cierta radiación IR e visible no deseada, ya sea disparando el flash

⁵ Again in the absence of ambient stray radiation.

reduce the red/IR components by placing the usual BG38 filter in front of the DUG11 filter (Fig. 22).

Figure 23 shows how observations with spectroscopy are reflected in imaging. As usual, the non-luminescent 99% reflectance standard shows the amount of unwanted stray or parasitic light/radiation. The large amount of red light transmitted by the UG1 filter, already observed in spectroscopy, is clearly visible on the reference standard (Fig. 23-b). When the BG38 filter is added to the incoming filter setup, the amount of red light is strongly reduced (Fig. 23-b1). The UG11 filter transmits a small amount of red light (Fig. 23-c), which is reduced when the BG38 filter is added to incoming filter setup (Fig. 23-c1). By itself, the DUG11 already provides a good filtration of the red component (compare Fig. 23-d and -d1), but if the flash is fired multiple times to visualize weakly luminescent materials, the addition of the BG38 filter further removes the parasitic component (compare Fig. 23-e and -e1). In this last instance, the paint samples have been deliberately overexposed, to better visualize the weak red luminescence of the paper background.

For the xenon sources, UV-induced luminescence in the IR range was also investigated for the paint samples from the National Gallery, London. Figure 24 shows the UV-induced luminescence images of the paint samples in the 700 nm – 1000 nm range and in the 800 nm – 1000 nm range with different exposure settings. Cadmium-based pigments are well known IR emitters (Thoury et al., 2011); however, many other paint swatches show a strong luminescence in the same range. This is probably due to the presence of the linseed oil binder, which has a strong luminescence in the visible range (Fig. 23), extending well into the IR. This example should exemplify why photo-induced luminescence imaging cannot be used as an

varias veces durante una exposición larga⁵, o colocando el flash lo más cerca posible del objeto estudiado. Por tanto, es recomendable reducir aún más los componentes rojo/IR colocando el filtro BG38 habitual delante del filtro DUG11 (Fig. 22).

La Figura 23 muestra cómo las observaciones con espectroscopía se reflejan en la imagen. Como es habitual, el estándar de reflectancia del 99% no luminescente muestra la cantidad de luz / radiación parasitaria o no deseada. La gran cantidad de luz roja transmitida por el filtro UG1, ya observada en la espectroscopia, es claramente visible en el estándar de referencia (Fig. 23-b). Cuando se agrega el filtro BG38 a la configuración del filtro entrante, la cantidad de luz roja se reduce considerablemente (Fig. 23-b1). El filtro UG11 transmite una pequeña cantidad de luz roja (Fig. 23-c), que se reduce cuando el filtro BG38 se agrega a la configuración del filtro entrante (Fig. 23-c1). Por sí mismo, el DUG11 ya proporciona un buen filtrado del componente rojo (compare las figuras 23-d y -d1), pero si el flash se dispara varias veces para visualizar materiales débilmente luminescentes, la adición del filtro BG38 elimina aún más el componente parasitario (comparar Fig. 23-e y -e1). En este último caso, las muestras de pintura han sido sobreexpuestas deliberadamente, para visualizar mejor la débil luminiscencia roja del papel de fondo.

Para las fuentes de xenón, también se investigó la luminiscencia inducida por UV en el rango de IR de las muestras de pintura de la National Gallery de Londres. La Figura 24 muestra las imágenes de luminiscencia inducidas por UV de las muestras de pintura en el rango de 700-1000 nm y en el rango de 800-1000 nm con diferentes ajustes de exposición. Los pigmentos basados en cadmio son emisores de IR bien conocidos (Thoury et al., 2011); sin embargo, muchas otras muestras de pintura presentan una luminiscencia fuerte en el mismo rango. Esto se debe probablemente a la presencia

⁵ De nuevo en ausencia de radiación parasitaria ambiental.

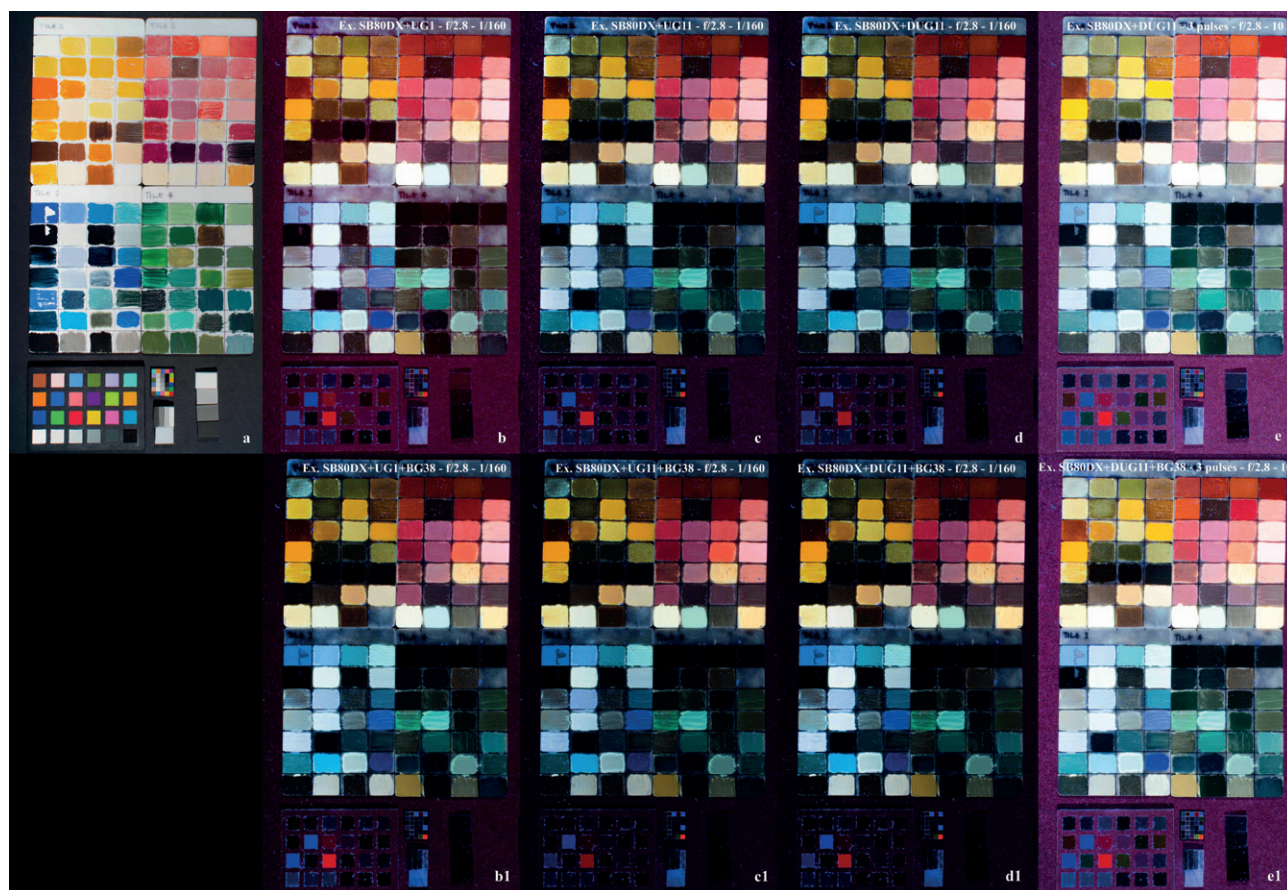
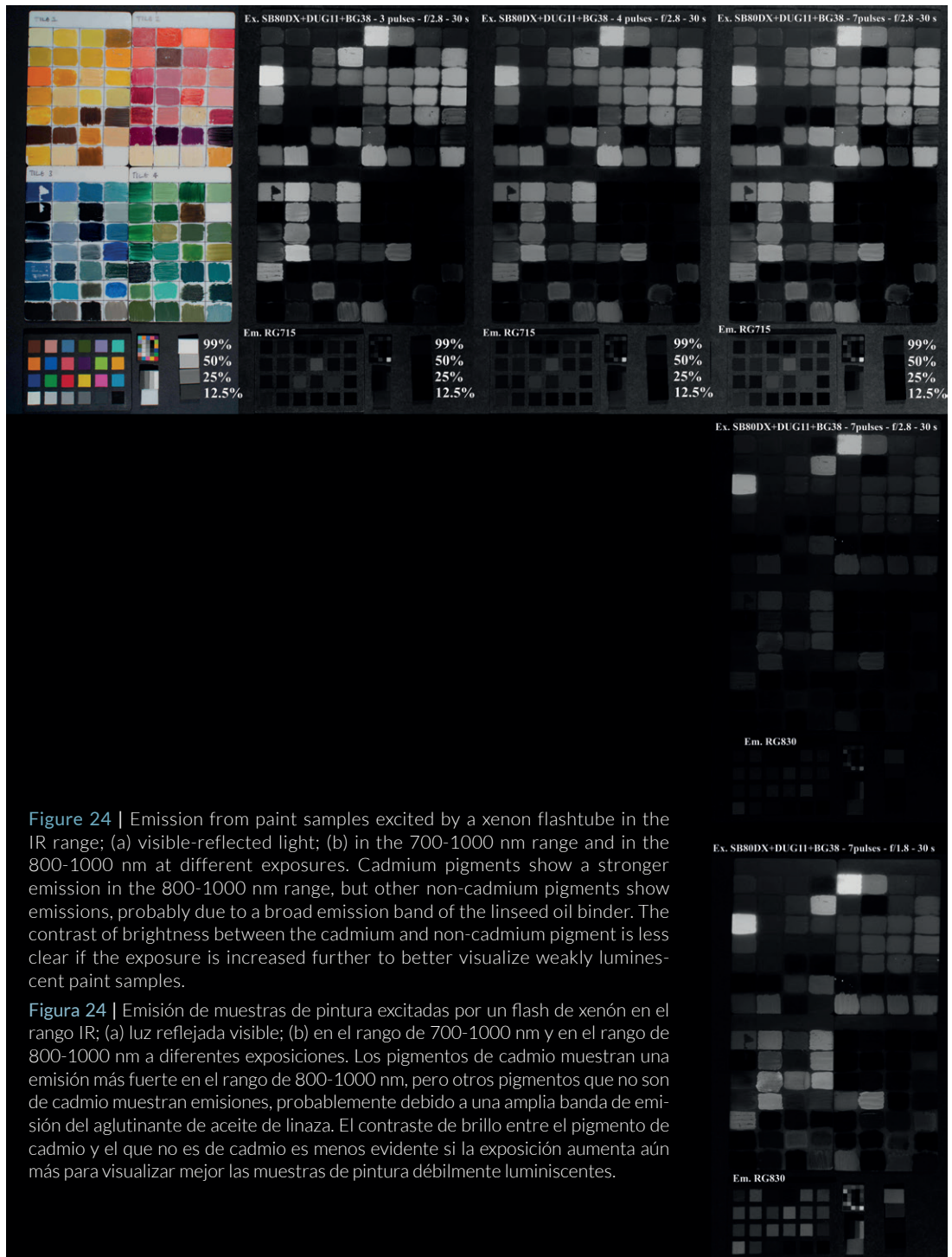


Figure 23 | Emission from paint samples excited by a xenon flashtube; (a) visible-reflected light; (b) with a UG1 filter and a BG38 filter (b1); with a UG11 filter (c) and a BG38 filter (c1); with a DUG11 filter (d) and a BG38 (d1). The amount of parasitic radiation can be read on the white reflectance standard, which reflects 99% of the incoming radiation and has no luminescence properties. The distance between the paint sample and the lamp is c. 50 cm with an integration time of 1/160 s at f/2.8. (e) and (e1) are similar to (d) and (d1) but with a higher exposure over a longer period (3 pulses over 10 s), to show the weakly luminescent materials, such as some of the green pigments as well as the paper background.

Figura 23 | Emisión de muestras de pintura excitadas por un flash de xenón; (a) luz visible-reflejada; (b) con un filtro UG1 y un filtro BG38 (b1); con un filtro UG11 (c) y un filtro BG38 (c1); con un filtro DUG11 (d) y un filtro BG38 (d1). La cantidad de radiación parasitaria se puede leer en el estándar de reflectancia blanca, que refleja el 99% de la radiación entrante y no tiene propiedades de luminiscencia. La distancia entre la muestra de pintura y la lámpara es de unos 50 cm con un tiempo de integración de 1/160 s a f/2.8. (e) y (e1) son similares a (d) y (d1) pero con una exposición más alta durante un período más largo (3 pulsos en 10 s), para mostrar los materiales débilmente luminiscentes, como algunos de los pigmentos verdes, así como el fondo del papel.



identification tool for painting materials. An exception are cadmium pigments, which have a strong emission in the 800 nm – 1000 nm range, where few painting materials emit, and luminescence can help narrow down possible options for pigment identification. Also in this case, however, a longer exposure decreases the brightness contrast between the cadmium pigments and other binder-related emissions.

Conditions for Capture and Methodological Framework for Interpretation

Conditions for capture depend on the camera, the object under investigation and the properties and geometry of the radiation output. In general terms, the area under investigation is approximately 30 cm x 30 cm. Larger areas can be covered if images are collected sequentially and stitched together (Cosentino, 2013). If the excitation source has been appropriately filtered for parasitic radiation, the main constraint when working with continuous radiation sources like LED or a fluorescent tube, is the necessity to work in a dark environment and remove all sources of ambient stray radiation type (a) and (b). It is important to place the radiation sources symmetrically, at a 45° angle from the normal to the surface under investigation, and to test the spatial distribution of the incoming radiation, by for example capturing the UV-induced luminescence of a white board. For examples on how to deal with inhomogeneous distribution of incoming radiation, see (Dyer et al., 2013, pp. 10-12) and (Verri 2007, pp. 54-55). Exposure time and aperture will depend on the degree of fluorescence of the object, on the power of the excitation source and on the amount of ambient stray radiation present, but values between 2 s – 30 s and f1.8 and f/8 are commonly used. Once the working

del aglutinante de aceite de linaza, que tiene una fuerte luminiscencia en el rango visible (Fig. 23), que se extiende bien hacia el IR. Este ejemplo muestra por qué la imagen de luminiscencia inducida por foto no se puede utilizar como una herramienta de identificación para materiales pictóricos. Una excepción son los pigmentos de cadmio, que tienen una fuerte emisión en el rango de 800-1000 nm, donde emiten pocos materiales pictóricos y la luminiscencia puede ayudar a reducir las opciones posibles para la identificación de pigmentos. Sin embargo, también en este caso, una exposición más prolongada disminuye el contraste de brillo entre los pigmentos de cadmio y otras emisiones relacionadas con el aglutinante.

Condiciones de captura y marco metodológico para la interpretación

Las condiciones para la captura dependen de la cámara, el objeto estudiado y las propiedades y geometría de la salida de radiación. En términos generales, el área de estudio es de aproximadamente 30 cm x 30 cm. Se pueden cubrir áreas más grandes si las imágenes se toman secuencialmente y se unen (Cosentino, 2013). Si la fuente de excitación ha sido filtrada adecuadamente para la radiación parasitaria, la principal limitación cuando se trabaja con fuentes de radiación continua como LED o un tubo fluorescente es la necesidad de trabajar en un ambiente oscuro y eliminar todas las fuentes de radiación de tipo ambiente (a) y (b). Es importante colocar las fuentes de radiación simétricamente, en un ángulo de 45° a la superficie que se está estudiando, y probar la distribución espacial de la radiación entrante, por ejemplo, capturando la luminiscencia inducida por UV de una pizarra blanca. Para ver ejemplos sobre cómo gestionar la distribución no homogénea de la radiación entrante, puede consultarse (Dyer et al., 2013, pp. 10-12) y (Verri 2007, pp. 54-55). El tiempo de exposición y la apertura dependerán del grado de fluorescencia del objeto, de la potencia de la fuente de excitación y de la

environment has been made as dark as possible, an image without UV sources can be captured to assess the amount of ambient stray radiation type (a). If the levels of ambient stray radiation type (a) are considered acceptable, the user can start with a wide aperture and a long exposure time, and progressively reduce both in order to achieve the best exposure and depth of field.

For flashes, conditions for capture depend on the camera and flash used, but in general terms, the flash output is set to the highest possible value (to achieve the highest UV output), with the zoom, if present, adapted to the area under investigation and to the lens used; the exposure time is normally around 1/200 – 1/160 s; the aperture will depend on the fluorescence of the object and the amount of ambient stray radiation present, but values between f1.8 and f/8 normally provide reasonable results. Similarly to what was discussed above, the amount of ambient stray radiation type (a) can be assessed by capturing an image without the flash. Overall, the amount of ambient stray radiation and parasitic radiation can, in all cases, be evaluated on the non-luminescent 99% reflectance standard.

White balance. The choice of a white balance for capture is a typical problem for UVL imaging, as commercially available cameras are designed to capture light coming from a light source, or illuminant, that is reflected by an object. Therefore, no inbuilt white balance (e.g. cloudy, tungsten or even colour temperature) is correct. In order to understand why this is the case, some basic concepts related to white balancing will be reviewed.

In conventional visible-reflected imaging, a white balance must be used to compensate for the spectral distribution of the light source or illuminant (e.g. flash, LED, tungsten-halogen, etc). Capturing a white balance consists of recording

cantidad de radiación ambiental presente, si bien valores entre 2 s - 30 s y f1.8 y f/8 se utilizan habitualmente. Una vez que el entorno de trabajo se ha oscurecido lo más posible, se puede capturar una imagen sin fuentes UV para evaluar la cantidad de radiación atmosférica de tipo (a). Si los niveles de radiación atmosférica de tipo (a) se consideran aceptables, el usuario puede comenzar con una apertura amplia y un largo tiempo de exposición, y reducir progresivamente ambos para lograr la mejor exposición y la profundidad de campo.

Para los flashes, las condiciones de captura dependen de la cámara y del flash utilizado pero, en términos generales, la potencia del flash se establece en el valor más alto posible (para lograr la máxima salida de UV), con el zoom, si está presente, adaptado al área bajo investigación y a la lente utilizada; el tiempo de exposición es normalmente alrededor de 1/200 - 1/160 s; la apertura dependerá de la fluorescencia del objeto y de la cantidad de radiación ambiental presente, pero los valores entre f1.8 y f/8 normalmente proporcionan resultados razonables. De manera similar a lo que se ha explicado con anterioridad, la cantidad de radiación atmosférica de tipo (a) se puede evaluar capturando una imagen sin flash. En general, la cantidad de radiación ambiental dispersa y radiación parasitaria puede, en todos los casos, evaluarse en el estándar de reflectancia del 99% no luminiscente.

Balance de blancos. La elección de un balance de blancos para la captura es un problema habitual de las imágenes UVL, ya que las cámaras disponibles en el mercado están diseñadas para capturar la luz que proviene de una fuente de luz, o iluminante, que es reflejada por un objeto. Por lo tanto, ningún balance de blancos incorporado (por ejemplo, nublado, tungsteno o incluso temperatura de color) es correcto. Para entender por qué sucede esto, se revisarán algunos conceptos básicos relacionados con el balanceo de blancos.

En la imagen visible reflejada convencional, debe usarse un balance de blancos para compensar la

a known white surface under the lighting condition used for imaging. In simple words, by capturing a surface known to be white, i.e. the white balance, the camera software will increase or decrease the RGB values to make the surface actually look white on the monitor. As the amounts of red, green and blue are different in different light sources, the camera RGB adjustments will be different for each different light source; the camera software therefore will make different software compensations depending on the lighting conditions and the relative sensitivity of the sensor in the R, G and B range. It should be noted here that the sensitivity of a silicon sensor is bell-shaped, with its maximum in the G range (Aldrovandi et al., 2005, p. 10, Fig. 3).

UV-induced luminescence imaging in the visible range does not capture reflected light, but instead, as mentioned, captures the emission of a radiation source (the luminescence of the object in this case). Therefore, the camera should not be compensated for external light sources, but only for the sensitivity of the detector under the specific experimental conditions. In an ideal situation, the camera would provide RGB values compensated for the detector sensitivity, but not for a specific radiation source. An E illuminant, that is an ideal radiation source with equal emissions at all wavelengths, would be needed to calibrate the camera, but this is far from straightforward. The closest alternative to a E illuminant is a 5500 K temperature, which is normally available amongst the choices of the various white balances. Alternative methodologies have been introduced, and include setting the white balance to high color temperature; the addition of materials of known emissions as standards.⁶ (Warda et al.,

distribución espectral de la fuente de luz o del iluminante (por ejemplo, flash, LED, tungsteno-halógeno, etc.). La captura de un balance de blancos consiste en grabar una superficie blanca conocida bajo la condición de iluminación utilizada para la toma de imágenes. En palabras sencillas, al capturar una superficie que se sabe que es blanca, es decir, el balance de blancos, el software de la cámara aumentará o disminuirá los valores RGB para que la superficie se vea realmente blanca en el monitor. Como las cantidades de rojo, verde y azul son diferentes en diferentes fuentes de luz, los ajustes RGB de la cámara serán diferentes para cada fuente de luz diferente; el software de la cámara por lo tanto hará diferentes compensaciones de software dependiendo de las condiciones de iluminación y la sensibilidad relativa del sensor en el rango R, G y B. Cabe señalar aquí que la sensibilidad de un sensor de silicio tiene forma de campana, con su máximo en el rango G (Aldrovandi et al., 2005, p. 10, Fig. 3).

La imagen de luminiscencia inducida por UV en el rango visible no captura la luz reflejada, sino que, como ya se mencionó, captura la emisión de una fuente de radiación (la luminiscencia del objeto en este caso). Por lo tanto, la cámara no debe ser compensada por fuentes de luz externas, sino solo por la sensibilidad del detector bajo las condiciones experimentales específicas. En una situación ideal, la cámara proporcionaría valores RGB compensados por la sensibilidad del detector, pero no por una fuente de radiación específica. Para calibrar la cámara se necesitaría un iluminante E, que es una fuente de radiación ideal con emisiones iguales en todas las longitudes de onda, aunque esto no es sencillo. La alternativa más próxima a un iluminante E es una temperatura de 5500 K, que normalmente está disponible entre las opciones de los distintos balances de blancos. Se han introducido metodologías alternativas, e incluyen el ajuste del balance de blancos a alta temperatura de color; la adición de materiales de emisiones

⁶ The long-term stability of luminescent materials is not well known and their reliability should be tested.

2011, p. 156; McGlinchey Sexton et al., 2014; Cosentino, 2015, pp. 55-56); and a mathematical reconstruction of the white point, based on the known characteristics of the light source used for visible imaging (Dyer et al., 2013, pp. 28-30).

When choosing a white balance, it is important to consider the effects it has on the resulting image, when displayed on monitors or printed. Monitors and printers should also be calibrated.

If none of the above methodologies are available to the user, it is important to maintain consistency in the procedures and to capture in raw mode in order to allow for future modifications of the white point. For this study and internal consistency, a fixed white balance of 5500 K was used for all excitation sources and experimental conditions.

Exposure – emission intensity. As for the white balance, there is no standard for capturing the emission intensity of a luminescent compound. If the exposure is increased, if the excitation source is placed nearer the object, or if its output increased, the luminescent compound will appear brighter. Emission intensity can therefore be determined only *relatively* to compounds of known emissions. However, in real conditions, it is likely to find strongly and weakly luminescent compounds side by side. The *correct* exposure can therefore be determined by the question that is being asked, e.g. presence or absence of a consolidant, a varnish, or a small amount of a colorant or impurity. For example, it is perfectly acceptable to capture two UV-induced luminescence images with two different exposures/intensities; one in which the highly luminescent material is well exposed and one in which the weakly luminescent compound is well exposed (and where the highly luminescent compound is likely to be overexposed). High

conocidas como estándares⁶ (Warda et al., 2011, p. 156; McGlinchey Sexton et al., 2014; Cosentino, 2015, pp. 55-56); y una reconstrucción matemática del punto blanco, basada en las características conocidas de la fuente de luz utilizada para las imágenes visibles (Dyer et al., 2013, pp. 28-30).

Al elegir un balance de blancos, es importante tener en cuenta los efectos que tiene en la imagen resultante cuando se muestra en monitores o se imprime. Los monitores y las impresoras también deben ser calibrados.

Si ninguna de las metodologías anteriores está disponible para el usuario, es importante mantener la coherencia en los procedimientos y capturar en modo raw (en bruto, sin procesar) para permitir futuras modificaciones del punto blanco. Para este estudio y por consistencia interna, se usó un balance de blancos fijo de 5500 K para todas las fuentes de excitación y condiciones experimentales.

Exposición - intensidad de emisión. En cuanto al balance de blancos, no existe un estándar para capturar la intensidad de emisión de un compuesto luminescente. Si la exposición aumenta, si la fuente de excitación se coloca más cerca del objeto o si aumenta su salida, el compuesto luminescente aparecerá más brillante. Por lo tanto, la intensidad de emisión se puede determinar solo en relación a los compuestos de emisiones conocidas. Sin embargo, en condiciones reales, es posible encontrar compuestos fuerte y débilmente luminescentes uno al lado del otro. Por lo tanto, la exposición *correcta* debe de determinarse en base a la pregunta que se formula, (ej. por la presencia o ausencia de un consolidante, un barniz o una pequeña cantidad de un colorante o impureza). Por ejemplo, es perfectamente aceptable capturar dos imágenes de luminiscencia inducidas por UV con dos exposiciones / intensidades diferentes; uno en el que el

⁶ La estabilidad a largo plazo de los materiales luminescentes no es bien conocida y su fiabilidad debería de estudiarse.

dynamic range composition of multiple exposures can also be considered. Adjusting the exposure to a material of known emission might result in the loss of information on materials which are much less luminescent. Therefore, there are no *correct* or *incorrect* exposure settings, but only those relative to other compounds and relevant to the question. It is advised to test the various emission ranges of an object before deciding which settings to use.

Risks. Operators must always use UV protection (UV goggles and skin protection) and exposure must be minimized, for both the object and the operator. For a comprehensive discussion on risks see (Warda et al., 2011, pp. 151-152).

Naming convention. An important aspect of good practice in documentation is devoted to appropriate naming conventions, which should record the excitation source and the filter setups (e.g. Object name_#_Ex365+UG11+BG38_EmiDAS+KV418_#), where the symbol # may indicate a sequential number, in case of multiple views, magnifications and exposures. Information on the camera used, lens, shutter speed, ISO and aperture are normally automatically recorded in the metadata.

Pigment-binder interaction and other complications. An important aspect to consider when interpreting luminescence phenomena is the interaction between elements inside paint layers. A typical example is the interaction between a luminescent compound, e.g. the binder, and a non-luminescent compound, e.g. a pigment. If a non-luminescent pigment, e.g. yellow ochre, is present in a matrix of a whitish-bluish luminescent binder, it may partially absorb the luminescence of the binder, which will change the overall color and intensity of the emission from whitish/bluish to

material altamente luminiscente está bien expuesto y otro en el que el compuesto débilmente luminiscente está bien expuesto (y donde es probable que el compuesto altamente luminiscente esté sobreexpuesto). También se puede considerar la composición de alto rango dinámico de exposiciones múltiples. Ajustar la exposición a un material de emisión conocida puede ocasionar la pérdida de información sobre materiales que son mucho menos luminiscentes. Por lo tanto, no hay ajustes de exposición *correctos* o *incorrectos*, sino solo aquellos relativos a otros compuestos y relevantes para la pregunta. Se recomienda probar los distintos rangos de emisión de un objeto antes de decidir qué ajustes usar.

Riesgos. Los operadores siempre deben usar protección UV (gafas UV y protección de la piel) y la exposición debe minimizarse, tanto para el objeto como para el operador. Para una discusión completa sobre los riesgos, ver (Warda et al., 2011, pp. 151-152).

Acuerdo en la denominación. Un aspecto importante de la buena práctica en la documentación corresponde a los acuerdos que se establecen en el uso de la nomenclatura apropiada, que debe registrar la fuente de excitación y las configuraciones de filtro (por ejemplo, nombre de objeto_#_Ex365 + UG11 + BG38_EmiDAS + KV418_#), donde el símbolo # puede indicar un número secuencial, en caso de múltiples vistas, ampliaciones y exposiciones. La información sobre la cámara utilizada, la lente, la velocidad de obturación, la ISO y la apertura se registran habitualmente de forma automática en los metadatos.

Interacción pigmento-aglutinante y otras complicaciones. Un aspecto importante a considerar al interpretar fenómenos de luminiscencia es la interacción entre los elementos dentro de los estratos pictóricos. Un ejemplo típico es la interacción entre un compuesto luminiscente (ej. aglutinante) y un compuesto no luminiscente (ej. un pigmento). Si es un pigmento no luminiscente (ej. ocre amarillo), está presente en una matriz de

yellowish. Therefore, a yellow luminescence is not necessarily the result of the presence of a yellow emitting organic colorant. This is true for all other colored compounds and luminescent materials. Mathematical corrections, based on the interactions between radiation and matter, have successfully been suggested to address this issue and to distinguish between *apparent* emissions and real emissions (Pottier et al., 2018; Verri et al., 2008a; Verri et al., 2008b; Verri, 2007). An open source software that performs such correction is available online (Dyer et al., 2013).

Luminescence emissions are broad and can cover a wide range, from, for example, green to infrared, as observed in Fig. 24, in which a long exposure may make non-cadmium containing pigments appear as cadmium pigments. In this particular scenario, if a material has a maximum in the green-red range (e.g. madder lake (Clementi et al., 2008), it will likely have an emission that will tail off in the deep red and infrared ranges because of the broad emission. When capturing a UVL image in the IR range (e.g. above 700-780 nm), it is possible to mistake the tail for a real emission in the infrared. In this case, a cadmium standard may help in distinguishing a real emission from a cadmium-based pigment from an apparent emission caused by a tail of another emission.

Luminescence phenomena are complex and may be affected by several factors (alongside the experimental complications discussed above), including concentration and quenching—that is the deactivation of luminescence centers by other compounds, e.g. some metals (Cu, Fe, etc.), the formation of different compounds, etc. (Lakowitz, 2006; Verri et al., 2008 b, p. 3; Verri et al., 2008a).

un aglutinante luminiscente de color blanquecino azulado, puede absorber parcialmente la luminiscencia del aglutinante, lo que cambiará el color y la intensidad de la emisión de blanquecino/azulado a amarillento. Por lo tanto, una luminiscencia amarilla no es necesariamente el resultado de la presencia de un colorante orgánico emisor amarillo. Esto se cumple en todos los demás compuestos de color y materiales luminiscentes. Algunas correcciones matemáticas, basadas en las interacciones entre la radiación y la materia, se han sugerido con éxito para abordar este problema y distinguir entre las emisiones aparentes y las emisiones reales (Pottier et al., 2018; Verri et al., 2008a; Verri et al., 2008b; Verri, 2007). Existe un software de código abierto en línea que realiza dicha corrección (Dyer et al., 2013).

Las emisiones de luminiscencia son amplias y pueden cubrir una amplia gama, desde, por ejemplo, verde a infrarrojo, como se observa en la Fig. 24, en la que una exposición prolongada puede hacer que los pigmentos que no contienen cadmio aparezcan como pigmentos de cadmio; En este contexto particular, si un material tiene un máximo en el rango verde-rojo (ej. laca de granza (Clementi et al., 2008), probablemente tendrá una emisión que se reducirá en los rangos rojo oscuro e infrarrojo, debido a la amplia emisión. Al capturar una imagen UVL en el rango de IR (por encima de 700-780 nm), es posible considerar erróneamente la cola como una emisión real en el infrarrojo. En este caso, un estándar de cadmio puede ayudar a distinguir una emisión real de un pigmento a base de cadmio de una emisión aparente causada por la cola de otra emisión.

Los fenómenos de luminiscencia son complejos y pueden verse afectados por varios factores (junto con las complicaciones experimentales analizadas anteriormente), incluida la concentración y la extinción, que es la desactivación de los centros de luminiscencia por otros compuestos tales como algunos metales (Cu, Fe, etc.) o la formación de diferentes compuestos, etc. (Lakowitz, 2006; Verri et al., 2008b, p. 3; Verri et al., 2008a).

Conclusions

Photo-induced luminescence imaging is a mapping tool, which allows the recording of distribution maps of luminescent materials, such as, for example, varnishes, colorants, consolidants or salts. The importance of this information is paramount, as it can shed light on the making of art or provide crucial insights into and for conservation interventions. However, photo-induced luminescence imaging captured with commercially available tools, as described in this paper, is a simplification—reduced to a few bands (R, G, B and IR)—of the complexities related to luminescence emission. It should therefore be clear that, in general, luminescence imaging is *not* an identification tool, but a means to characterize phenomena.

Far from being a magic *black box*, luminescence imaging is a powerful, yet complex investigative technique, which requires a thorough understanding of equipment, experimental conditions and interactions between materials. While luminescence imaging may not provide the analytical answer for a particular behavior, it is capable of creating distribution maps of this behavior across a surface. If conservators and conservation scientists critically evaluate the acquisition parameters and perform a careful interpretation of the information recorded in the images in order to avoid over-simplification and over-interpretation of their results, luminescence imaging can help them make better sense of the location of materials and their layering in an object, a vital step for the selection of particular points of interest for more in-depth investigations using methods that allow for full analysis of these materials.

Conclusiones

La imagen de luminiscencia fotoinducida es una herramienta de mapeo que permite el registro de mapas de distribución de materiales luminiscentes, como, por ejemplo, barnices, colorantes, consolidantes o sales. La importancia de esta información es fundamental, ya que puede arrojar luz sobre la creación de las obras o proporcionar información crucial sobre y para los tratamientos de conservación. Sin embargo, la imagen de luminiscencia fotoinducida con herramientas disponibles comercialmente, tal y como se describe en este documento, es una simplificación, reducida a unas pocas bandas (R, G, B e IR), de las complejidades relacionadas con la emisión de luminiscencia. Por lo tanto, debe quedar claro que, en general, las imágenes de luminiscencia no son una herramienta de identificación, sino un medio para caracterizar los fenómenos.

Lejos de ser una *caja negra* mágica, la imagen de luminiscencia es una técnica de investigación poderosa, aunque compleja, que requiere una comprensión profunda del equipo, las condiciones experimentales y las interacciones entre materiales. Si bien las imágenes de luminiscencia pueden no proporcionar la respuesta analítica para un comportamiento en particular, sí que son capaces de crear mapas de distribución de este comportamiento en una superficie. Si los conservadores y los científicos de la conservación evalúan críticamente los parámetros de adquisición y realizan una interpretación cuidadosa de la información registrada en las imágenes para evitar ya sea una simplificación excesiva o una excesiva interpretación de sus resultados, las imágenes de luminiscencia pueden ayudar a comprender mejor la localización de los materiales y su disposición en un objeto, un paso fundamental para la selección de puntos de interés particulares para investigaciones más detalladas utilizando métodos que permitan un análisis completo de estos materiales.

References | Bibliografía

- Accorsi, G., Verri, G., Acocella, A., Zerbetto, F., Lerario, G., Gigli, G., Saunders, D., and Billinge, R. (2014). Imaging, photophysical properties and DFT calculations of manganese blue (barium manganate(VI) sulphate) – a modern pigment. *Journal of Chemical Communications*, 50(97), pp. 15297-15300. <https://doi.org/10.1039/C4CC01986E>
- Aldrovandi, A., Altamura, M.L., Cianfanelli, M.T., and Riitano, P. (1996). I materiali pittorici: tavolette campione per la caratterizzazione mediante analisi multispettrale. *Journal of OPD Restauro*, 8, pp. 191-210.
- Aldrovandi, A., Buzzegoli, E., Keller, A. and Kunzelman, D. (2005). Investigation of painted surfaces with a reflected UV false colour technique. Art '05, 8th International Conference in "Non Destructive Investigations and Micronalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage", pp. 1-19. Lecce, Italy.
- Casini, A., Lotti, F., Picollo, M., Stefani, L. and Aldrovandi, A. (2002). Fourier transform interferometric imaging spectrometry: a new tool for the study of reflectance and fluorescence of polychrome surfaces. In *Conservation Science 2002: papers from the conference held in Edinburgh, Scotland 22-24 May 2002* (pp 248-252). Edinburgh, Scotland: Archetype Publications.
- Clementi, C., Doherty, B., Gentili, P.L., Miliani, C., Romani, A., Brunetti, B.G. and Sgamellotti, A. (2008). Vibrational and electronic properties of painting lakes. *Journal of Applied Physics A*, 92(1), pp. 25-33. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4474-6>
- Comelli, D., Artesani, A., Nevin, A., Mosca, S., Gonzalez, V., Eveno, M. and Valentini, G. (2017). Time-Resolved Photoluminescence Microscopy for the Analysis of Semiconductor-Based Paint Layers. *Journal of Materials*, 10(11), pp. 1335-1351. <https://doi.org/10.3390/ma10111335>
- Cosentino, A. (2013). A practical guide to panoramic multispectral imaging. *e-conservation Magazine*, 25, pp. 64-73.
- Cosentino, A. (2015). Practical notes on ultraviolet technical photography for art examination. *Journal of Conservar Património*, 21, pp. 53-62. <https://doi.org/10.14568/cp2015006>
- Davies, A. (2018). *Digital Ultraviolet and Infrared Photography (Applications in Scientific Photography)*. New York: Routledge. <https://doi.org/10.4324/9781315515090>
- Dyer, J., Verri, G., and Cupitt, J. (2013). *Multispectral Imaging in Reflectance and Photo-induced Luminescence Modes: A User Manual*. London: The British Museum.
- Edgerton, H. E. (1970). *Electronic flash, strobe*. New York: MIT Press.
- Lakowitz, J. R. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- Mairinger, F. (2004). UV-, IR- and X-ray imaging. In K. Janssens and R. V. Grieken (Ed.), *Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials*, pp.15-71. Amsterdam: Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0166-526X\(04\)80006-0](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(04)80006-0)
- McGlinchey Sexton, J., Messier, P., and Jiuán Jiuán, C. (2014). UV Innovations: Development and Testing of a Fluorescence Standard for Documenting Ultraviolet Induced Visible Fluorescence. In *AIC 42nd Annual Meeting, Conscientious Conservation: Sustainable choices in Collection Care*, pp. 1-42. San Francisco, CA.
- Pottier, F., Michelin, A., Andraud, C., Goubard, F., and Lavedrine, B. (2018). Characterizing the Intrinsic Fluorescence Properties of Historical Painting Materials: The Case Study of a Sixteenth-Century Mesoamerican Manuscript. *Journal of Applied Spectroscopy*, 72(4), pp. 573-583. <https://doi.org/10.1177/0003702817747276>
- Prutchi, D. (2017). *Exploring Ultraviolet Photography: Bee Vision, Forensic Imaging, and Other NearUltraviolet Adventures with Your DSLR*. Buffalo: Amherst Media.
- Schott. (2015). *Optical Filters*. Consulted on October 21, 2018, Retrieved from https://www.schott.com/d/advanced_optics/8c2cb5d1-4fa1-4b55-ad43-fef20ad89ad4/1.4/schott-optical-filters-2015-catalog-complete-en.pdf.
- Schubert, E. F. (2006). *Light-emitting diodes*. 2nd Edition. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511790546>

- Thoury, M., Delaney, J. K., de la Rie, R., Palmer, M., Morales, K., and Krueger, J. (2011). Near-infrared luminescence of cadmium pigments: in situ identification and mapping in paintings. *Journal of Applied Spectroscopy*, 65(8), pp. 939-951. <https://doi.org/10.1366/11-06230>
- Verri, G. (2007). *An investigation of corrected UV-induced fluorescence for the examination of polychromy*. Vol. MA Dissertation. London: Courtauld Institute of Art.
- Verri, G., Clementi, C., Comelli, D., Cather, S. and Piqué, F. (2008 a). Correction of Ultraviolet-Induced Fluorescence Spectra for the Examination of Polychromy. *Journal of Applied Spectroscopy*, 62(12), pp. 1295-1301. <https://doi.org/10.1366/000370208786822296>
- Verri, G., Clementi, C., Comelli, D., Cather, Saunders, D., and Piqué, F. (2008 b). Post-capture data analysis as an aid to the interpretation of ultraviolet-induced fluorescence images. In D. G. Stork and J. Coddington. (Ed.), *Computer Image Analysis in the Study of Art, Proc. of SPIE-IS&T Electronic Imaging, SPIE*, 681002, pp. 1-12. <https://doi.org/10.1117/12.764463>
- Verri, G. (2009). The application of visible-induced luminescence imaging to the examination of museum objects. In L. Pezzati and R. Salimbeni. (Ed.), *O3A: Optics for Arts, Architecture, and Archaeology II Proceedings of SPIE*, 7391, Munich: SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.827331>
- Verri, G., and Saunders, D. (2014). Xenon flash for reflectance and luminescence (multispectral) imaging in cultural heritage applications. *The British Museum Technical Bulletin*, pp. 83-92.
- Verri, G., Keller, A. T., Pique, F. and Aldrovandi A. (2015). Ultraviolet-Induced Luminescence Imaging in. In F. Piqué and G. Verri. (Ed.), *Organic Materials in Wall Paintings*, pp. 76-82. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- Warda, J., Frey, F., Heller, D., Kushel, D., Vitale, T. and Weaver, G. (2011). *The AIC Guide to Digital Photography and Conservation Documentation*. 3rd Edition. A cura di Jeffrey Warda. New York: American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.
- Williams, R., and Williams, G. (1993). Ultraviolet, Infrared & Fluorescence Photography. *Journal of Biological Photography*, 61(4), pp. 115-132.
- Yen M., W., Shonoiya, S., and Yamamoto, H. (2007). *Phosphor Handbook*. Boca Raton: CRC Press.

PHOTO-LUMINESCENCE IMAGING SPECTROSCOPY FOR POLYCHROME OBJECTS

ESPECTROSCOPÍA DE IMAGEN FOTOLUMINISCENTE PARA OBJETOS POLICROMADOS

John K. Delaney
National Gallery of Art, USA.
J-Delaney@nga.gov

Photo-luminescence is the emission of light after the absorption of light or other electromagnetic radiation. When the subsequent emission of photons occurs shortly following the excitation by light the process is referred to as fluorescence. Examples of fluorescence in cultural heritage works of art include the emission of light from red-laked colorants. Practically speaking the fluorescence emission occurs as long as the paint is being excited. The term phosphorescence is used to identify light emission processes that occur after the excitation is turned off. The time delay here is typically microseconds to as long as seconds, depending on the type of excited transition from which the emission occurs. An example of phosphorescence seen in cultural heritage pigments is the

La fotoluminiscencia es la emisión de luz que se produce después de la absorción de luz u otro tipo de radiación electromagnética. La posterior emisión de fotones que tiene lugar poco después de la excitación por luz se denomina fluorescencia. Ejemplos de fluorescencia en las obras de arte de patrimonio cultural los encontramos en la emisión de luz producida por colorantes de laca roja. En la práctica, la emisión de fluorescencia se produce mientras se excita la superficie pictórica. El término fosforescencia se usa para identificar los procesos de emisión de luz que ocurren una vez se apaga la fuente de excitación. El tiempo de retardo aquí suele ser de microsegundos a segundos, dependiendo del tipo de transición de excitación desde la cual se produce la emisión. Un ejemplo de fosforescencia que se observa en los pigmentos comúnmente utilizados en patrimonio

far-red shifted emission of light, beyond 650 nm, observed from cadmium sulfide (de la Rie, 1982; Delaney et al., 2010; Thoury et al., 2011) (Fig. 1). This emission occurs from the trap states that are below the conduction band, which are the result of surface defects at the cadmium sulfide crystal surface. The light emission from these states goes on for milliseconds, which is longer compared to fluorescence emission, which typically only lasts for nanoseconds. Thus the processes of fluorescence and phosphorescence all fall under the phenomena of luminescence.

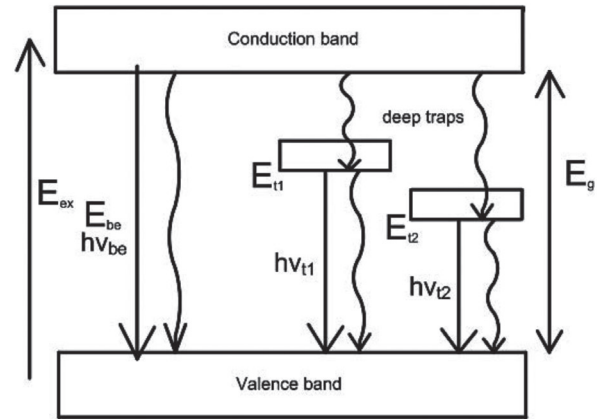
In general the luminescence emission spectrum, often a plot of the relative amount of light emitted at each wavelength, is red shifted and is a mirror image of the absorption spectrum of the light emitting pigments. Practically, this means one should excite the pigment –which emission one is measuring– at a lower wavelength (higher energy), than the wavelengths that one is going to image at. In practical terms this means using an UV excitation source, such as a Wood lamp or an UV LED lamp. However, in luminescence imaging spectroscopy, where the emitted light will be divided into narrow spectral channels, there is a need to ensure maximum emission intensity of the pigment or pigments of interest. Secondly, one would like to ensure that the pigment, or pigments of interest, dominate the emission spectrum acquired and that the spectrum is not dominated by the emission from other materials, such as the aged paint binder. Since the emission intensity depends both on the absorption coefficient (how well the pigment absorbs light) as well as on the intensity of the excitation light, it is often better to excite at those wavelengths where the pigments of interest have their strongest absorption. For example, to optimally excite a red-lake pigment, the excitation should be in the green rather than the UV spectral region. This will also help to limit the broadband emission from the aged paint

cultural es la emisión de luz desplazada hacia el rojo lejano, más allá de los 650 nm, observada para el sulfuro de cadmio (de la Rie, 1982; Delaney et al., 2010; Thoury et al., 2011) (Fig. 1). Esta emisión se produce desde los estados trampa que están debajo de la banda de conducción, que son el resultado de defectos en la superficie de los cristales de sulfuro de cadmio. La emisión de luz de estos estados se prolonga durante milisegundos, siendo así más larga que la emisión de fluorescencia, que típicamente dura solo nanosegundos. Así, los procesos de fluorescencia y fosforescencia son considerados fenómenos de luminiscencia.

En general, el espectro de emisión de luminiscencia, a menudo una gráfica de la cantidad relativa de luz emitida en cada longitud de onda, vira al rojo y es una imagen espejo del espectro de absorción de luz emitida por los pigmentos. En la práctica, esto significa que uno debe excitar el pigmento –cuya emisión está midiendo– a una longitud de onda más baja (energía más alta), que las longitudes de onda a las que se va a producir la imagen. En términos prácticos, esto significa usar una fuente de excitación UV, como una lámpara de Wood o una lámpara UV LED. Sin embargo, en la espectroscopía de imagen por luminiscencia, donde la luz emitida se dividirá en canales espectrales estrechos, existe la necesidad de garantizar la máxima intensidad de emisión del pigmento o pigmentos de interés. En segundo lugar, hay que asegurarse de que el pigmento, o pigmentos de interés, dominen el espectro de emisión adquirido y que el espectro no esté dominado por la emisión de otros materiales, como el aglutinante en una pintura envejecida. Dado que la intensidad de la emisión depende tanto del coeficiente de absorción (cómo de bien absorbe la luz el pigmento) como de la intensidad de la luz de excitación, a menudo es mejor excitar en aquellas longitudes de onda donde los pigmentos de interés tienen su absorción más fuerte. Por ejemplo, para excitar de manera óptima un pigmento de laca roja, la excitación debe producirse en la región verde en lugar de en la región del espectro correspondiente al UV. Esto también ayudará a limitar la emisión de banda ancha del aglutinante

Figure 1 | Simplified energy diagram for cadmium sulfide (CdS) bulk crystals. E_g is the bandgap energy difference between the valence and the conduction bands. E_{be} corresponds to the energy of the band edge emission. E_{t1} and E_{t2} are the energy differences between the valence band and the trap levels induced by crystal defects, from which radiative decay may occur. Radiative decays are represented by solid vectors and non-radiative decays by wavy lines. (Thoury et al., 2011).

Figura 1 | Diagrama de energía simplificado para cristales a granel de sulfuro de cadmio (CdS). E_g es la diferencia de brecha energética entre la valencia y las bandas de conducción. E_{be} corresponde a la energía de la emisión del borde de la banda. E_{t1} y E_{t2} son las diferencias de energía entre la banda de valencia y los niveles de trampa inducidos por defectos cristalinos, a partir de los cuales puede producirse la desintegración radiativa. Las desintegraciones radiativas están representadas por vectores sólidos y las desintegraciones no radiativas por líneas onduladas. (Thoury et al., 2011).



binder in favor of the emission from the pigment. Thus, by choosing the spectral range of excitation, one can help to ensure collecting a more optimal emission spectrum, especially in the case of imaging spectroscopy.

The objective of luminescence imaging spectroscopy, like reflectance imaging spectroscopy, is to acquire a sufficient number of contiguous emission images such that the emission spectrum for each spatial pixel position in the image can be generated. The number and spectral width of each spectral band image often depends on the emitting colorants of interest that need to be separated or identified. Given that the emission spectra of colorants present in cultural heritage objects lack narrow spectral features in the absorption spectra, the spectral bandwidths chosen can be broader (i.e. tens of nm instead of a few nm). The larger spectral bandwidth helps with the lower light levels too. While contiguous sampling is always desired for practical purposes, it may not always be necessary for cultural heritage science, where only a limited number of pigments are known to be present, for example in painted historical sculpture artifacts.

en una pintura envejecida favoreciendo así la emisión del pigmento. Por lo tanto, elegir el rango espectral de excitación, puede ayudar a asegurar que el espectro de emisión adquirido es más adecuado, especialmente en el caso de la espectroscopía de imagen.

El objetivo de la espectroscopía de imagen por luminescencia, al igual que sucede con la espectroscopía de imagen de reflectancia, es adquirir un número suficiente de imágenes de emisión contiguas de manera que se pueda generar el espectro de emisión para cada posición de píxel espacial en la imagen. El número y el ancho espectral de cada imagen de banda espectral a menudo dependen de los colorantes emisores de interés que se quieren separar o identificar. Dado que los espectros de emisión de colorantes presentes en los objetos del patrimonio cultural carecen de características espectrales restringidas en los espectros de absorción, los anchos de banda espectrales elegidos pueden ser más amplios (es decir, decenas de nm en lugar de unos pocos nm). Un ancho de banda espectral más grande también ayuda con los niveles de luz más bajos. Si bien el muestreo contiguo siempre se recomienda para fines prácticos, puede que no siempre sea necesario para la ciencia del patrimonio cultural, donde se sabe que solo hay un número limitado de pigmentos presente,

Various terms are used to denote the collection and meaning of the assembled emission images acquired of polychrome works of art. Since the term used for the image product should denote what information has been collected, some care in the terminology or description is in order. The simplest emission image *cube* is the one acquired using a color camera, perhaps with an added filter, to allow the capture of the spectral region from ~750 to 1000 nm, the near infrared region (NIR), as well. From the blue, green, red and NIR images, several false color composite images can be made. The question that arises is how to adjust the histogram of each image. If the histograms are adjusted independently for each channel to display the actual range of gray levels, the product image is maybe better denoted as a *false color image* and not a *multispectral image*, the reason being the spectral relationship between the images is not shown. If the intensities of the images are adjusted to represent the relative spectral intensities of the emission of the object at the wavelengths used, then the term *multispectral image* might be more correct. The distinction is on what type of information is being presented to the viewer. Both types of composite images give the variation of the intensity of the emission from an object within each spectral band. Only the latter gives some information about the band-to-band emission intensity. This denotes the difference between multi-band imaging, where no information about the relative spectral emission intensity is given, versus imaging emission spectroscopy, where it is. In the end, it best to describe how the false color composite image was made to ensure clarity.

The instrumentation needed to acquire spectral image cubes of luminescence from polychrome cultural heritage objects includes:

- a) An excitation source, which illuminates the area of interest.

por ejemplo, en objetos históricos tales como escultura policromada.

Son varios los términos utilizados para denominar a la recopilación y el significado de las imágenes de emisión ensambladas adquiridas de obras de arte policromadas. Dado que el término utilizado para describir la imagen producida debe indicar qué información se ha recopilado, es necesario poner algo de cuidado en la terminología o la descripción. El *cubo* de imagen de emisión más simple es el que se obtiene con una cámara de color, quizás con un filtro adicional, para permitir la captura de la región espectral de ~ 750 a 1000 nm, y también la región del infrarrojo cercano (NIR). Desde las imágenes azul, verde, roja y NIR, se pueden crear varias imágenes compuestas de falso color. La pregunta que surge es cómo ajustar el histograma de cada imagen. Si los histogramas se ajustan independientemente para que cada canal muestre el rango real de niveles de gris, quizás mejor denominar *imagen en falso color* a la imagen resultante y no *imagen multispectral*, porque no se muestra la relación espectral entre las imágenes. Si las intensidades de las imágenes se ajustan para representar las intensidades espectrales relativas de la emisión del objeto en las longitudes de onda utilizadas, entonces el término *imagen multispectral* podría ser más correcto. La distinción se basa en qué tipo de información se quiere presentar al espectador. Ambos tipos de imágenes compuestas dan la variación de la intensidad de la emisión de un objeto dentro de cada banda espectral. Solo este último proporciona información sobre la intensidad de emisión de banda a banda. Esto denota la diferencia entre imágenes de múltiples bandas, donde no se proporciona información sobre la intensidad de emisión espectral relativa, en comparación con la espectroscopía de emisión de imágenes, donde sí se proporciona. Al final, lo mejor es describir cómo se hizo la imagen compuesta en falso color para garantizar la claridad.

La instrumentación necesaria para adquirir cubos de imágenes espectrales de luminiscencia de objetos de patrimonio cultural policromado incluye:

- b) A dispersive optical system such as optical filters or a dispersive imaging spectrometer.
 - c) An array of detectors (camera).
 - d) A diffuse white card for flat fielding the excitation.
 - e) An emission reference target with a known relative emission spectrum, when excited with the excitation used for imaging the art object.
- a) Una fuente de excitación, que ilumina el área de interés.
 - b) Un sistema óptico dispersivo, como filtros ópticos o un espectrómetro de imágenes dispersivo.
 - c) Una serie de detectores (cámara).
 - d) Una tarjeta blanca difusa para la corrección de campo plano de la excitación.
 - e) Un objetivo de referencia de emisión con un espectro de emisión relativa conocido, cuando se excita con la excitación utilizada para obtener imágenes del objeto artístico.

Excitation Source: The choice of an excitation source varies with the imaging application. A variation of large UV lamps capable of illuminating large sections of paintings can be found in many conservation studios. When non-UV illumination is desired, LED lamps are common, though the long emission tail of such lamps needs to be considered and they work best when the excitation source is separated from the spectral range of the emission to be imaged. Laser sources are spectrally ideal but it is challenging to achieve a uniform wide illumination area given their Gaussian beam profile. Utilizing a projection light system such as an antiquated commercial 35mm-film slide projector gets around many problems and allows the use of small filters. Such projectors do not have UV or thermal light and are quite uniform for illuminating in the spectral range from ~400 to 800 nm. The integral projection lens allows the area to be illuminated to be adjusted from ~10 cm² to many meters-squared.

Dispersive Optical System: While there is a large range of optical solutions, most researchers in cultural heritage science have utilized either multiple interference filters or an imaging dispersive spectrometer and in one case a Fourier transform (FT) imaging system. While filters provide the simplest solution especially for systems requiring high

Fuente de excitación: la elección de una fuente de excitación varía según la aplicación que se quiera dar a las imágenes. En muchos centros de conservación se puede encontrar una gran variedad de lámparas UV que pueden iluminar grandes superficies de las obras pictóricas. Cuando se desea una iluminación sin luz UV, las lámparas LED son más comunes, aunque se debe considerar la larga cola de emisión de dichas lámparas y que funcionan mejor cuando la fuente de excitación se separa del rango espectral de la emisión a fotografiar. Las fuentes de láser son espectralmente ideales, pero es difícil lograr un área de iluminación amplia y uniforme dado su perfil de haz Gaussiano. El uso de un sistema de luz de proyección, como un proyector de diapositivas de película de 35 mm comercial anticuado, soluciona muchos problemas y permite el uso de filtros pequeños. Dichos proyectores no tienen luz UV o térmica y la iluminación es bastante uniforme en el rango espectral de ~ 400 a 800 nm. La lente de proyección integral permite que el área a iluminar se ajuste de ~ 10 cm² a muchos metros cuadrados.

Sistema óptico dispersivo: si bien existe una amplia gama de soluciones ópticas, la mayoría de los investigadores en ciencias del patrimonio cultural han utilizado múltiples filtros de interferencia o un espectrómetro dispersivo

spatial resolution, the use of filters often requires some form of image registration to account for shifts caused by the filters or magnification changes from uncorrected chromatic aberration in the lenses (Conover, Delaney and Loew, 2015).

Camera: As the emission intensity is a fraction of the exciting light, often tens of or a few percent, a high-sensitivity camera is required that is optimized for low dark current. This allows for long exposures, from 100 of milliseconds to seconds. Since the vast majority of emission spectra of interest fall between 400 and 1000 nm, Si CCD or Si CMOS cameras are ideal.

Flat-fielding for imaging system response and non-uniform excitation: As in color photography or reflectance imaging spectroscopy, a large white or gray smooth panel that covers the field of view of the camera system is used for field fielding. In this case the flat fielding is done to correct for non-homogeneous excitation of the artwork under study. This correction ensures that comparisons can be made of the intensity of emission across the artwork. A simple method is to take an image of the white panel while it is illuminated by the excitation light and normalize this image by its mean. The emission image cube is then divided by the mean adjusted flat field, prior to relative radiometric calibration.

Relative radiometric calibration of the emission image cube: In *point* or non-imaging reflectance or luminescence spectroscopy, the spectrometer –the instrument that disperses and measures the intensity of light as a function of wavelength, requires a radiometric calibration. This calibration step is key in order to calculate the emission or reflectance spectrum. In general, two approaches can be taken. The first is an absolute radiometric calibration using a standard lamp with known spectral radiance ($\text{Watts/m}^2\text{-nm-sr}$). Using the lamp, a calibration

de imágenes y, en un caso, un sistema de imágenes con transformada de Fourier (FT). Si bien los filtros proporcionan la solución más simple, especialmente para los sistemas que requieren una alta resolución espacial, el uso de filtros a menudo requiere algún tipo de registro de imagen que tenga en cuenta los cambios causados por los filtros o los cambios de aumento de la aberración cromática no corregida en las lentes (Conover, Delaney y Loew, 2015).

Cámara: como la intensidad de la emisión es una fracción de la luz excitante, a menudo de decenas o unas cuantas centésimas, se requiere una cámara de alta sensibilidad que esté optimizada para una baja corriente oscura. Esto permite exposiciones largas, desde 100 milisegundos hasta segundos. Dado que la gran mayoría de los espectros de emisión de interés se encuentran entre 400 y 1000 nm, las cámaras Si CCD o Si CMOS son ideales.

Campo plano (flat-fielding) para la respuesta del sistema de imagen y excitación no uniforme: como en la fotografía a color o espectroscopía de imagen de reflectancia, se utiliza un gran panel liso blanco o gris que cubre el campo de visión del sistema de la cámara para el campo plano (*flat fielding*). En este caso, el campo plano (*flat fielding*) se realiza para corregir la excitación no homogénea de la obra de arte en estudio. Esta corrección garantiza que se puedan hacer comparaciones de la intensidad de la emisión en la obra de arte. Un método simple es tomar una imagen del panel blanco mientras está iluminado por la luz de excitación y normalizar esta imagen por su media. El *cubo* de imagen de emisión se divide entonces por el campo plano medio ajustado, antes de la calibración radiométrica relativa.

Calibración radiométrica relativa del cubo de imágenes de emisión: espectroscopía de reflectancia o luminescencia puntual o sin imágenes, el espectrómetro, el instrumento que dispersa y mide la intensidad de la luz en función de la longitud de onda, requiere una fase de calibración radiométrica. Esta fase del proceso de calibración es clave para calcular el espectro de emisión o

function is calculated by dividing the known spectral radiance of the lamp by the measured response of the spectrometer whose units are typically in digital counts. Using such a calibration function, the measured emission spectra can be plotted as a function of spectral radiance. However, more often than not, there is no need for the relative spectral emission spectrum and a calibrated spectral radiance lamp is not required.

The second approach is to use an in-scene standard with a known emission spectrum. This is analogous to the use of a diffuse white standard to calibrate a reflectance image cube. In the case of reflectance imaging spectroscopy, an in-scene standard with a known reflectance is used to transfer the calibration to the image cube of the art object, which is measured with the same spectral imaging system. For this method only the wavelength dependence of the reflectance of the calibration standard needs to be known. It does not require knowing what the spectral properties of the illuminating light are. This measurement is the relation between the standard and the object being imaged and the result of such a reflectance calibration is an *apparent reflectance* or *reflectance factor*.

A similar strategy can be used for a relative calibration of the emission image cube, with the only difference that the emission spectrum of the reference standard must be measured with the same excitation light spectral profile as the art object to be studied. To make a broad spectral band emission target that spans a large spectral range, for example from 500 to 900 nm, involves using a mixture of emitting colorants. Using the emission standard in the scene with the artwork allows for a straightforward calibration. The ratio between the measured emission from the emitting standard in digital counts and from the reference emission spectrum is used to generate the correction function. In practical terms, each spectral

reflectancia. En general, se pueden tomar dos enfoques. El primero es una calibración radiométrica absoluta utilizando una lámpara estándar con una radiación espectral conocida ($\text{vatios/m}^2\cdot\text{nm}\cdot\text{sr}$). Usando la lámpara, se calcula una función de calibración dividiendo la luminosidad espectral conocida de la lámpara por la respuesta medida por el espectrómetro cuyas unidades están típicamente en conteos digitales. Usando tal función de calibración, los espectros de emisión medidos pueden representarse en función de la radiancia espectral. Sin embargo, la mayoría de las veces no es necesario el espectro de emisión espectral relativa y no se requiere una lámpara de radiación espectral calibrada.

El segundo enfoque es utilizar un estándar en escena con un espectro de emisión conocido. Esto es análogo al uso de un estándar blanco difuso para calibrar cubos de imágenes de reflectancia. En el caso de la espectroscopía de imágenes de reflectancia, se utiliza un estándar en escena con una reflectancia conocida para transferir la calibración al cubo de imagen de la obra de arte, que se mide con el mismo sistema de imagen espectral. Para este método, solo se debe conocer la dependencia de la longitud de onda de reflectancia del estándar de calibración. No requiere saber cuáles son las propiedades espectrales de la luz iluminadora. Esa medida es la relación entre el estándar y el objeto que se está fotografiando y el resultado de tal calibración de reflectancia es una *reflectancia aparente* o un *factor de reflectancia*.

Se puede usar una estrategia similar para una calibración relativa del cubo de imagen de emisión, con la única diferencia de que el espectro de emisión del estándar de referencia debe medirse con el mismo perfil espectral de luz de excitación que el objeto artístico a estudiar. Para lograr un objetivo de emisión de banda espectral amplia que abarque un amplio rango espectral, por ejemplo, de 500 a 900 nm, es necesario utilizar una mezcla de colorantes emisores. El uso del estándar de emisión en escena con la obra de arte permite una

band image is scaled such that the emission at that wavelength matches that of the known standard. This same method has been used to make a calibration target for the use of color cameras (color cal) to capture consistent fluorescence images as well as for calibrating multispectral imaging systems (Delaney et al., 2010).

Once the emission image cube is calibrated to the relative luminescence, then similar tools to find and map materials using reflectance spectroscopy can be used. A basic set of spectral endmembers can be found to make maps using the spectral angle mapper algorithm or to compare with databases (Kruse et al., 1993; Schott, 2007). The latter can be problematic when the emission occurs in regions where the art object has strong absorption. Specifically, self-absorption can lead to distortion of the spectral shape of the emission, making comparison with the databases difficult. The effects of self-absorption have been shown to be minimized using the absorption spectrum for point luminescence measurements of biological systems such as chloroplasts and the same method has been used for the study of several red lakes (Verri, Clementi, Comelli, Cather and Piqué, 2008). The same approach can be used to correct the emission cube for imaging spectroscopy, but this requires collecting the reflectance image cube as well.

Examples

Two examples of photo-luminescence imaging spectroscopy are presented along with a brief description of the instrumentation and image processing used. The first example employed a multispectral camera with a spectral filter wheel to map out the presence of cadmium-based pigments in a painting by Picasso (Delaney et al., 2010). The second example is the use of a push broom line scanning imaging spectrometer to map the use of madder lake in an Fayum painting (Delaney et al., 2017).

calibración sencilla. La relación entre la emisión medida desde el estándar de emisión en conteos digitales y desde la base del espectro de emisión de referencia se utiliza para generar la función de corrección. En términos prácticos, cada imagen de banda espectral se escala de modo que la emisión en esa longitud de onda del estándar coincida con la del estándar conocido. Este mismo método se ha utilizado para hacer un objetivo de calibración para el uso de cámaras a color (color cal) para capturar imágenes de fluorescencia consistentes, así como para calibrar sistemas de imágenes multiespectrales (Delaney et al., 2010).

Una vez que el cubo de imagen de emisión se calibra a la luminiscencia relativa, se pueden usar herramientas similares para encontrar y mapear materiales mediante espectroscopía de reflectancia. Se puede encontrar un conjunto básico de firmas espectrales puras para hacer mapas utilizando el algoritmo mapeador de ángulo espectral o para comparar con bases de datos (Kruse et al., 1993, Schott, 2007). Esto último puede ser problemático cuando la emisión se produce en regiones donde el objeto artístico tiene una fuerte absorción. Específicamente, la auto-absorción puede conducir a la distorsión de la forma espectral de la emisión, lo que dificulta la comparación con las bases de datos. Se ha demostrado que los efectos de la auto-absorción se minimizan utilizando el espectro de absorción para mediciones de luminiscencia puntual de sistemas biológicos como los cloroplastos y se ha utilizado el mismo método para el estudio de varias lacas rojas (Verri, Clementi, Comelli, Cather y Piqué, 2008). El mismo enfoque se puede utilizar para corregir el cubo de emisión para la espectroscopía de imagen, pero esto requiere también la recolección del cubo de imagen de reflectancia.

Ejemplos

En esta sección se presentan dos ejemplos de espectroscopía de imagen de luminiscencia junto con una breve descripción de la instrumentación y el procesamiento de imágenes utilizado. El primer ejemplo utilizó una cámara multiespectral con una rueda de filtro espectral

Example 1: Mapping Cadmium Sulfide using trap state emissions. Luminescence imaging spectroscopy was used to identify and map cadmium sulfide even when present in a paint mixture in Pablo Picasso's painting *Harlequin Musician* in the collection of the National Gallery of Art, Washington DC. Cadmium sulfide (CdS) and cadmium sulfoselenide ($\text{CdS}_{1-x}\text{S}_x$) pigments' reflectance spectra have only a simple *s-shaped* or sharp reflectance transition edge, making their identification difficult, especially since such pigments can be made in a wide range of hues. Cadmium pigments, as semi-conductors, can emit luminescence from their conduction band, or from deep traps associated with surface defects or impurities. The emission from these deep traps is red-shifted into the deep red and near infrared, far from the transition edge and pigment absorption. Two trap states giving rise to two emission bands are typically seen and shift with the reflectance edge (Thoury et al., 2011).

The luminescence image cube was acquired using a visible to near infrared multispectral camera system (400-1000 nm) having 6 spectral filters. The painting was illuminated with blue-green light with two slide projectors (Kodak Ektragraphic III) each having astronomy Kron/Cousins B filters that passed light from 380-520 nm. The emission from the painting in the 650-900 nm spectral range light was collected with six spectral interference filters at 50 nm intervals with a Full width half maximum (FWHM) of 40 nm (Andover Corp). A low noise 4-mega pixel Si CCD array (Retiga-4000R, QImaging) was used, cooled to reduce dark current, with a lens corrected for chromatic aberration from 400 to 1700 nm (Jenoptik). The resulting luminescence image cube was calibrated to relative spectral radiance using an in-scene standard consisting of a mixture of cadmium pigments.

para trazar la presencia de pigmentos a base de cadmio en una pintura de Picasso (Delaney et al., 2010). El segundo ejemplo es el uso de un espectrómetro de imágenes de barrido de líneas de empuje para mapear el uso de laca de grana en una pintura de Al Fayum (Delaney et al., 2017).

Ejemplo 1: Mapeo de sulfuro de cadmio usando las emisiones del estado de trampa. La espectroscopía de imágenes de luminiscencia se usó para identificar y mapear el sulfuro de cadmio, incluso cuando está presente en una mezcla de pintura en el *Arlequín Músico* de Pablo Picasso en la colección de la National Gallery of Art, Washington DC. Los espectros de reflectancia de los pigmentos de sulfuro de cadmio (CdS) y sulfo-seleniuro de cadmio ($\text{CdS}_{1-x}\text{S}_x$) tienen un espectro reflectancia en forma de una simple *s* o un agudo borde de transición de reflectancia, lo que dificulta su identificación, especialmente porque dichos pigmentos se pueden realizar en una amplia gama de tonos. Los pigmentos de cadmio, como semiconductores, pueden emitir luminiscencia desde su banda de conducción o desde trampas profundas asociadas con defectos de la superficie o impurezas. La emisión de estas trampas profundas se desplaza al rojo profundo y al infrarrojo cercano, lejos del borde de transición y la absorción de pigmento. Normalmente, se ven dos estados trampa que dan lugar a dos bandas de emisión y se desplazan con el borde de reflectancia (Thoury et al., 2011).

El cubo de imagen de luminiscencia se adquirió utilizando un sistema de cámara multiespectral que cubría del espectro visible al infrarrojo cercano (400-1000 nm) con 6 filtros espectrales. La pintura se iluminó con luz azul-verde con dos proyectores de diapositivas (Kodak Ektragraphic III) cada uno con filtros de astronomía Kron/Cousins B que permiten el paso de la luz desde 380-520 nm. La emisión de la pintura en el rango de luz espectral de 650-900 nm se recolectó con seis filtros de interferencia espectral a intervalos de 50 nm con un ancho máximo medio completo (FWHM) de 40 nm (Andover Corp). Se usó una matriz de CCD de Si de 4 mega píxeles de bajo ruido (Retiga-4000R,

A false color composite image constructed from the 700, 750, and 800 nm images shows that the green, yellow, and lighter orange paints are luminescent in the NIR, whereas the dark orange is less so, and the red paint of the sleeves does not emit at all (Fig. 2A). Using methods similar to those used to analyze the reflectance image cubes, the primary emission spectra and their spatial distribution in the painting are given in Figure 2B. These results show that the luminescence from the yellow (Harlequin's medallions and stockings), green, and lighter orange paint endmembers all have a peak at 750 nm. The emission spectrum for the deeper orange has a shallower peak at 750 nm. The spectra of the blue emission in the false color image (Fig. 2A) all show decreasing emission intensity from 650 nm to 900 nm, suggesting that their emission peaks are below 650 nm. These spectral components map some of the blue endmembers as well as the white and mauve endmembers. They are assignable to emission from organic binders and white pigments, and maybe an organic red pigment in the case of the mauve endmember. The luminescence image cube shows the green paint emission maximum at 750 nm, similar to that of the yellow and orange and confirmed as yellow cadmium sulfide. Thus, the simplest hypothesis is that the green is a mixture of cadmium yellow and a blue pigment. In this case the pigment was identified as ultramarine (Delaney et al., 2010).

Example 2: Mapping fluorescence from Madder lake. The second example involves the identification and mapping of the fluorescence of madder lake used to paint the tunic in an archaeologically significant Greco-Roman painting titled *Portrait of a Woman* from the second century CE in the collection of the National Gallery of Art in Washington DC (Fig. 3) (Delaney et al., 2017).

QImaging), se enfrió para reducir la corriente oscura, con una lente corregida para la aberración cromática de 400 a 1700 nm (Jenoptik). El cubo de imagen de luminiscencia resultante se calibró a la radiancia espectral relativa utilizando un estándar en escena que consiste en una mezcla de pigmentos de cadmio.

Una imagen compuesta de falso color construida a partir de las imágenes de 700, 750 y 800 nm muestra que las pinturas verde, amarilla y naranja más clara son luminescentes en el NIR, mientras que la pintura naranja oscuro lo es menos, y la pintura roja de las mangas no emite en absoluto (Fig. 2A). Utilizando métodos similares a los utilizados para analizar los cubos de imágenes de reflectancia, los espectros de emisión primaria y su distribución espacial en la pintura se dan en la Figura 2B. Estos resultados muestran que la luminiscencia del amarillo (medallones y medias de Arlequín), verde y ligeros de color naranja claro tienen un pico a 750 nm. El espectro de emisión para el naranja más profundo tiene un pico más bajo a 750 nm. Todos los espectros de emisión azul en la imagen de falso color (Fig. 2A) muestran una intensidad de emisión decreciente de 650 nm a 900 nm, lo que sugiere que sus picos de emisión están por debajo de 650 nm. Estos componentes espectrales mapean algunos de los miembros afines azules, así como los miembros afines a los blancos y malvas. Son asignables a la emisión de aglutinantes orgánicos y pigmentos blancos, y tal vez un pigmento rojo orgánico en el caso del miembro malva. El cubo de imagen de luminiscencia muestra la emisión máxima de pintura verde a 750 nm, similar a la del amarillo y naranja y confirmada como sulfuro de cadmio amarillo. Por lo tanto, la hipótesis más simple es que el verde es una mezcla de amarillo de cadmio y un pigmento azul. En este caso, el pigmento fue identificado como ultramarino (Delaney et al., 2010).

Ejemplo 2: Mapeo de fluorescencia de laca de granza. El segundo ejemplo implica la identificación y el mapeo de la fluorescencia de una laca de granza utilizada para pintar la túnica en una pintura greco-romana de importancia arqueológica titulada *Retrato de una mujer* del siglo II dC en

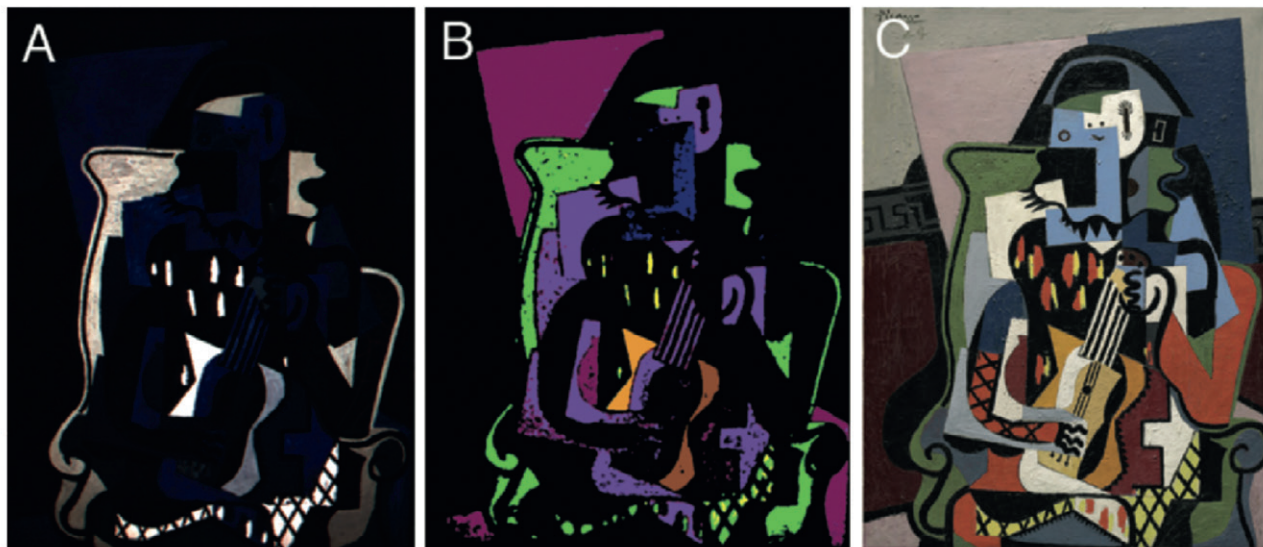
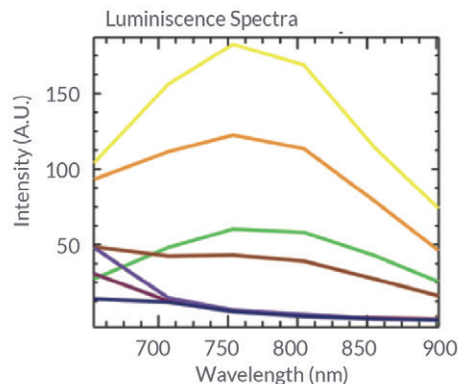


Figure 2 | Results from luminescence imaging spectroscopy after exciting the painting (Picasso's *Harlequin Musician* (1924)) with blue light (380 to 520 nm). (A) False color near-infrared luminescence image (700, 750, and 800 nm) obtained from exciting the painting, (B) map of primary emission spectra (bottom right panel) from the luminescence image cube after median filtering, (C) visible color image for reference. (Bottom right) Luminescent endmember or characteristic spectra: Yellow (yellow line), Bright Orange (orange line), Dark Orange (brown line), Green (green line) all having emission peak at about 750 nm consistent Cadmium Sulfide. (Delaney et al., 2010).

Figura 2 | Resultados de la espectroscopía de imágenes de luminiscencia después de excitar la pintura (*Harlequin Musician* de Picasso (1924)) con luz azul (380 a 520 nm). (A) Imagen de luminiscencia de infrarrojo cercano en falso color (700, 750 y 800 nm) obtenida de la excitación de la pintura, (B) mapa de espectros de emisión primaria (panel inferior derecho) del cubo de la imagen de luminiscencia después del filtrado medio, (C) Imagen de color visible para referencia. (Abajo a la derecha) Miembro final luminiscente o espectros característicos: Amarillo (línea amarilla), Naranja brillante (línea naranja), Naranja oscuro (línea marrón), Verde (línea verde), todos con pico de emisión a aproximadamente 750 nm de sulfuro de cadmio consistente. (Delaney et. Al 2010.)



Preliminary evidence for the presence of red-lake in the woman's purple tunic was inferred from red photo-luminescence induced by a hand held UV lamp. Further evidence came from reflectance spectra from the light colored areas of the purple tunic. These spectra all had small, narrow absorption features at 514 and 549 nm, along with an

la colección de la Galería Nacional de Arte en Washington DC (Fig. 3) (Delaney et al., 2017).

La evidencia preliminar de la presencia de una laca roja en la túnica púrpura de la mujer se dedujo a partir de la foto-luminiscencia roja inducida por una lámpara UV de mano. Otra evidencia provino de los espectros de

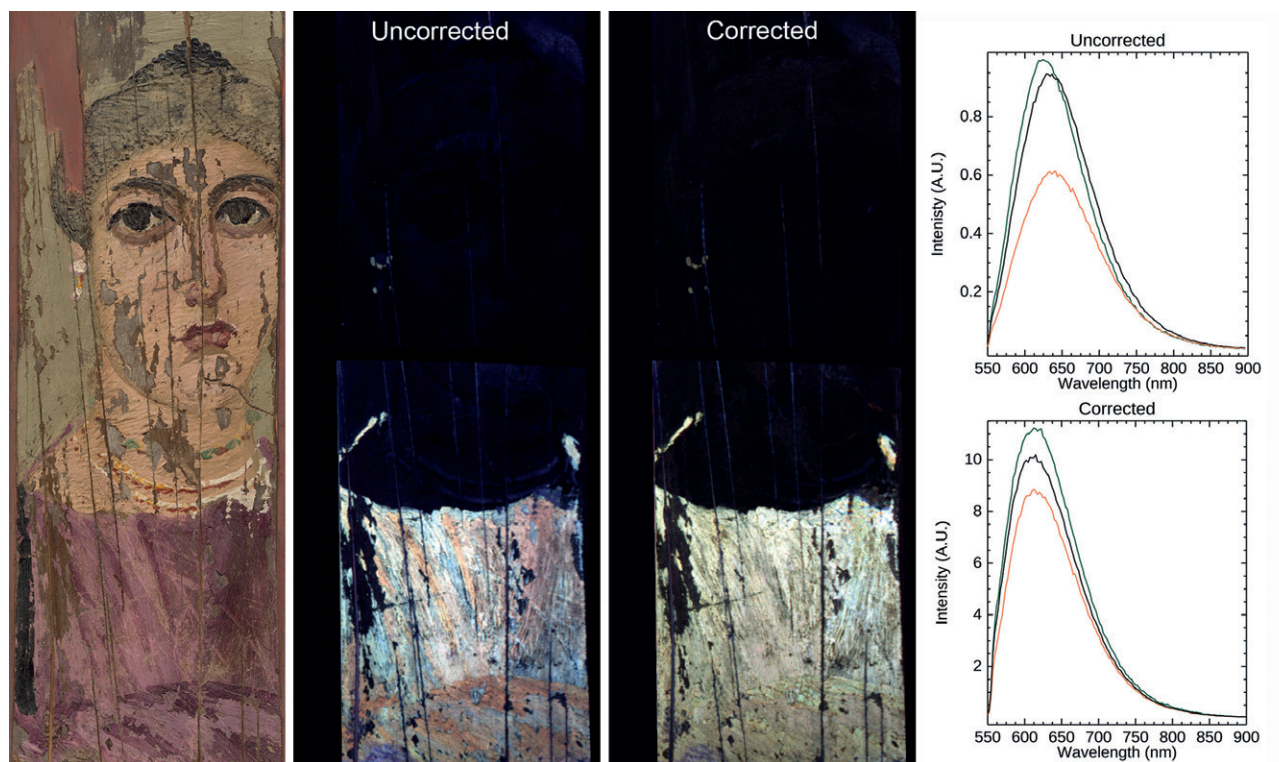


Figure 3 | Results from luminescence imaging spectroscopy after exciting the painting with blue-green light (510-530 nm). (Left) color image of Fayum painting titled *Portrait of a Woman*. (Middle) False color emission images without and with correction for self-absorption. (Left, Top) Emission spectra associated by 'color' to the false color emission image showing the shift in the emission maximum from self-absorption. (Left, Bottom) emission spectra after correction of the emission image cube for self-absorption. After correction for self-absorption all the emission spectra have the same maxima and shape.

Figura 3 | Resultados de la espectroscopía de imágenes de luminiscencia después de excitar la pintura con luz azul-verde (510-530 nm). Imagen de color (izquierda) de la pintura de Fayum titulada *Retrato de una mujer*. (Medio) Imágenes de emisión de color falso sin y con corrección para autoabsorción. (Izquierda, Arriba) Los espectros de emisión asociados por "color" a la imagen de emisión de falso color que muestra el cambio en el máximo de emisión desde la autoabsorción. Espectros de emisión (izquierda, inferior) después de la corrección del cubo de imagen de emisión para autoabsorción. Después de la corrección por autoabsorción, todos los espectros de emisión tienen los mismos máximos y formas.

inflection point in the reflectance spectra in the red (Bisulca et al., 2008). In the dark purple areas of the tunic the small absorption features were not seen and the inflection point was further red shifted. The absorption features observed are more consistent with a plant-derived red-lake substituted anthraquinone such as madder rather than with an insect based colorant (i.e. Polish kermes, lac). While definitive determination requires taking a

reflectancia de las áreas de color claro de la túnica púrpura. Todos estos espectros tenían características de absorción pequeñas y estrechas a 514 y 549 nm, junto con un gran punto de inflexión en el espectro de la reflectancia en el rojo (Bisulca et al., 2008). En las áreas de color púrpura oscuro de la túnica, las pequeñas características de absorción no se vieron y la inflexión se volvió más roja. Las características de absorción observadas son más consistentes con una antraquinona substituida por una laca

micro-sample and performing chemical analysis such as High Performance Liquid Chromatography (HPLC), the goal was to use only non-invasive methods. Thus photo-induced fluorescence imaging spectroscopy was employed to determine the spectral shape of the emission spectra across the complete area of the tunic.

Here a high-sensitivity hyperspectral camera was preferred over the multispectral system used for mapping the Cadmium Sulfide pigments. The hyperspectral camera has narrower spectral band pass, 2.4 vs. 40 nm. The narrower bandpass allows one to get more detailed information on the emission spectrum, such as the wavelength of the emission maximum and spectral shape information such as presence of shoulders. The camera consisted of an imaging spectrometer –in this case a transmission grism (N10E, Specim)– and an array of Si detectors with a CCD readout structure. The Si CCD array is backside side-illuminated, providing a peak quantum efficiency of 96%. The detector array also has an electron multiplying capability to increase the signals from weak light sources (ProEM1024, Princeton Instruments). A scan mirror was used to collect the image cubes instead of moving the camera in front of the painting.

The fluorescence image cubes were collected while the panel was illuminated with light from a slide projector in which a 533 nm shortwave pass-filter (533 nm blocking edge BrightLine SP, Semrock) was placed in the slide holder. A pass-band interference filter (550 nm, FWHM 80 nm, Part #550FS80-50, Andover Corp) was placed on the projection lens to limit the excitation spectral band pass to 510-530 nm. The intensity of the illumination corresponded to the 510-530 nm portion of a ~5k lux white light source. A long wave pass interference filter that passes light above 532 nm (532 nm EdgeBasic LP, Semrock) was

roja de origen vegetal como la laca de granza, más que con un colorante a base de insectos (ej. laca polaca obtenida a partir de insectos). Si bien la determinación definitiva requiere tomar una micro muestra y realizar un análisis químico como la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC de sus siglas en inglés), el objetivo era utilizar solo métodos no invasivos. De este modo, se empleó una espectroscopía de imagen de fluorescencia fotoinducida para determinar la forma espectral de los espectros de emisión en toda el área de la túnica.

Aquí se prefirió una cámara hiperespectral de alta sensibilidad en lugar del sistema multispectral utilizado para mapear el pigmento de sulfuro de cadmio. La cámara hiperespectral tiene un paso de banda espectral más estrecho, 2.4 versus 40 nm. El paso de banda más estrecho permite obtener información más detallada sobre el espectro de emisión, como la longitud de onda del máximo de emisión, e información de la forma espectral, como la presencia de hombros. La cámara consistía en un espectrómetro de imagen –en este caso, una señal de transmisión (N10E, Specim)– y una serie de detectores de Si con una estructura de lectura CCD. La matriz de CCD de Si está iluminada por el lado posterior, lo que proporciona una eficiencia cuántica máxima del 96%. La matriz de detectores también tiene una capacidad de multiplicación de electrones para aumentar las señales de fuentes de luz débil (ProEM1024, Princeton Instruments). Se utilizó un espejo de escaneo para recolectar los cubos de imagen en lugar de mover la cámara a lo largo de la pintura.

Los cubos de imagen de fluorescencia se recolectaron mientras el panel se iluminó con luz de un proyector de diapositivas en el que se colocó un filtro de paso de onda corta de 533 nm (rango de bloqueo de 533 nm BrightLine SP, Semrock) en el soporte de diapositivas. Se colocó un filtro de interferencia de banda de paso (550 nm, FWHM 80 nm, Parte # 550FS80-50, Andover Corp) en la lente de proyección para limitar el paso de la banda espectral de excitación a 510-530 nm. La intensidad de la iluminación corresponde a la porción de 510-530 nm de una fuente

placed on the fore optic of the hyperspectral camera to prevent any excitation radiation from entering the camera.

The diffuse white 2.5 cm diameter standard confirmed that little leakage was observed. The fluorescence image cube was collected with a 250 ms integration time per line and an Electron Multiplying gain (EM gain) of 300. To collect an image cube of the excitation light source, the long pass filter was removed and the large white tablet was imaged with an integration time of 1 ms and no EM gain. This cube provided the spectral intensity of the excitation light, the non-uniformity of the illumination and the variation in throughput of the hyperspectral camera along the slit.

A false color image constructed from the flat field image cube (flat field for the variation in the excitation light and transmission through the hyperspectral camera along the slit) shows a spatially varying emission from the woman's tunic (Fig. 3). Specifically the emission appears in the uncorrected false color image as aquamarine, white and ruddy brown. The emission spectra associated with these colored regions show a somewhat similar shape, but the peak of the emission varies from ~620 to 640 nm in the areas of increased darker color in the color image. If the emission was from a single colorant, then the emission spectra would be expected to be the same in shape and have the same peak emission maximum, but not necessarily have the same intensity, since the concentration seems to vary over the tunic. However, given the strong absorption properties of the colorant at the high concretions found in the paint layer, some self-absorption is likely occurring, resulting in distorted emission spectra. Work by Verri (2008) and Clementi (2009) has shown that such self-absorption affects not only the false color images but also the emission spectra. Both authors

de luz blanca de ~ 5k lux. Se colocó un filtro de interferencia de paso de onda larga que permite el paso de la luz por encima de 532 nm (532 nm EdgeBasic LP, Semrock) en la óptica delantera de la cámara hiperespectral para evitar que entre radiación de excitación en la cámara.

El panel blanco difuso de 2,5 cm de diámetro confirmó que se observaron pocas fugas. El cubo de imágenes de fluorescencia se recolectó con un tiempo de integración de 250 ms por línea y una ganancia de multiplicación de electrones (ganancia EM) de 300. Para recolectar un cubo de imagen de la fuente de luz de excitación, se eliminó el filtro de paso largo y se tomó una imagen de la tableta blanca grande con un tiempo de integración de 1 ms y sin ganancia de EM. Este cubo proporcionó la intensidad espectral de la luz de excitación, la no uniformidad de la iluminación y la variación en el rendimiento de la cámara hiperespectral a lo largo de la rendija.

Una imagen de falso color construida a partir del cubo de imagen de campo plano (*flat field*) (campo plano para la variación de la luz de excitación y la transmisión a través de la cámara hiperespectral a lo largo de la rendija) muestra una emisión espacialmente variable de la túnica de la mujer (Fig. 3). Específicamente, la emisión aparece en la imagen de falso color sin corregir como aguamarina, blanco y marrón rojizo. Los espectros de emisión asociados con estas regiones coloreadas muestran una forma espectral algo similar, pero el pico de la emisión varía de ~ 620 a 640 nm en las áreas con un color más oscuro en la imagen en color. Si la emisión fuera de un solo colorante, se esperaría que los espectros de emisión tuvieran la misma forma y tuvieran el mismo máximo de emisión, pero no necesariamente que tuvieran la misma intensidad, ya que la concentración parece variar en la túnica. Sin embargo, dadas las fuertes propiedades de absorción del colorante debido a las altas concreciones en que se encuentran en la película pictórica, es probable que ocurra algo de auto-absorción, lo que resulta en espectros de emisión distorsionados. El trabajo de Verri (2008) y Clementi (2009) ha demostrado que tal auto-absorción afecta no solo a las imágenes en

have used an algorithm developed for correcting the self-absorption of the fluorescence emission from chloroplasts of plants, to correct the images and emission point spectra (Ramos and Lagorio 2004). After correction, the emission spectra better match their low concentration references. The same approach was taken here, but since the broad band excitation was not from a narrow spectral source as in the prior studies, the correction used was a sum of discrete excitation wavelengths weighted by the relative intensity of the broadband excitation source. Also required is the reflectance or absorption spectra. Here the hyperspectral reflectance image cubes, registered with the fluorescence cube, were used to perform the correction. The result is a more uniform false color emission image (corrected Fig. 3) and the emission spectra taken from the same position as in the cube as the uncorrected image cube show similar spectral shapes. Interestingly, the peak emission is at ~609 nm, which is close to that expected from madder lake along with the expected spectral shape (Clementi et al., 2009) of madder lake. The narrow absorption bands and the uniform emission shape after correcting for self absorption strongly imply that the purple tunic was painted using madder lake, applied in varying concentrations to achieve the color variations.

Conclusion

Luminescence imaging spectroscopy offers another imaging modality by which to study polychrome cultural heritage objects. While similar to reflectance imaging spectroscopy because it involves measuring the spectral variation and emitted signal of the calibrated images cubes, it requires a few more steps and some care. Moreover, choosing the optimal excitation light is important to obtain strong emission signals from

falso color sino también a los espectros de emisión. Ambos autores han utilizado un algoritmo desarrollado para corregir la auto-absorción de la emisión de fluorescencia de los cloroplastos de las plantas, para corregir las imágenes y los espectros del punto de emisión (Ramos y Lagorio 2004). Después de la corrección, los espectros de emisión se ajustan mejor a sus referencias de baja concentración. Se tomó el mismo enfoque aquí, pero como la excitación de banda ancha no era de una fuente espectral estrecha como en los estudios anteriores, la corrección utilizada fue una suma de longitudes de onda de excitación discretas ponderadas por la intensidad relativa de la fuente de excitación de banda ancha. También se requiere el espectro de reflectancia o absorción. Aquí se utilizaron los cubos de imágenes de reflectancia hiperespectral, registrados con el cubo de fluorescencia, para realizar la corrección. El resultado es una imagen de emisión de falso color más uniforme (Fig. 3 corregida) y los espectros de emisión tomados desde la misma posición en el cubo que el cubo de imagen no corregido muestran espectros similares en ambas formas. Curiosamente, la emisión máxima es de ~ 609 nm, que es cercana a la esperada para la laca de granza junto con la forma espectral esperada (Clementi et al., 2009) de laca de granza. Las estrechas bandas de absorción y la forma de emisión uniforme una vez corregida la auto absorción de energía implican fuertemente que la túnica púrpura se pintó con una laca de granza aplicada en diferentes concentraciones para lograr las variaciones de color.

Conclusión

La espectroscopía de imágenes de luminiscencia ofrece otra modalidad de imagen mediante la cual se estudian los objetos de patrimonio cultural policromado. Aunque es similar a la espectroscopía de imágenes de reflectancia porque implica medir la variación espectral y la señal emitida de la calibración de los cubos de imágenes, requiere algunos pasos más y algo de cuidado. Además, la elección de la luz de excitación óptima es importante para obtener señales de emisión fuertes de

the pigments of interest. Finally, unless there is a large Stoke- shift such as is the case of band trap emissions from semiconductor pigments, correction for self absorption can be important.

los pigmentos de interés. Finalmente, a menos que haya un gran desplazamiento de Stoke, como es el caso de las emisiones de banda trampa de los pigmentos semiconductores, la corrección para la auto-absorción puede ser importante.

References | Bibliografía

- Bisulca, C., Picollo, M., Bacci, M., and Kunzelman, D. (May 25-30, 2008). *UV-Vis-NIR reflectance spectroscopy of red lakes in paintings*. Proceedings of the 9th International Conference of NDT of Art, Jerusalem Israel. Recovered from <https://www.ndt.net/article/art2008/papers/199Bisulca.pdf>.
- Clementi, C., Miliani, C., Verri, G., Sotiropoulou, S., Romani, A., Brunetti, B. G., and Sgamellotti, A. (2009). Application of the Kubelka–Munk correction for self-absorption of fluorescence emission in carmine lake paint layers. *Journal of Applied Spectroscopy*, 63(12), pp. 1323–1330. <https://doi.org/10.1366%2F000370209790109058>
- Conover, D. M., Delaney, J. K., and Loew, M. H. (23 Apr, 2015) Automatic registration and mosaicking of technical images of old master paintings. *Journal of Applied Physics A*, 119(4), pp. 1567–1575. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9140-1>
- Delaney, J. K., Zeibel, J. G., Thoury, M., Littleton, R., Palmer, M., Morales, K. M., de la Rie, E. R., and Hoenigswald, A. (Jun 1, 2010). Visible and Infrared Imaging Spectroscopy of Picasso's Harlequin Musician: Mapping and Identification of Artist Materials in situ. *Journal of Applied Spectroscopy*, 64(6), pp. 584-594. <https://doi.org/10.1366/000370210791414443>
- Delaney, J. K., Dooley, K. A., Radpour, R., and Kakoulli, I. (Nov 14, 2017). Macroscale multimodal imaging reveals ancient painting production technology and the vogue in Greco-Roman Egypt. *Journal of Nature Special Reports*, 7, pp. 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15743-5>
- de la Rie, E. R. (Feb, 1982). Fluorescence of paint and varnish layers (Part I). *Journal of Studies in Conservation*, 27(1), pp. 1-7. <https://doi.org/10.1179/sic.1982.27.1.1>
- de la Rie, E. R. (Aug, 1982). Fluorescence of paint and varnish layers (Part 3). *Journal of Studies in Conservation*, 27(3), pp. 102-108. <https://doi.org/10.1179/sic.1982.27.3.102>
- Kruse, F. A., Lefkoff, A. B., Boardman, J. B., Heidebrecht, K. B., Shapiro, A. T., Barloon, P. J., and Goetz, A. F. H. (1993). The Spectral Image Processing System (SIPS) - Interactive Visualization and Analysis of Imaging spectrometer Data, *Remote Sensing of Environment* 44(2-3), pp. 145-163. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(93\)90013-N](https://doi.org/10.1016/0034-4257(93)90013-N)
- Ramos, M. E., and Lagorio, M. (2004) True fluorescence spectra of leaves, *Photochemical and Photobiological Sciences*, 3(11-12), pp. 1063-1066. <https://doi.org/10.1039/b406525e>
- Schott, J. R. (2007) *Remote Sensing: The Image Chain Approach*. Oxford University Press; 2nd edition.
- Thoury, M., Delaney, J. K., de la Rie, E. R., Palmer, M., Morales, K., and Krueger, J. (2011). Near Infrared Luminescence of Cadmium Pigments: In-Situ Identification and Mapping in Paintings, *Journal of Applied Spectroscopy*, 65(8), pp. 939-951.
- Verri, G., Clementi, C., Comelli, D., Cather, S., and Piqué, F. (2008). Correction of ultraviolet-induced fluorescence spectra for the examination of polychromy, *Journal of Applied Spectroscopy*, 62(12), pp. 1295-1302. <https://doi.org/10.1366/000370208786822296>

EXAMINATION OF LUMINESCENCE OF CROSS SECTIONS (FLUORESCENCE MICROSCOPY)

EXAMEN DE LA LUMINISCENCIA DE SECCIONES TRANSVERSALES (MICROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA)

Barbara H. Berrie^a, Mathieu Thoury^b

^aNational Gallery of Art, USA.

^bInstitut Photonique d'Analyse Non-Destructive Européen des Matériaux Anciens (IPANEMA),
CNRS, Ministère de la Culture, UVSQ, USR3461, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette.

b-berrie@nga.gov

Introduction

Since the mid-twentieth century, analysis of paint layering and materials in artworks has been accomplished routinely using small samples examined in cross section (Plesters, 1956). This approach has been applied to paintings and to samples from stone, paper and other works. Most often, a sample is embedded in a block of plastic resin that is cut and polished perpendicular to its surface, revealing the stratigraphy and allowing analysis using a variety of microscopic techniques. Optical microscopy (OM) remains the analytical technique most frequently used in the museum setting to study cross-section samples; bright field and dark field reflected light are used to observe the number of layers, the color, shape, size and distribution of particles, and in many instances to identify the pigments or minerals in samples. Photoluminescence (PL) microscopy, often called fluorescence microscopy, is an important method that improves the visualization of contrast

Introducción

Desde mediados del siglo XX, el análisis de los estratos pictóricos y de los materiales en obras de arte se ha logrado de forma rutinaria utilizando pequeñas muestras examinadas en sección transversal (Plesters, 1956). Este modo se ha aplicado a pinturas y muestras de piedra, papel y otras obras. A menudo, una muestra se engloba en un bloque de resina plástica que se corta y se pule perpendicular a su superficie, revelando la estratigrafía y permitiendo el análisis utilizando una variedad de técnicas microscópicas. La microscopía óptica (OM, de sus siglas en inglés) sigue siendo la técnica analítica más utilizada en el entorno del museo para estudiar muestras de corte transversal; el campo brillante y la luz reflejada del campo oscuro se utilizan para observar la cantidad de capas, el color, la forma, el tamaño y la distribución de partículas y, en muchos casos, para identificar los pigmentos o minerales en las muestras. La microscopía de fotoluminiscencia, a menudo llamada microscopía de fluorescencia, es un método importante

between materials that may be nonexistent using white light illumination to allow discrimination among phases and improve their characterization. Since the early 1940's, developments of photoluminescence micro-imaging approaches, sometimes driven by other fields of application, have brought new capabilities to the method, such as gathering information on materials' chemistry or revealing weak physico-chemical variation of pure compounds at the microscale. This chapter gives a brief overview of the development of methodologies and techniques for photoluminescence microscopy (PL) and their general application to the classical study of cross sections from cultural heritage objects using luminescence microscopy, including recently developed imaging and staining methods.

Micro-Sample Preparation

Preparation of cross sections. Photoluminescence microscopy is a standard method that has been applied to the study of cross-sections for many decades to investigate the layer structure of paint and coatings on cultural heritage objects. Samples obtained from art and artefacts, rarely larger than a few $1000\text{ }\mu\text{m}^3$ and most often smaller, are obtained using a scalpel or needle. For ease of examination they are embedded in a fluid resin that hardens on curing (Derrick et al., 1994; Khandekar, 2002). This is followed by grinding or cutting part of mounting resin in order to expose the surface of the sample in a direction that shows the stratigraphy of applied layers, after which the sample is polished. The choice of embedding medium is usually based on mechanical properties, such as its hardness, or the curing processes (exothermic or time required) but generally not on the luminescence properties of the resin. Methods not readily available, such as microtomy and Focused Ion Beam (FIB) milling, can improve the results obtained through optimal preparation of samples.

que mejora la visualización del contraste entre materiales que pueden no existir utilizando iluminación de luz blanca para permitir la discriminación entre fases y mejorar su caracterización. Desde principios de la década de 1940, los avances en el enfoque de la micro-imagen de fotoluminiscencia, a veces impulsado por otros campos de aplicación, han aportado nuevas capacidades al método tales como recopilar información sobre la química de los materiales o revelar la variación de luminiscencia de compuestos puros a micro-escala. Este capítulo ofrece una breve descripción del desarrollo de metodologías y técnicas para la microscopía de fotoluminiscencia (PL) y su aplicación general al estudio clásico de secciones transversales de objetos del patrimonio cultural utilizando microscopía de luminiscencia, incluidos los métodos de imagen y tinción recientemente desarrollados.

Preparación de micro-muestras

Preparación de secciones transversales. La microscopía de fotoluminiscencia es un método estándar que se ha aplicado al estudio de secciones transversales durante muchas décadas para investigar la estructura de las capas pictóricas y recubrimientos en objetos del patrimonio cultural. Las muestras obtenidas de obras de arte y objetos raramente más grandes de $1000\text{ }\mu\text{m}^3$ y a menudo más pequeñas, se obtienen usando un bisturí o una aguja. Para facilitar el examen, se engloban en una resina fluida que endurece al curar (Derrick et al., 1994; Khandekar, 2002). A continuación, se tritura o corta parte de la resina de montaje para exponer la superficie de la muestra en una dirección que muestre la estratigrafía de las capas aplicadas, tras lo cual se pule la muestra. La elección del medio de inclusión generalmente se basa en propiedades mecánicas, como su dureza o los procesos de curado (exotérmicos o de tiempo requerido), pero generalmente no en las propiedades de luminiscencia de la resina. Algunos métodos que no están fácilmente disponibles, como la microtomía y la molienda con haz de iones enfocado (FIB), pueden mejorar los resultados

Mounting/embedding material. The choice of medium used to mount the paint cross section has consequences for the measurement of luminescence since it may exhibit inherent luminescence that can interfere with measurement of that emitted from the sample. The fluidity of the embedding medium prior to curing means that it can infiltrate into samples, especially porous ones, thereby contributing to emission from the sample (Derrick et al., 1994). Thermoplastic resins, such as Bio-Plastic™ or Technovit®, which are used often, can leave a thin smear of resin over the surface following grinding and polishing. Depending on the thickness of this layer, the mounting medium can contribute to the luminescence signal. Such a layer can also inhibit reaction with stains and antibodies by being impermeable to the reaction solutions. Wet polishing, keeping the sample cold, or using microtomy can be helpful to reduce or eliminate surface smearing and improve results. Some mounting media develop luminescence on aging, which may be related to the extent of curing at an early stage or subsequent photochemical changes or both. This may add to the luminescence signal in cross sections that have been stored for a long period of time. Since some media are sensitive to radiation damage and develop luminescence on exposure to electron beams or X-rays, it may be important to consider the order in which experiments are undertaken (Bertrand et al., 2015).

UV-vis illumination (mercury lamps, xenon lamps, lasers, synchrotron radiation, etc). High-pressure mercury arc (HBO) lamps and xenon arc (XBO) lamps are frequently used on microscopes. Mercury lamps have high light intensity at sharp emission lines at 365 nm (UV), 405 nm (UV-violet), 436 nm (blue), 546 nm (green), and a pair at 577 nm and 579 nm (yellow-orange). For a good signal to noise ratio, the luminophore of interest should absorb near one of these emission lines. Several

obtenidos a través de la preparación óptima de las muestras.

Material de montaje / englobado. La elección del medio utilizado para montar la sección transversal de pintura tiene consecuencias en la medición de la luminiscencia, ya que puede exhibir una luminiscencia inherente que puede interferir con la medición de la emisión de la muestra. La fluidez del medio de inclusión antes del curado significa que puede infiltrarse en muestras, especialmente porosas, contribuyendo así a la emisión de la muestra (Derrick et al., 1994). Las resinas termoplásticas, como Bio-Plastic™ o Technovit®, que se usan con frecuencia, pueden dejar una fina capa de resina sobre la superficie después del esmerilado y pulido. Dependiendo del grosor de esta capa, el medio de montaje puede contribuir a la señal de luminiscencia. Dicha capa también puede inhibir la reacción con manchas y anticuerpos al ser impermeable a las soluciones de reacción. Pulir en húmedo, mantener fría la muestra o usar microtomos puede ser útil para reducir o eliminar las manchas en la superficie y mejorar los resultados. Algunos medios de montaje desarrollan luminiscencia al envejecer, lo que puede estar relacionado con el grado de curado en una etapa temprana o cambios fotoquímicos posteriores o ambos. Esto puede incrementar la señal de luminiscencia en secciones transversales que se han almacenado durante un largo período de tiempo. Dado que algunos medios son sensibles al daño por radiación y desarrollan luminiscencia al exponerse a haces de electrones o rayos X, puede ser importante considerar el orden en que se realizan los experimentos (Bertrand et al., 2015).

Iluminación UV (lámparas de mercurio, lámparas de xenón, láseres, radiación sincrotrón, etc.). Las lámparas de arco de mercurio de alta presión (HBO) y las lámparas de arco de xenón (XBO) se usan con frecuencia en los microscopios. Las lámparas de mercurio tienen alta intensidad de luz en líneas de emisión nítidas a 365 nm (UV), 405 nm (UV-violeta), 436 nm (azul), 546 nm (verde) y un par a 577 nm y 579 nm (amarillo-naranja). Para una

stains and dyes meet this criterion making them useful for characterization of materials in paint cross sections (see Table 1). High pressure xenon lamps have a broad emission from the near-UV to the near-IR, providing flexibility in the choice of fluorophores for staining. As the technology to produce light emitting diodes (LEDs) of more colors develops, LED light engines are becoming more widely used but they remain less common in cultural heritage applications, though there has been a study of their use for macroscopic fluorescence imaging of paintings (*as it is shown elsewhere in this volume*). Lasers are employed for certain luminescence imaging techniques. The laser beam can be shaped to a small spot size and provides high power, allowing fast raster scanning over a sample. This and the fast switching that is possible for lasers (and LEDs)

buena relación señal / ruido, el fluoróforo de interés debería absorber cerca de una de estas líneas de emisión. Varias tinciones y colorantes cumplen con este criterio, lo que los hace útiles para la caracterización de materiales en secciones de pintura (véase Tabla 1). Las lámparas de xenón de alta presión tienen una amplia emisión desde el UV cercano al IR cercano, lo que proporciona flexibilidad en la elección de fluoróforos para la tinción. A medida que se desarrolla la tecnología para producir diodos emisores de luz (LED) de más colores, los motores de luz LED se utilizan cada vez más, pero siguen siendo menos comunes en las aplicaciones del patrimonio cultural, aunque se ha estudiado su uso para la obtención de imágenes de fluorescencia macroscópica de pinturas. (tal y como se muestra en este volumen). Los láseres se emplean en ciertas técnicas de imágenes de fluorescencia. El rayo láser se puede conformar a un tamaño

Table 1| Fluorescent Stains Used Frequently for Identification of Materials in Cross Sections from Cultural Heritage.

Fluorescent stain / Tinción fluorescente	Class of analyte / Sustancia identificada	Excitation wavelength / Longitud de onda de excitación, nm	Emission wavelength / Longitud de onda de emisión, nm	Reference / Referencia
Rhodamine B	lipids	540	625	
Rhodamine 2	metal ions			
Fluorescamine (FLUR)	proteins	390	460	
Lissamine Rhodamine B sulfonyl chloride (LISSA)	proteins	575	595	
Dylight 488	proteins	493	518	Arslanoglu <i>et al.</i> 2011
BODIPY 493/503	lipids			
SPYRO Ruby	proteins	250-350	610	Sandu <i>et al.</i> 2011
SPYRO Orange	proteins			
FITC	proteins	490	525	
TRITC	organic	540	570	Sandu <i>et al.</i> 2011
Nile red	lipids	515-530	525-605	
Dansyl chloride β-cyclodextrin	proteins	310-350	515	Messinger <i>et al.</i> 1992

Tabla 1 | Tinciones fluorescentes usadas comúnmente para la identificación de materiales en estratigrafías del patrimonio cultural.

allows advanced imaging methods to be employed, including confocal microscopy, luminescence lifetime imaging spectroscopy and the development of other techniques of examining cross sections including 2-photon fluorescence spectroscopy and pump-probe microscopy (Saminemi et al., 2014). Synchrotron radiation can be exploited as a continuously tunable source from the deep UV to the visible that can be used in the characterization of specific amino acids, such as tyrosine or tryptophan or to perform excitation imaging (Thoury et al., 2011).

Microscope Configurations

The preferred configuration for luminescence microscopes is epi-illumination (also called *incident light illumination* or *reflectance microscopy*) where the microscope objective, in addition to being the magnifying lens used to image the sample, acts as the condenser that illuminates the specimen. The main advantage of epi-illumination (i.e., reflected) over diascopic (i.e., transmitted) mode for performing luminescence measurements lies in the fact that only a small percentage of the exciting light is reflected off the sample and which can be easily blocked in the detection light path.

Optical filters are used to select specific excitation and emission wavelength ranges. These are chosen to match the sample, a stain—if used, and the light source. Since most microscopes used for cross-section analysis are composed of up to 20 different single convex and concave lenses with different radii of curvature within their objectives and lens tube, transmission in the UVB and UVC is hampered. As a result, UVB and UVC radiation are not often used for PL observation in cultural heritage applications. However, UVA (365–400 nm), violet, blue, and green light stimulate emission from paint cross-section samples. Standard upright microscopes are equipped with filter blocks or cubes for fluorescence microscopy, diagrammed

de punto pequeño y proporciona alta potencia, lo que permite un escaneo rápido de trama sobre una muestra. Esto y el cambio rápido que es posible para los láseres (y LED) permite emplear métodos de imagen avanzados, incluida la microscopía confocal, la espectroscopía de imagen de fluorescencia y el desarrollo de otras técnicas para examinar secciones transversales, incluida la espectroscopía de fluorescencia de 2 fotones y la microscopía de bomba-sonda (Saminemi et al., 2014). La radiación sincrotrón puede explotarse como un sintonizador continuo proveniente de los rayos UV profundos a lo visible que puede usarse en la caracterización de aminoácidos específicos, como tirosina o triptófano o para realizar imágenes de excitación (Thoury et al., 2011).

Configuraciones del microscopio

La configuración preferida para los microscopios de fluorescencia es la epi-iluminación (también llamada iluminación de luz incidente o microscopía de reflectancia) donde el objetivo del microscopio, además de ser la lente de aumento utilizada para obtener imágenes de la muestra, actúa como el condensador que ilumina la muestra. La principal ventaja de la epi-iluminación (es decir, reflejada) sobre el modo diascópico (es decir, transmitido) para realizar mediciones de luminiscencia radica en el hecho de que solo un pequeño porcentaje de la luz excitante se refleja en la muestra y debe bloquearse en la detección del camino de luz.

Los filtros se utilizan para seleccionar rangos de longitud de onda de excitación y emisión específicos. Estos se eligen para que coincidan con la muestra, una tinción (si se usa) y la fuente de luz. Dado que la mayoría de los microscopios utilizados para el análisis de la sección transversal se componen de hasta 20 lentes convexas y cóncavas individuales diferentes con diferentes radios de curvatura dentro de sus objetivos y tubo de lente, la transmisión en UVB y UVC resulta obstaculizada. Como resultado, la radiación UVB y UVC no se usa a menudo para la observación de PL en aplicaciones de patrimonio cultural. Sin embargo, los rayos UVA (365–400 nm), violeta, azul y verde

in Fig. 1. These consist of an excitation filter, a dichroic mirror used as a beamsplitter, and a long pass emission filter. The emission filter is usually an interference filter, designed to transmit a specific wavelength range. A dichroic filter reflects excitation radiation through the objective to the sample and allows longer wavelength emission to pass up through to the detector. Many standard filter cubes are available, each designed to match specific light sources and fluorophore combinations. Narrow band pass filters that have sharp cut-on and cut-off transmission edges are chosen if the Stoke's shift of the fluorophore is small. Typically, filter blocks that align with intense emission lines of mercury at 365 nm (UV), 405 nm (UV-violet), 436 nm (blue), 546 nm (green) are used. Custom filter blocks can be assembled to improve signal to noise ratios in application of specific fluorophores. When using a LED source, the components of the filter block should be considered carefully in order to maintain good signal to noise and a low, even background.

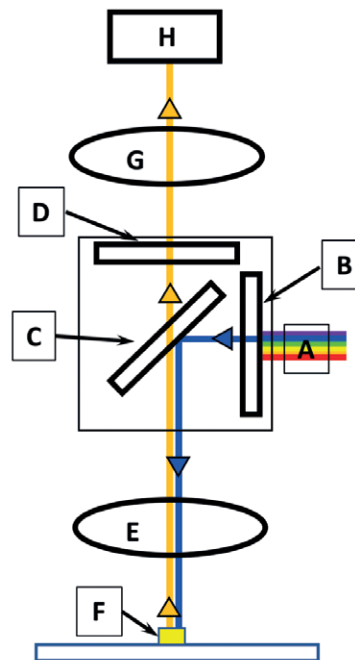
Wide-field imaging. In most applications in cultural heritage, wide-field imaging is used. In this set up the whole area that is imaged on the detector is illuminated by the excitation radiation. To obtain adequate signal to noise ratios, microscopes are configured in Köhler illumination to reduce scatter and glare. High magnification objectives having large numerical aperture provide better spatial resolution images at the cost of more limited field of view. The resolution limit of optical imaging is given by the diffraction phenomenon at the aperture of a lens system, which is itself driven by the fact that a lens represents an aperture of finite size that limits the angle to a value α incoming to the system and by the wavelength λ of the incoming photons. The consequence of this phenomenon is that the image of a luminous infinitely small point object corresponds to an intensity distribution,

estimulan la emisión de muestras de secciones de pintura. Los microscopios verticales estándar están equipados con bloques de filtro o cubos para microscopía de fluorescencia, diagramados en la Figura 1. Estos consisten en un filtro de excitación, un espejo dicróico utilizado como divisor de haz y un filtro de emisión de paso largo. El filtro de emisión suele ser un filtro de interferencia, diseñado para transmitir un rango de longitud de onda específico. Un filtro dicróico refleja la radiación de excitación a través del objetivo a la muestra y permite que la emisión de longitud de onda más larga pase al detector. Están disponibles muchos cubos de filtro estándar, cada uno diseñado para combinar fuentes de luz específicas y combinaciones de fluoróforos. Los filtros de paso de banda estrechos que tienen bordes de transmisión de corte y corte agudos se eligen si el desplazamiento del fluoróforo de Stoke es pequeño. Habitualmente, se usan bloques de filtro que se alinean con líneas de emisión intensas de mercurio a 365 nm (UV), 405 nm (UV-violeta), 436 nm (azul), 546 nm (verde). Se pueden ensamblar bloques de filtro personalizados para mejorar la relación señal / ruido en la aplicación de fluoróforos específicos. Cuando se usa una fuente LED, los componentes del bloque de filtro deben considerarse cuidadosamente para mantener una buena señal de ruido y un fondo bajo y uniforme.

Imágenes de campo amplio. En la mayoría de las aplicaciones en el patrimonio cultural, se utilizan imágenes de campo amplio. En esta configuración, toda el área que se muestra en el detector está iluminada por la radiación de excitación. Para obtener una buena relación señal/ruido, los microscopios se configuran en iluminación Köhler para reducir la dispersión y el deslumbramiento. Los objetivos de gran aumento proporcionan mejores imágenes de resolución espacial a costa de un campo de visión más limitado. El límite de resolución de las imágenes ópticas viene dado por el fenómeno de difracción en la apertura de un sistema de lentes, que en sí mismo es impulsado por el hecho de que una lente representa una apertura del tamaño finito que limita el ángulo a un valor α entrante al sistema y por la longitud de onda λ de los fotones entrantes. La

Figure 1 | Block diagram of the standard set up for photoluminescence microscopy. A: light source; B: excitation (exciter) filter; C: dichroic mirror (dichromatic filter/ beamsplitter); D: emission filter (barrier or long-pass filter); E: objective and condenser lens; F: cross section; G: collection objective; H detector.

Figura 1 | Diagrama de bloques de la configuración estándar para microscopía de fluorescencia. A: fuente de luz; B: filtro de excitación (excitador); C: espejo dicróico (filtro dicromático / divisor de haz); D: filtro de emisión (barrera o filtro de paso largo); E: objetivo y lente condensadora; F: sección transversal; G: objetivo de recogida; H: Detector.



which is known as the *Airy pattern*. Thus, in the image plane the limit of resolution of a microscope corresponds to the minimum distance, r , that allows differentiation of an intensity difference of 2 Airy patterns, which in the object plane is equal to:

$$r \approx 0.61 \lambda \div n \sin \alpha$$

In the wide-field configuration, the emitted light that is collected comes not only from the area in focus, but also from illuminated parts of the sample that are out of focus, leading to loss of resolution, haze, and high background. Petty (2007) has discussed practical methods to increase signal to noise ratios, including optical set-up, sample preparation, room darkening and signal averaging.

Confocal microscopy. Confocal microscopy offers improved contrast and higher resolution

consecuencia de este fenómeno es que la imagen de un objeto puntual luminoso infinitamente pequeño corresponde a una distribución de intensidad, que se conoce como el *patrón Airy*. Por lo tanto, en el plano de la imagen, el límite de resolución de un microscopio corresponde a la distancia mínima, r , que permite la diferenciación de una diferencia de intensidad de 2 patrones Airy, que en el plano del objeto es igual a:

$$r \approx 0,61 \lambda \div n \sin \alpha$$

En la configuración de campo amplio, la luz emitida que se recoge no solo proviene del área enfocada, sino también de las partes iluminadas de la muestra que están desenfocadas, lo que conduce a la pérdida de resolución, turbidez y alto fondo. Petty (2007) ha estudiado métodos prácticos para aumentar el ratio de señal a ruido, incluida la configuración óptica, la preparación de la muestra, el oscurecimiento de la sala y el promedio de la señal.

compared to wide field microscopy. In this technique, the sample surface is raster-scanned by micro-focused laser light. In place of a collection lens, the microscope is equipped with pinholes positioned in the excitation and emission pathways to effectively reject light emitted from out-of-focus planes in the sample, allowing only the light from the focal plane to reach the detector. Rastering across the area with the laser and the detector combined with Z-stage control provides much improved specificity for locating fluorophores, helps mitigate artifacts due to incident light scattering, and decreases the effect of collection of the broad emission due to generalized photoexcitation of molecules in and out of focus in a composite material such as paint or even cement.

Autoluminescence in Cross Sections

Many materials used by artists and artisans to make cultural heritage objects, including proteins, gums, dyes and lakes, semiconductor pigments, and some minerals and inorganic complexes, are inherently luminescent under a variety of excitation and emission spectral ranges. Additionally, luminescence develops in samples as components change on aging, and as degradation products develop, and all new species formed *in situ* can contribute to emission. Thus, layering, individual components, and changes due to degradation that are sometimes not readily observed under reflected light illumination can be visualized using fluorescence microscopy. Luminescence from samples can be observed using various filter cubes, since each one might reveal different behavior of species in the cross section thus allowing their discrimination (Fig. 2). For example, complex layering of different red lakes that are visually indistinct can readily be observed by their different emission colors under visible light excitation. Combination with other techniques,

Microscopía confocal. La microscopía confocal ofrece un contraste mejorado y una resolución mayor en comparación con la microscopía de campo amplio. En esta técnica, la superficie de la muestra se escanea con trama mediante luz láser. En lugar de una lente colectora, el microscopio está equipado con orificios colocados en las vías de excitación y emisión para rechazar efectivamente la luz emitida desde los planos fuera de foco en la muestra, permitiendo que solo la luz del plano focal llegue al detector. El agrandamiento en el área con el láser y el detector combinados con el control de la etapa Z proporciona una mejor resolución para localizar fluoróforos, ayuda a mitigar los objetos debido a la dispersión de la luz incidente y disminuye el efecto de la recolección de la emisión amplia debido a la fotoexcitación generalizada de moléculas enfocadas y desenfocadas en un material compuesto como la pintura o incluso cemento.

Autoluminiscencia en secciones transversales

Muchos materiales utilizados por artistas y artesanos para crear objetos culturales, incluidas proteínas, gomas, tintes y lacas, pigmentos semiconductores y algunos minerales y complejos inorgánicos, son inherentemente luminiscentes bajo una variedad de rangos espectrales de excitación y emisión. Además, la luminiscencia se desarrolla en las muestras a medida que los componentes cambian con el envejecimiento, y a medida que se desarrollan los productos de degradación, y las nuevas especies formadas *in situ* pueden contribuir a la emisión. Por lo tanto, las capas, los componentes individuales y los cambios debidos a la degradación que a veces no se observan fácilmente bajo iluminación de luz reflejada se pueden visualizar utilizando microscopía de fluorescencia. La luminiscencia de las muestras se puede observar utilizando varios cubos de filtro, ya que cada uno puede revelar un comportamiento diferente de las especies en la sección transversal, lo que permite su discriminación (Fig. 2). Por ejemplo, las capas complejas de diferentes lacas rojas se pueden visualizar fácilmente por sus

such as energy dispersive X-ray analysis, gives additional information that can provide additional evidence that the pigments are chemically different (Berrie and Matthew, 2005). Semiconductor pigments, (e.g., cadmium sulfoselenide or zinc oxide) emit strongly in the near infrared and visible ranges, on excitation in the visible or UV, and can be readily observed in cross sections (Fig. 3).

diferentes colores de emisión bajo excitación de luz visible y en combinación con otras técnicas, como el análisis de rayos X de dispersión de energía, que proporciona información adicional al hecho de que los pigmentos son moléculas diferentes (Berrie y Matthew, 2005). Los pigmentos semiconductores (por ejemplo, sulfoselenuro de cadmio u óxido de zinc, etc.) emiten fuertemente en los rangos del infrarrojo cercano y visible, en la excitación en el visible o UV, y pueden observarse fácilmente en secciones transversales (Fig.3).

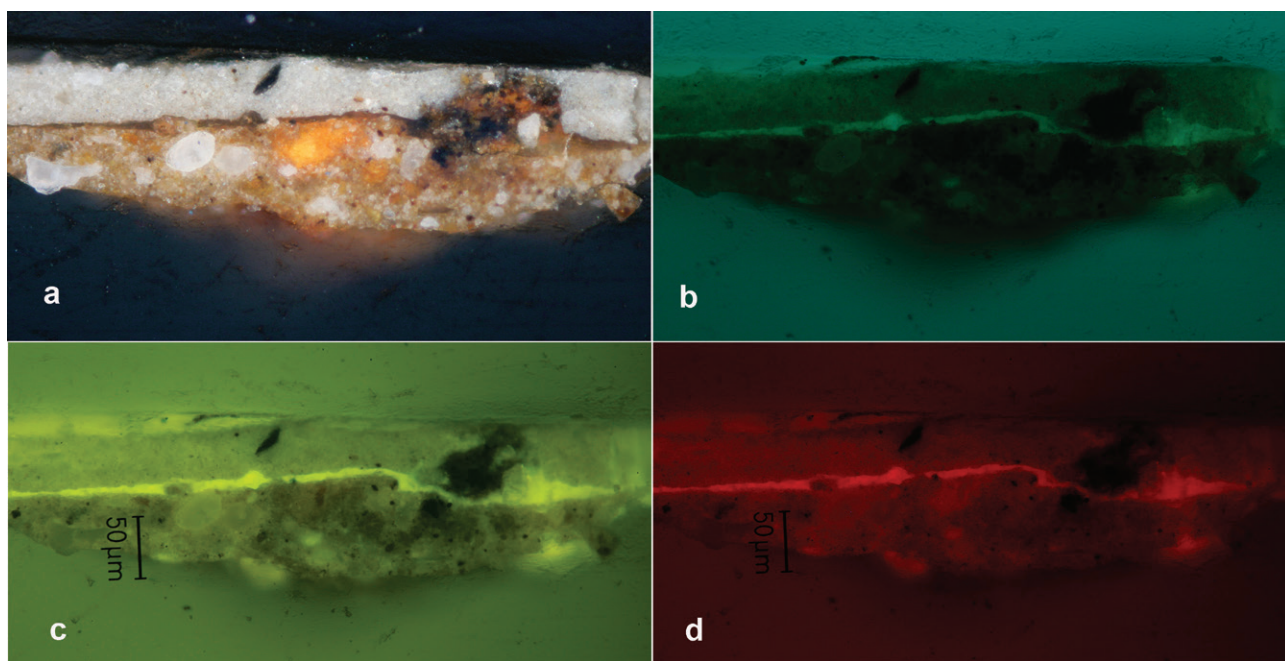


Figure 2 | A paint cross section embedded in a polyester/methacrylate medium. Photographed using a 20× nPL objective under a variety of illumination conditions. A tungsten halogen lamp was used for the bright field imaging and an Hg lamp for obtaining fluorescence images. (a) Bright field with crossed polars. (b) Leica filter cube D: excitation band pass 355-425 nm; dichroic filter 455 nm, long pass filter 460 nm; Leica filter cube I2/3 excitation band pass 450-490 nm; dichroic filter 510 nm, long pass filter 4515 nm; Leica filter cube M: excitation band pass 546 (width 14) nm; dichroic filter 4580nm, long pass filter 580 nm. Note that varnish fluoresces under conditions in (b) and (c) and the opaque, bright white agglomerate in only (c).

Figura 2 | Sección transversal de pintura englobada en un medio de poliéster/metacrilato. Fotografiado usando un objetivo 20 × nPL bajo una variedad de condiciones de iluminación. Se usó una lámpara halógena de tungsteno para las imágenes de campo brillante y una lámpara Hg para obtener imágenes de fluorescencia. (a) Campo brillante con polares cruzados. (b) cubo de filtro Leica D: paso de banda de excitación 355-425 nm; filtro dicróico 455 nm, filtro de paso largo 460 nm; Leica filtro cubo I2 / 3 pasa banda de excitación 450-490 nm; filtro dicróico 510 nm, filtro de paso largo 4515 nm; Leica filtro cubo M: paso de banda de excitación 546 (ancho 14) nm; filtro dicróico de 4580 nm, filtro de paso largo de 580 nm. Hay que tener en cuenta que el barniz es fluorescente en las condiciones de (b) y (c) y blanco opaco brillante aglomerado solo en (c).

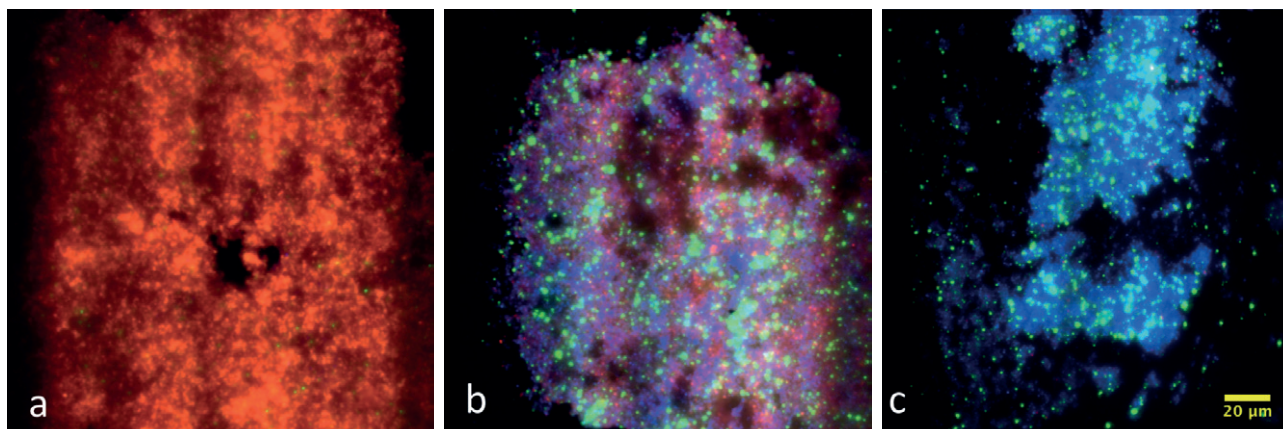


Figure 3 | Full-field UV-PL images of ZnO dispersions on a common intensity scale. (a–c) Spatially-registered false-color RGB images constructed from the synchrotron full-field multispectral imaging of three different ZnO powders using a 40× objective.

Figura 3 | Imágenes UV-PL de campo completo de dispersiones de ZnO en una escala de intensidad común. (a – c) Imágenes RGB de falso color registradas espacialmente construidas a partir de imágenes multispectrales de campo completo sincrotrón de tres polvos de ZnO diferentes utilizando un objetivo de 40 ×.

Microspectrofluorimetry and spectral imaging.

A set of detection strategies has been developed to collect emission spectra and use them to image cross sections. Standard set-ups allow recording luminescence images collected in the visible range using an RGB detector, often a CCD or CMOS chip, to provide information on luminescence hues (O'Donoghue et al., 2006). Quite early on in the development of fluorescence microscopy, microscopes were coupled to monochromators in both excitation and detection light paths in order to collect luminescence and excitation spectra with a spectral resolution of a few nanometers at the micrometer range on a spatial scale, and to give more quantitative information on the luminescence behavior of binders and dyes (Bottiroli et al., 1986). This technique has been used to collect spectra from lake pigments in cross sections (Claro et al., 2008) and dyes mordanted on wool fibers (Morales and Berrie, 2015).

Microespectrofluorimetría e imagen espectral.

Se ha desarrollado un conjunto de estrategias de detección para recoger espectros de emisión y usarlos para obtener imágenes de secciones transversales. Las configuraciones estándar permiten grabar imágenes de luminiscencia recopiladas en el rango visible utilizando un detector RGB, a menudo un chip CCD o CMOS, para proporcionar información sobre los tonos de luminiscencia (O'Donoghue et al., 2006). En los primeros desarrollos de la microscopía de fluorescencia, los microscopios se acoplaron a los monocromadores en las rutas de luz de excitación y detección para recolectar espectros de luminiscencia y excitación con una resolución espectral de unos pocos nanómetros en el rango de micrómetros a escala espacial, y para dar más información cuantitativa sobre el comportamiento de luminiscencia de aglutinantes y colorantes (Bottiroli et al., 1986). Esta técnica se ha utilizado para recoger espectros de pigmentos tipo laca en secciones transversales (Claro et al., 2008) y tintes mordentados en fibras de lana (Morales y Berrie, 2015).

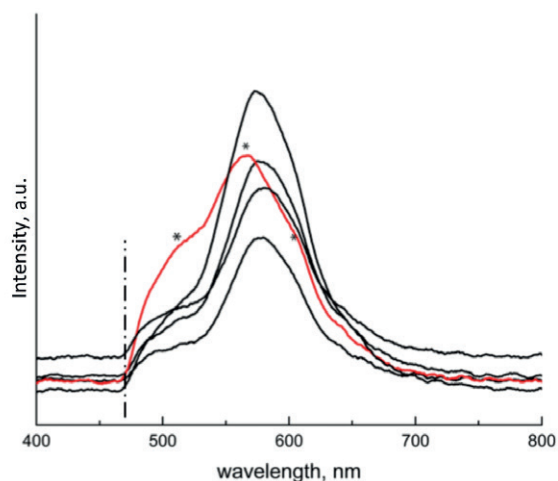


Figure 4 | Microfluorescence spectra obtained from a paint cross section using a Craic QDi 100 microspectrophotometer with a Cassegrain 36× objective and Leica filter cube with narrow band excitation at 433 nm and an emission (barrier) filter cut on c. 476 nm. Image (a) bright field with crossed polars on a Leica DMRX microscope with nPL 20× objective; (b) a representative image of the cross section using the Craic QDi 100, where the black square is the 4 μm x 4 μm site for collection of a spectrum, giving spectra in black; (c) as in (b) but giving the spectrum in red, indicating that a different red pigment is included in the paint mixture. The sample was obtained from Vincent van Gogh, *Self-Portrait*, 1889, National Gallery of Art, Washington, D.C.

Depending on the instrumentation, such approaches, also known as microspectrofluorimetry, allow collection of high resolution spectra of small areas of a cross section and enable mapping excitation and/or emission spectra of specific luminophores in a sample, thus providing more information on the chemistry and distribution of compounds such as organic dyes in samples (Melo and Claro, 2010). An example of the spectra that can be obtained using this sort of microspectrophotometer is shown in Fig. 4.

A multi-spectral full-field imaging approach using a synchrotron source coupled to microscopes

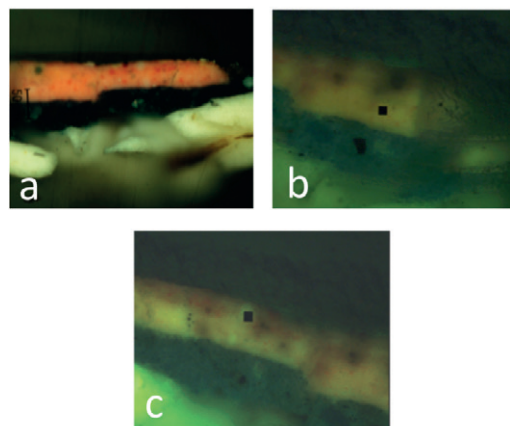


Figura 4 | Espectros de microfluorescencia obtenidos de una sección transversal de pintura usando un microespectrofotómetro Craic QDi 100 con un objetivo Cassegrain 36 × y un cubo de filtro Leica con excitación de banda estrecha a 433 nm y un filtro de emisión (barrera) cortado en c. 476 nm. Imagen (a) campo claro con polares cruzados en un microscopio Leica DMRX con objetivo nPL 20 ×; (b) una imagen representativa de la sección transversal usando el Craic QDi 100, donde el cuadrado negro es el sitio de 4 μm x 4 μm para la recolección de un espectro, dando espectros en negro; (c) como en (b) pero dando el espectro en rojo, indicando que se incluye un pigmento rojo diferente en la mezcla de pintura. La muestra se obtuvo de Vincent van Gogh, *Self-Portrait*, 1889, National Gallery of Art, Washington, D.C.

Dependiendo de la instrumentación, tales enfoques, también conocidos como microespectrofluorimetría, permiten la obtención de espectros de alta resolución de áreas pequeñas de una sección transversal y permiten el mapeo de espectros de excitación y / o emisión de luminóforos específicos de una muestra, proporcionando así más información sobre la química de compuestos en muestras como tintes orgánicos (Melo y Claro, 2010). La Figura 4 muestra un ejemplo de los espectros que se pueden obtener utilizando este tipo de microespectrofotómetro.

En este estudio se desarrolló un enfoque de imagen de campo completo multiespectral utilizando una fuente

was developed to perform highly sensitive detection of low-level luminescence signals at the sub-micron scale. The concept for the development of this configuration is to improve the correlation between the spatial and spectral information obtained using PL microscopy by using high dynamic imaging (typically hundreds of nanometers (nm) spatial resolution over millimeter-sized fields of view) and decreasing the spectral resolution compared to that obtained using diffraction gratings by placing interference filters in front of the detector to collect emission in dozens of spectral ranges typically of the order of 10 nm wide. This configuration has allowed the detection of weak signals in specific emission ranges and was used to show the potential of measuring the heterogeneity of the intrinsic luminescence of *pure* zinc white pigments as a tool to identify the process used for synthesis of the pigment (Bertrand et al., 2011). Using the same approach, excitation in the visible range and detection of emission in the near infrared revealed the pattern of the distribution of otherwise invisible phases in an archaeological metal object (Fig. 5), that was key to ascertaining the process used in its manufacture (Thoury et al., 2016).

Time-resolved luminescence imaging. Luminophores are characterized not only by their excitation/emission spectra, but also by the lifetime of emission, which depends on the rate constants for radiative and non-radiative deactivations (Ishikawa-Ankerhold, Ankerhold and Drummen, 2012). Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy (FLIM) takes advantage of this phenomenon to obtain data to distinguish between materials within a cross section that have similar emission spectra but different lifetimes. Although there is currently no consensus on the mathematical description to define the number of exponential functions used to model the decay of the luminescence signal in samples that contain autofluorescent materials, for systems that

de sincrotrón acoplada a microscopios para realizar una detección altamente sensible de señales de luminiscencia de bajo nivel a escala submicrométrica. La idea en la que se basa el desarrollo de esta configuración es mejorar la correlación entre la información espacial y espectral obtenida mediante microscopía PL, utilizando imágenes de alta dinámica (por lo general resolución lateral de cientos de nanómetros (nm) sobre campos de visión de tamaño milimétrico) y disminuyendo la resolución espectral en comparación con la obtenida con rejillas colocando filtros de interferencia delante del detector para recoger la emisión en docenas de rangos espectrales de solo unos pocos nm de ancho. Esta configuración ha permitido la detección de señales débiles en rangos de emisión específicos y se utilizó para mostrar el potencial de medir la heterogeneidad de la luminiscencia intrínseca de los pigmentos blancos de zinc puro como una herramienta para identificar el proceso utilizado para la síntesis del pigmento (Bertrand et al. al., 2011). Con el mismo enfoque, la excitación en el rango visible y la detección de emisiones en el infrarrojo cercano revelaron el patrón de distribución de fases invisibles en un objeto metálico arqueológico (Fig. 5), que fue clave para determinar el proceso utilizado en su fabricación (Thoury et al., 2016).

Imágenes de luminiscencia con resolución temporal.

Los fluoróforos se caracterizan no solo por sus espectros de excitación/emisión sino también por la vida útil de la emisión, que depende de las constantes de velocidad para las desactivaciones radiativas y no radiativas (Ishikawa-Ankerhold, Ankerhold y Drummen, 2012). La microscopía de imágenes de por vida de fluorescencia (FLIM, de sus siglas en inglés) aprovecha este fenómeno para obtener datos con los que distinguir entre materiales dentro de una sección transversal que tienen espectros de emisión similares pero diferente vida útil. Aunque actualmente no hay consenso sobre la descripción matemática para definir el número de funciones exponenciales utilizadas para modelar la desintegración de la señal de luminiscencia en muestras que contienen materiales autofluorescentes, en el caso de sistemas que tienen relativamente pocos fluoróforos no

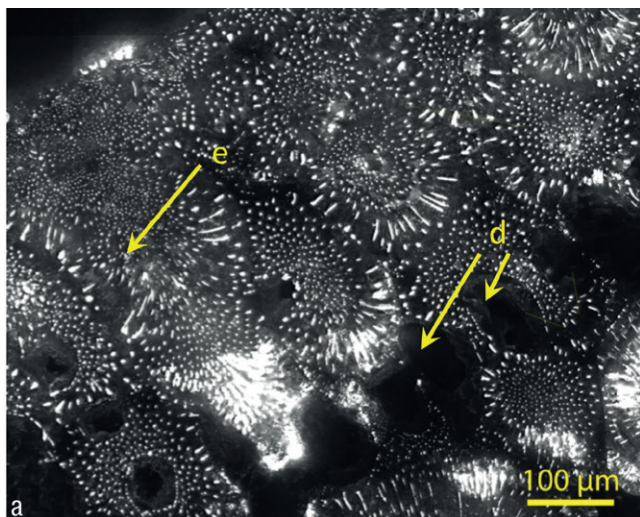


Figure 5 | Fossilized eutectic microstructure revealed in a 6000-year-old amulet from Mehrgarh. The regular rod-like pattern is observed over millimetres in interdendritic spaces. (a) Photoluminescence image of the amulet (420–480 nm excitation and 850–1020 nm bandpass emission 100× objective, N.A. = 1.25; projected pixel size: 153 nm) e: rod-like eutectic phase in the interdendritic space, d: dendrite. (b) Dark field image of the same area as in (a). Adapted from Thoury et al., 2016.

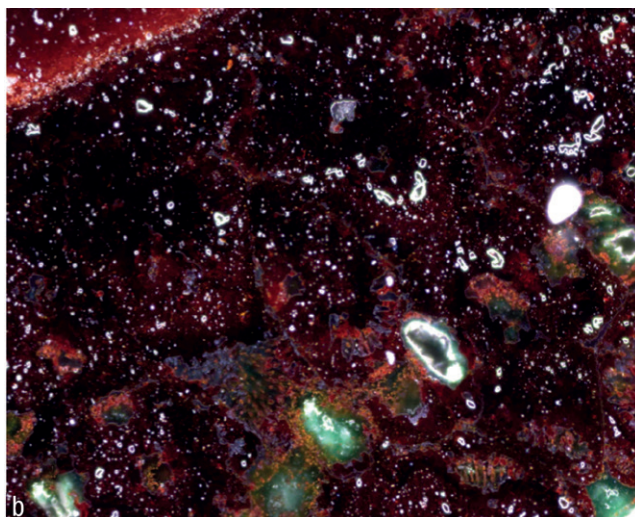


Figura 5 | Microestructura eutéctica fosilizada revelada en un amuleto de Mehrgarh de 6000 años de antigüedad. El patrón regular en forma de barra se observa en milímetros en espacios interdendríticos. (a) Imagen de fotoluminiscencia del amuleto (excitación de 420–480 nm y emisión de paso de banda de 850–1020 nm 100× objetivo, NA. = 1,25; tamaño de píxel proyectado: 153 nm) e: fase eutéctica en forma de varilla en el espacio interdendrítico, d: dendrita. (b) Imagen de campo oscuro de la misma área que en (a). Adaptado de Thoury et al., 2016.

have relatively few, non-interacting fluorophores, *apparent* lifetimes can be measured, and based on this measurement their distribution can be mapped throughout a cross section. Of the various techniques for time-resolved PL microscopy that have been developed, FLIM has been applied to cross sections. Using nanosecond time gating (a method of acquiring data at specific time intervals to isolate spectra of interest) between collecting spectra, the distribution of fluorophores with similar emission spectra but different lifetimes was imaged throughout paint layers (Fig. 6) (Comelli et al., 2017).

Enhanced Luminescence Strategies

Fluorescent stains and probes are employed to visualize layers in a cross section and provide

interactivos se pueden medir vidas útiles aparentes, y en base a esta medición, su distribución se puede mapear a lo largo de una sección transversal. De las diversas técnicas para microscopía PL con resolución temporal que se han desarrollado, FLIM se ha aplicado a secciones transversales. Utilizando la sincronización de tiempo en nanosegundos (un método de adquisición de datos a intervalos de tiempo específicos para aislar espectros de interés) entre los espectros obtenidos, se obtuvo una imagen de la distribución de fluoróforos con espectros de emisión similares, pero se tomaron imágenes de diferentes momentos en todas las capas pictóricas (Fig. 6) (Comelli et al., 2017).

Estrategias de luminiscencia mejoradas

Las tinciones fluorescentes y las sondas se utilizan para visualizar las capas en una sección transversal y

information on the chemical classes of components of the paint, for example identifying lipidic or proteinaceous binders. Fluorescent stains and tags on antibodies increase the sensitivity of detection because of their very high quantum yield at specific excitation wavelengths. Fluorescent stains can be either *direct*, reacting with materials in the cross section, or conjugated to an intermediate probe, such as an antibody, that reacts with the analytes, examples of which are described below.

Both direct staining and antibody reaction protocols can be difficult to implement on paint cross sections. Controls and appropriate samples for

proporcionar información sobre las clases químicas de los componentes de la pintura, por ejemplo, identificando aglutinantes lipídicos o proteicos. En comparación con las sondas no fluorescentes, las tinciones fluorescentes y las etiquetas en los anticuerpos aumentan la sensibilidad de detección debido a su emisión brillante. Las tinciones fluorescentes pueden ser directas, reaccionar con materiales en la sección transversal o conjugarse con una sonda intermedia, como un anticuerpo, que reacciona con los analitos. A continuación se describen algunos ejemplos.

Tanto la tinción directa como los protocolos de reacción de anticuerpos pueden ser difíciles de implementar

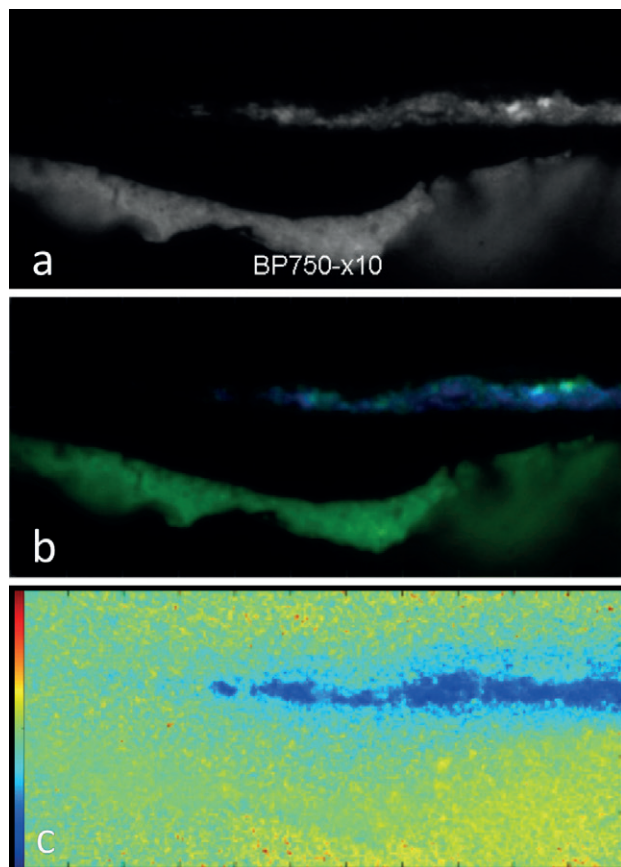


Figure 6 | Luminescent phases in a cross section distinguished using fluorescence lifetime measurements. (a) Distribution of emission at 730 – 770 nm (excitation 365 nm using a band pass emission filter centered at 750 nm) detected at 0.1 μ s following the excitation pulse. (b) Phases selected on the basis of intensity thresholding of the PL image in (a) are associated with layers 1 and 3 in the cross section sample. (c) A false colour map combining intensity (brightness) and luminescence lifetime information (hues) reveals the large difference in the lifetime properties of layers 1 and 3 indicating the two paint layers have different chemical compositions. The colour scale shown is from 2 μ s (blue) to 4 μ s (red). Adapted from Comelli et al. 2017. Sample obtained from Henri Matisse, *Still Life with Eggplant*, 1911, Musée des Beaux-Arts, Grenoble, France.

Figura 6 | Fases luminiscentes en una sección transversal distinguida utilizando mediciones de vida útil de fluorescencia. (a) Distribución de emisión a 730 - 770 nm (excitación 365 nm utilizando un filtro de emisión de paso de banda centrado a 750 nm) detectado a 0,1 μ s después del pulso de excitación. (b) Las fases seleccionadas en base al umbral de intensidad de la imagen PL en (a) están asociadas con las capas 1 y 3 en la muestra de sección transversal. (c) Un mapa de colores falsos que combina la intensidad (brillo) y la información de vida útil de la luminiscencia (matices) revela la gran diferencia en las propiedades de vida útil de las capas 1 y 3, lo que indica que las dos capas de pintura tienen diferentes composiciones químicas. La escala de colores que se muestra es de 2 μ s (azul) a 4 μ s (rojo). Adaptado de Comelli et al. 2017. Una muestra obtenida de Henri Matisse, *Bodegón con berenjenas*, 1911, Musée des Beaux-Arts, Grenoble, Francia.

comparative positives and negatives are not easy to create. Test panels can be helpful, but their adequacy at mimicking ancient samples is not fully known, and it may be impossible to generalize expected responses from their use. In some cases, a low ratio of binder to pigment in a film makes it difficult to obtain a positive response. This has been observed in tests for reactions of animal skin glue in a traditional gesso. Certain mounting materials may not wet a sample well or shrink on curing, leaving small gaps around a sample. Thus, solutions of stains can seep in around the edges of the sample, creating the appearance of a reactive layer. Also, light may be scattered at the interface to suggest incorrectly that a fluorescent species is present. For direct staining to give reliable results, samples need to be carefully prepared and protocols followed carefully. Non-specific binding and absorption can be an issue for all staining applications, both direct and indirect methods. The difficulty of interference from infiltration of the mounting resin may cause low signals or false negatives and has been described (Derrick et al., 1994). Nevertheless, staining techniques have been usefully applied, especially to non-porous samples. Table 1 lists the fluorescent stains that have been most commonly used in conservation.

Direct staining. Direct staining using fluorophores has been applied for the identification of organic materials in cross sections since the 1980s (Wolbers and Landry, 1987; Messinger, 1992). Stains that have a high absorption near a mercury emission line are useful due to the high intensity from mercury lamps and, as noted above, filter sets have been designed specifically around them. Sandu et al. (2012) published a comprehensive review of stains used to identify organic binders in paint and identified many of the challenges involved in the accurate interpretation of results from staining.

en secciones transversales de pintura. Los controles y las muestras apropiadas para los positivos y negativos comparativos no son fáciles de crear. Los paneles de prueba pueden ser útiles, pero su idoneidad para imitar muestras antiguas no se conoce completamente, y puede ser imposible generalizar las respuestas esperadas de su uso. En algunos casos, una baja proporción de aglutinante respecto al pigmento en una película dificulta la obtención de una respuesta positiva. Esto se ha observado en pruebas de reacciones sobre cola de piel de animales en imprimaciones de gesso tradicionales. Ciertos materiales de englobado pueden no humedecer bien una muestra o contraer al curar, dejando pequeños espacios alrededor de la muestra. Por tanto, las soluciones de las tinciones pueden filtrarse alrededor de los bordes de la muestra, creando la apariencia de una capa reactiva. Además, la luz puede estar dispersa en la interfaz sugiriendo incorrectamente la presencia una especie fluorescente. Para que la tinción directa dé resultados fiables, las muestras deben prepararse cuidadosamente y los protocolos deben seguirse cuidadosamente. La unión y absorción no específicas pueden ser un problema para todas las aplicaciones de tinción, tanto métodos directos como indirectos. Ya se ha mencionado que la dificultad de la interferencia de la infiltración de la resina de montaje puede causar señales bajas o falsos negativos (Derrick et al., 1994). Sin embargo, las técnicas de tinción se han aplicado de manera útil, especialmente en muestras no porosas. La Tabla 1 enumera las tinciones fluorescentes más comúnmente usadas en conservación.

Tinción directa. La tinción directa con fluoróforos se ha aplicado para la identificación de materiales orgánicos en secciones transversales desde la década de 1980 (Wolbers y Landry, 1987; Messinger, 1992). Las tinciones con alta absorción cerca de una línea de emisión de mercurio son útiles debido a la alta intensidad de las lámparas de mercurio y, como se señaló anteriormente, los conjuntos de filtros se han diseñado específicamente en torno a ellos. Sandu y col. (2012)

Immunofluorescence microscopy (IFM).

Intense inherent fluorescence or autofluorescence from some samples obscures observation of a positive reaction of a direct stain, and thus qualitative estimation of emission cannot be used for certain identification of materials in all cases. Immunofluorescence Microscopy (IFM) methods have been developed to improve the ability to locate and identify organic materials in cross sections (Cartechini et al., 2010). The technique relies on the reaction between the antigen (the analyte) and an antibody. The antibody can be conjugated to fluorescent molecules or highly fluorescent quantum dots which serve as probes to observe the antigen-antibody reaction. The method can be challenging to interpret when applied to the paint samples. Several conditions account for this. For example, the concentration of proteinaceous binder may be too low for reactions to be visualized; the antibody-specific reactive site on a protein may have been denatured either during paint making, as a result of a reaction with pigments, or due to chemical degradation over time. Non-specific binding reactions can occur, and rinsing may not be adequate to remove unreacted adsorbed antibodies (Magrini, Bracci and Sandu, 2013). Adequate rinsing may have the negative, unintended effect of washing out water-sensitive binders, for example rabbit-skin glue. IFM is difficult to apply to real samples since the factors that affect nonspecific binding and spurious emission/scatter, noted above, are numerous. Multiple thin sections prepared from cross sections have been used as ideal comparison for control and blank reactions to assess the extent of nonspecific reactions and estimate background signal (Vagnini et al., 2008). Despite some limitations in application, IFM has proven helpful to visualize localization of layers of interest, as shown in Fig. 7. Specificity has been achieved, for example the characterization of a protein as collagen (glue),

publicaron una revisión exhaustiva de las tinciones utilizadas para identificar aglutinantes orgánicos en la pintura e identificaron muchos de los desafíos implicados en la interpretación precisa de los resultados de la tinción.

Microscopía de inmunofluorescencia (IFM, de sus siglas en inglés).

La fluorescencia inherente intensa o la autofluorescencia de algunas muestras oculta la observación de una reacción positiva de una tinción directa y, por lo tanto, la estimación cualitativa de la emisión no puede usarse en la identificación certera de materiales en todos los casos. Se han desarrollado métodos de microscopía de inmunofluorescencia (IFM) para mejorar la capacidad de localizar e identificar materiales orgánicos en secciones transversales (Cartechini et al., 2010). La técnica se basa en la reacción entre el antígeno (el analito) y un anticuerpo. El anticuerpo puede conjugarse con moléculas fluorescentes o puntos cuánticos altamente fluorescentes que sirven como sondas para observar la reacción antígeno-anticuerpo. El método puede ser difícil de interpretar cuando se aplica a las muestras de pintura. Ello se debe a varias cuestiones. Por ejemplo, la concentración de aglutinante proteico puede ser demasiado baja para visualizar las reacciones; el sitio reactivo específico de anticuerpo en una proteína puede haber sido desnaturalizado durante la fabricación de pintura, como resultado de una reacción con pigmentos, o debido a la degradación química con el tiempo. Pueden ocurrir reacciones de unión no específicas, y el enjuague puede no ser adecuado para eliminar los anticuerpos adsorbidos sin reaccionar (Magrini, Bracci y Sandu, 2013). Un enjuague adecuado puede tener el efecto negativo no deseado de eliminar los aglutinantes sensibles al agua, por ejemplo, la cola de piel de conejo. El IFM es difícil de aplicar a muestras reales, ya que los factores que afectan la unión no específica y la emisión/dispersión espuria, mencionados anteriormente, son numerosos. Para evaluar el alcance de las reacciones inespecíficas y estimar la señal de fondo se han utilizado múltiples secciones delgadas preparadas a partir de secciones transversales como una comparación ideal para el control y las reacciones en blanco (Vagnini et al., 2008). A pesar de algunas limitaciones en la aplicación, IFM ha demostrado

ovalbumin (egg), or casein (milk) to identify the presence of specific bio-organic materials such as glue, egg and casein (Vagnini et al., 2008) and in a few cases, the species from which the protein was obtained has been identified. Multiplex immunological analysis provides evidence for the presence of several different kinds of bio-materials in a single sample (Sciutto et al., 2016). The improvements achievable in localizing protein-containing layers using confocal microscopy have been demonstrated on test samples with fluorophore-tagged antibodies (Cartechini et al., 2010).

Conclusion

Photoluminescence microscopy of cross sections, though often applied only in a qualitative manner, is a valuable method for investigation of artists' materials and methods and is improved and augmented by advanced techniques. Microspectrofluorimetry is a useful addition to visual observation, aiding in identifying spectroscopic artifacts, absorption of emission radiation, non-specific adsorption of stains on autofluorescent materials, and other processes that can confuse interpretation of PL. Use of probes, either reactive fluorophores or fluorescent-tagged antibodies, provides more precise information about the chemical identity of materials in samples, but may be difficult to use and the technique requires both expertise to give reliable results and experience to interpret these results. Innovations in accessories, lamps and detectors, such as fast-switching lasers, allow microscopists to obtain data of for instance spectral distribution and lifetimes of luminescence from samples. As one of the tools that entered museum laboratories in the 1930s and has developed over time, PL microscopy, with the addition of tunable and pulsed sources of light and the use of fast and highly sensitive

ser útil para visualizar la localización de capas de interés, como se muestra en la Figura 7. Se ha logrado la especificidad, por ejemplo, en la caracterización de una proteína como colágeno (cola), ovoalbúmina (huevo) o caseína (leche) para identificar la presencia de materiales bio-orgánicos específicos como cola, huevo y caseína (Vagnini et al., 2008) y en algunos casos, se ha identificado la especie de la que se obtuvo la proteína. El análisis inmunológico múltiple proporciona evidencia de la presencia de varios tipos diferentes de bio-materiales en una sola muestra (Sciutto et al., 2016). Las mejoras logrables en la localización de capas que contienen proteínas mediante microscopía confocal se han demostrado en probetas con anticuerpos marcados con fluoróforo (Cartechini et al., 2010).

Conclusión

La microscopía de fotoluminiscencia de secciones transversales, aún siendo a menudo aplicada solo de manera cualitativa, es un método valioso para la investigación de materiales y métodos artísticos que mejora y aumenta con técnicas avanzadas. La microespectrofluorimetría es una adición útil a la observación visual, que asiste en la identificación de objetos espectroscópicos, absorción de radiación de emisión, adsorción no específica de tinciones en materiales autofluorescentes y otros procesos que pueden confundir la interpretación de PL. El uso de sondas, ya sea fluoróforos reactivos o anticuerpos marcados con fluorescencia, proporciona información más precisa sobre la identidad química de los materiales en las muestras, pero puede ser difícil de usar y la técnica requiere tanto pericia para dar resultados confiables como experiencia para interpretar los resultados. Las innovaciones en accesorios, lámparas y detectores, como los láseres de cambio rápido, permiten a los microscopistas obtener datos de, por ejemplo, la distribución espectral y la vida útil de la luminiscencia de las muestras. La microscopía PL fue una de las herramientas introducidas los laboratorios de los museos en la década de 1930 y se ha desarrollado con el tiempo con la adición de fuentes de luz sintonizables y pulsadas y el uso

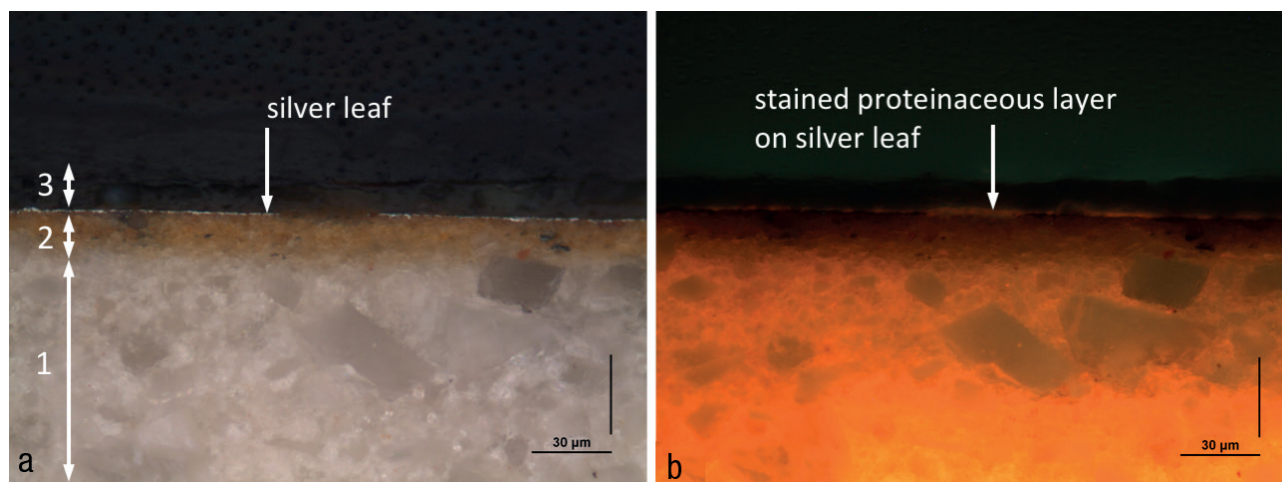


Figure 7 | Cross section before and after staining for protein. The layers numbered 1, 2 and 3 correspond to the ground, bole and a green glaze. Silver foil lies between layers 2 and 3. (a) Dark field illumination before staining. (b) Fluorescence image obtained using Leica filter cube D (excitation band pass 355-425 nm; dichroic filter 455 nm, long pass filter 460 nm) after staining using SYPRO® Ruby. Staining reveals the presence of a thin proteinaceous layer on the silver leaf by its red-orange emission. Adapted from Dallongeville et al. 2013. Sample obtained from The Holy Ghost Altarpiece, late 17th Century, Catholic Parish Church St. Michael of Mondsee, Austria.

Figura 7 | Sección transversal antes y después de la tinción de proteínas. Las capas numeradas 1, 2 y 3 corresponden al suelo, tronco y un esmalte verde. La lámina de plata se encuentra entre las capas 2 y 3. (a) Iluminación de campo oscuro antes de la tinción. (b) Imagen de fluorescencia obtenida usando el filtro de cubo Leica D (paso de banda de excitación 355-425 nm; filtro dicróico 455 nm, filtro de paso largo 460 nm) después de la tinción usando SYPRO® Ruby. La tinción revela la presencia de una delgada capa proteica en la hoja de plata por su emisión rojo-naranja. Adaptado de Dallongeville et al., 2013. Muestra obtenida del Retablo del Espíritu Santo, de finales del siglo XVII, Iglesia parroquial católica San Miguel de Mondsee, Austria.

digital detectors, has provided new capabilities for the characterization and specification of artists' materials. This makes PL microscopy a valuable method for the identification of materials and the study of alteration processes in paint and other materials, including organic/inorganic interaction processes and stoichiometric variation within semiconductor pigments.

de detectores digitales rápidos y altamente sensible proporcionando nuevas capacidades para la caracterización y especificación de materiales de artistas. Esto hace que la microscopía PL sea un método valioso para la identificación de materiales y el estudio de procesos de alteración en pintura y otros materiales, incluidos los procesos de interacción orgánicos / inorgánicos y la variación estequiométrica dentro de los pigmentos semiconductores.

References | Bibliografía

Berrie, B. H., and Matthew, L. C. (2005). Material innovation and artistic invention: new materials and new colors in Renaissance Venetian paintings. In *Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis*, pp. 12-26. Washington, DC: The National Academy Press. http://www.nap.edu/openbook.php?record_id=11413&page=12

- Bertrand, L., Réfrégiers, M., Berrie, B., Echard, J.-P., and Thoury, M. (2013). A multiscale photoluminescence approach to discriminate among semiconducting historical zinc white pigments. *Analyst*, 138(16), pp. 4463-4469. <https://doi.org/10.1039/c3an36874b>
- Bertrand, L., Schöeder, S., Anglos, D., Breese, M. B. H., Janssens, K., Moini, M., and Simon, A. (2015). Mitigation strategies for radiation damage in the analysis of ancient materials. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 66, pp. 128-145. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.005>
- Bottiroli, G., Gallone Galassi, A., and Bernacchi, E. (1986). *Microspectrofluorometric techniques applied to the analysis of binding media and varnishes in color samples taken from paintings*. Paper presented at the Scientific Methodologies Applied to Works of Art, Florence, 2-5 May, 1984, pp. 168-172, 241.
- Cartechini, L., Vagnini, M., Palmieri, M., Pitzurra, L., Mello, T., Mazurek, J., and Chiari, G. (2010). Immunodetection of proteins in ancient paint media. *Accounts of Chemical Research*, 43(6), pp. 867-876. <https://doi.org/10.1021/ar900279d>
- Claro, A., Melo, M. J., Schäfer, S., Seixas de Melo, J. S., Pina, F., van den Berg, K. J., and Burnstock, A. (2008). The use of microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments. *Talanta*, 74, pp. 922-929. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.036>
- Comelli, D., Artesani, A., Nevin, A., Mosca, S., Gonzalez, V., Eveno, M., and Valentini, G. (2017). Time-resolved photoluminescence microscopy for the analysis of semiconductor-based paint layers. *Materials*, 10(11), p. 1335. <https://doi.org/10.3390/ma10111335>
- Derrick, M. R., Souza, L., Kieslich, T., Florsheim, H., and Stulik, D. (1994). Embedding paint cross-section samples in polyester resins: problems and solutions. *Journal of the American Institute for Conservation*, 33(3), pp. 227-245. <http://cool.conservation-us.org/jaic/articles/jaic33-03-001.html>
- Ishikawa-Ankerhold, H., Ankerhold, R., and Drummen, G. (2012). Advanced fluorescence microscopy techniques—FRAP, FLIP, FLAP, FRET and FLIM. *Molecules*, 17(4), pp. 4047-4132. <https://doi.org/10.3390/molecules17044047>
- Khandekar, N. (2003). Preparation of cross-sections from easel paintings. *Studies in Conservation*, 48(suppl. 1), pp. 52-64. <https://doi.org/10.1179/sic.2003.48.Supplement-1.52>
- Magrini, D., Bracci, S., and Sandu, I. C. A. (2013). Fluorescence of organic binders in painting cross-sections. *Procedia Chemistry*, 8, pp. 194-201. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2013.03.025>
- Melo, M. J., and Claro, A. (2010). Bright light: microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments and dyes in works of art. *Accounts of Chemical Research*, 43(6), pp. 857-866. <https://doi.org/10.1021/ar9001894>
- Messinger, J. M. (1992). Ultraviolet-fluorescence microscopy of paint cross sections: cycloheptaamylose-dansyl chloride complex as a protein-selective stain. *Journal of the American Institute for Conservation*, 31(3), pp. 267-274. <https://doi.org/10.2307/3179723>
- Morales, K. M., and Berrie, B. H. (2015). A note on characterization of the cochineal dyestuff on wool using microspectrophotometry. *E-PreservationScience*, 12, pp. 8-14. Retrieved from http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/2015/ePS_2015_a2_Morales.pdf
- O'Donoghue, E., Johnson, A. M., Mazurek, J., Preusser, F., Schilling, M., and Walton, M. S. (2006). Dictated by media: conservation and technical analysis of a 1938 Joan Miró canvas painting. *Studies in Conservation*, 51(suppl. 2), pp. 62-68. <https://doi.org/10.1179/sic.2006.51.Supplement-2.62>
- Petty, H. R. (2007). Fluorescence microscopy: established and emerging methods, experimental strategies, and applications in immunology. *Microscopy Research and Technique*, 70(8), pp. 687-709. <https://doi.org/10.1002/jemt.20455>
- Plesters, J. (1956). Cross-sections and chemical analysis of paint samples. *Studies in Conservation*, 2(3), pp. 110-157. <https://doi.org/10.2307/1505000>

- Samineni, P., de Cruz, A., Villafaña, T. E., Warren, W. S., and Fischer, M. C. (2012). Pump-probe imaging of historical pigments used in paintings. *Optics Letters*, 37(8), pp. 1310-1312. <https://doi.org/10.1364/OL.37.001310>
- Sandu, I. C. A., Schäfer, S., Magrini, D., Bracci, S., and Roque, C. A. (2012). Cross-section and staining-based techniques for investigating organic materials in painted and polychrome works of art: a review. *Microscopy and Microanalysis*, 18(4), pp. 860-875. <https://doi.org/10.1017/s1431927612000554>
- Sciutto, G., Zangheri, M., Prati, S., Guardigli, M., Mirasoli, M., Mazzeo, R., and Roda, A. (2016). Immunochemical micro imaging analyses for the detection of proteins in artworks. *Topics in Current Chemistry*, 374(3), p. 32. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0033-3>
- Thoury, M., Echard, J.-P., Réfrégiers, M., Berrie, B., Nevin, A., Jamme, F., and Bertrand, L. (2011). Synchrotron UV-visible multispectral luminescence microimaging of historical samples. *Analytical Chemistry*, 83(5), pp. 1737-1745. <https://doi.org/10.1021/ac102986h>
- Thoury, M., Mille, B., Séverin-Fabiani, T., Robbiola, L., Réfrégiers, M., Jarrige, J. F., and Bertrand, L. (2016). High spatial dynamics-photoluminescence imaging reveals the metallurgy of the earliest lost-wax cast object. *Nature Communications*, 7, p. 13356. <https://doi.org/10.1038/ncomms13356>
- Vagnini, M., Pitzurra, L., Cartechini, L., Miliani, C., Brunetti, B. G., and Sgamellotti, A. (2008). Identification of proteins in painting cross-sections by immunofluorescence microscopy. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 395, pp. 57-64. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2041-9>
- Wolbers, R., and Landrey, G. (1987). *The use of direct reactive fluorescent dyes for the characterization of binding media in cross sectional examinations*. Paper presented at the AIC preprints of 15th Annual Meeting, Vancouver, British Columbia. Retrieved from <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.465.1008&rep=rep1&type=pdf>

CONSERVATION  N

CASE STUDIES

CASOS DE ESTUDIO



THE APPLICATION OF MULTI-BAND IMAGING INTEGRATED WITH NON-INVASIVE SPOT ANALYSES FOR THE EXAMINATION OF ARCHAEOLOGICAL STONE ARTEFACTS

APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE IMAGEN MULTI-BANDA INTEGRADAS CON EL ANÁLISIS NO INVASIVO DE PUNTOS PARA EL EXAMEN DE OBJETOS ARQUEOLÓGICOS DE PIEDRA

Susanna Bracci, Roberta Iannaccone, Donata Magrini
Institute of Science for Cultural Heritage (ISPC-CNR), Italy.

susanna.bracci@cnr.it

Abstract: multi-band imaging techniques have become part of the range of analytical methodologies available in archaeological contexts, in particular ultraviolet-induced luminescence (UVL) and visible-induced luminescence (VIL). Photographic campaigns, implemented and integrated with a non-invasive or micro-invasive survey, represent a strategic tool for gaining thorough knowledge of an archaeological artefact. Specific attention is given to the study of the original polychromy on statues, in most cases reduced to tiny traces. Excavation, bad warehousing and, in some cases, excessive cleaning due to a misinterpretation of classical sculpture as totally white have led to an almost entire loss of the original polychromy. The analytical protocol here proposed, based on the combination of imaging and spot techniques, could help reveal residual traces of patterns, characteristic pigments such as red lakes and Egyptian blue and help reconstruct past

Resumen: las técnicas de imagen multi-banda se han incorporado al conjunto de metodologías analíticas disponibles en contextos arqueológicos, en particular, la luminiscencia inducida por ultravioleta (UVL, de sus siglas en inglés) y la luminiscencia inducida visible (VIL, de sus siglas en inglés). Las campañas fotográficas, implementadas e integradas con un estudio no invasivo o micro invasivo, representan una herramienta estratégica para obtener un conocimiento profundo de un objeto arqueológico. En este artículo se presta especial atención al estudio de la policromía original en estatuas, que en la mayoría de los casos se reduce a pequeños vestigios. La excavación, el mal almacenaje y, en algunos casos, la limpieza excesiva debida a una interpretación errónea de la escultura clásica como totalmente blanca, han llevado a una pérdida casi total de la policromía original. El protocolo analítico aquí propuesto, basado en la combinación de técnicas de imagen y de puntos podría ayudar a revelar trazas residuales de patrones, pigmentos característicos como las lacas rojas y azul egipcio, y ayudar a reconstruir intervenciones

restoration interventions, as demonstrated with some examples of investigations conducted in different contexts from museums to archaeological sites.

Key words: archaeological artefacts; original polychromy; color traces; UVL; VIL; stone treatments.

Detailed knowledge of an archaeological object in terms of its composition is a prerequisite for any research in art history or archaeology as well as for any conservation-restoration procedure. Ever since imaging techniques have become part of the set of analytical methodologies available for the investigation of objects in archaeological contexts (Fisher and Kakoulli, 2006, pp. 3-16; Hain, Bartl and Jacko, 2003, pp. 9-12; Baldia and Jakes, 2007, pp. 519-525), a wide range of information has been obtained with immediate results. Among these techniques, ultraviolet-induced luminescence (UVL) and visible-induced luminescence (VIL) photographic methods are being progressively adopted by a wider range of users including scientists, conservators, archaeologists and curators. The fast deployment of these techniques is the result of an equally rapid development of digital cameras, with easier image acquisition and control of parameters than in the past.

UVL is a well-documented photographic technique widely used to characterize varnishes and retouchings on paintings (Buzzegoli and Keller, 2010, p. 204; Dyer, Verri and Cupitt, 2013; Maringer, 2000, pp. 56-75; Warda, et al., 2011, pp. 146-152; Pelagotti, et al., 2005; Pelagotti, Pezzati, Piva, and Del Mastio, 2006; Rorimer, 1931). It has also been used by scholars to rapidly detect the presence of materials on stone surfaces and has increasingly become part of a protocol to analyze color traces on ancient artefacts. VIL is instead a quite recent technique set up by Giovanni Verri (Verri, 2009, p.

de restauración pasadas, como se ha demostrado con algunos ejemplos de investigaciones realizadas en diferentes contextos desde museos hasta sitios arqueológicos.

Palabras clave: objetos arqueológicos; policromía original; trazas de color; UVL; VIL; tratamientos de piedra.

El conocimiento detallado de un objeto arqueológico en términos de su composición es un requisito previo para cualquier investigación en historia del arte o arqueología, así como para cualquier procedimiento de conservación-restauración. Desde que las técnicas de imagen han pasado a formar parte del conjunto de metodologías analíticas disponibles para la investigación de objetos en contextos arqueológicos (Fisher y Kakoulli, 2006, pp. 3-16; Hain, Bartl y Jacko, 2003, pp. 9-12; Baldia y Jakes, 2007, pp. 519-525), se ha podido obtener una gran cantidad de información de forma inmediata. Entre estas técnicas, los métodos fotográficos de luminiscencia inducida por luz ultravioleta (UVL) y luminiscencia inducida visible (VIL) están siendo adoptados progresivamente por un número cada vez mayor de usuarios, incluyendo científicos, conservadores, arqueólogos y comisarios. El rápido despliegue de estas técnicas es el resultado de un desarrollo igualmente rápido de las cámaras digitales, con una adquisición de imágenes y un control de parámetros más fáciles que en el pasado.

La UVL es una técnica fotográfica bien documentada y ampliamente utilizada para caracterizar barnices y retoques en pinturas (Buzzegoli y Keller, 2010, p. 204; Dyer, Verri y Cupitt, 2013; Maringer, 2000, pp. 56-75; Warda, et al., 2011, pp. 146-152; Pelagotti, et al., 2005; Pelagotti, Pezzati, Piva, y Del Mastio, 2006; Rorimer, 1931). También ha sido utilizada por investigadores para detectar rápidamente la presencia de materiales en las superficies de piedra convirtiéndose cada vez más en parte de un protocolo para analizar trazas de color en

1011-1021; Verri, Saunders, Ambers, Sweek, 2010, pp. 220-224; Dyer and Sotiropoulou, 2017). This technique allows Egyptian blue to be distinguished from other ancient blues thanks to its characteristic luminescence in the infrared range. The synthetic pigment, whose recipe dates back to first dynasties of ancient Egypt, beginning about 3100 B.C.E., corresponds to the rare natural mineral cuprorivaite ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) and is one of the oldest synthetic pigments known (Riederer, 1997). Egyptian blue absorbs visible radiation and re-emits a broad and intense band in the infrared (IR) range, around 910 nm. Observing the image on a grey scale, Egyptian blue appears bright white while other pigments and materials appear from light to dark grey. The pigment emission is so strong that its luminescence can be easily identified and localized with a modified camera.

The use of imaging techniques is often sufficient to gain a lot of information, but it is advisable that the examination also includes the use of other non-invasive analytical techniques in order to implement the data and integrate the results obtained (Bacci, 1995, pp. 190-196; Bacci, 2000, pp. 321- 362; Shugar and Mass, 2013; Karidas, Brecolaki, Bourgeois and Jockey, 2006, pp. 42-62). Non-invasive methods are preferred for a preliminary survey. In this way, the artefacts and the polychromy traces are better preserved for future generations and future investigations. A non-invasive approach allows the examination of a very large number of artworks with a virtually limitless number of analytical acquisitions and, based on the results of preliminary investigations, a more rational and limited sampling can be performed. Moreover, the possibility of achieving measurements in situ with portable instruments may generate a fundamental dialog during the acquisition process among scientists, archaeologists, conservators and museum experts. However, as complex materials and

objetos antiguos. La VIL es, en cambio, una técnica bastante reciente establecida por Giovanni Verri (Verri, 2009, pp. 1011-1021; Verri, Saunders, Ambers, Sweek, 2010, pp. 220-224; Dyer y Sotiropoulou, 2017). Esta técnica permite distinguir el azul egipcio de otros azules antiguos gracias a su luminiscencia característica en el rango infrarrojo. El pigmento sintético, cuya receta se remonta a las primeras dinastías del antiguo Egipto, en torno al año 3100 a.C., corresponde al raro mineral natural cuprorivaite ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) uno de los pigmentos sintéticos más antiguos conocidos (Riederer, 1997). El azul egipcio absorbe la radiación visible y vuelve a emitir una banda amplia e intensa en el rango infrarrojo (IR), alrededor de 910 nm. Al observar la imagen en una escala de grises, el azul egipcio aparece de color blanco brillante, mientras que otros pigmentos y materiales aparecen de gris claro a gris oscuro. La emisión en estos pigmentos es tan fuerte que su luminiscencia se puede identificar y localizar fácilmente con una cámara modificada.

El uso de técnicas de imagen suele ser suficiente para obtener mucha información, pero es recomendable que el examen también incluya el uso de otras técnicas analíticas no invasivas para completar los datos e integrar los resultados obtenidos (Bacci, 1995, pp. 190-196; Bacci, 2000, pp. 321- 362; Shugar y Mass, 2013; Karidas, Brecolaki, Bourgeois and Jockey, 2006, pp. 42-62). Para un estudio preliminar se prefieren los métodos no invasivos. De esta manera, los objetos y los rastros de policromía se conservan mejor para futuras generaciones e investigaciones. Un enfoque no invasivo permite el examen de un gran número de objetos con un número prácticamente ilimitado de adquisiciones analíticas y, sobre la base de los resultados de las investigaciones preliminares se puede realizar un muestreo más racional y limitado. Además, la posibilidad de realizar medidas *in situ* con instrumentos portátiles puede generar un diálogo fundamental entre científicos, arqueólogos, conservadores y expertos en museos, durante el proceso de adquisición. Sin embargo, como los materiales complejos y las capas estructurales se aplican con frecuencia sobre

structural layers are often applied on polychrome surfaces, sampling often becomes necessary and micro-invasive techniques could be included in the protocol to improve results obtained by means of a non-invasive approach.

A specific field in which analyses such as UVL and VIL can be a strategic tool for achieving a thorough knowledge of an artefact is the study of traces of polychromy on archaeological findings. Although many ancient civilizations are known to have made use of polychromy on stone sculptures and architectural elements, most of these colors have been lost. For this reason, in the minds of a very large majority, until today the original stones have remained without color.

After a period of mistaken interpretation of classical statuary as pure white sculptures, a long discussion among scholars, about if ancient statues were painted or not, began in 1800 and continued throughout the past century. A turning point in this discussion was 1982, when Volkmar von Graeve started a research project on polychromy on ancient artefacts supported by scientific methodologies, which demonstrated that sculptures in classical period were richly painted. (Panzanelli, Schmidt and Lapatin, 2008). In recent years, interest in the study of original polychromy on ancient stone artefacts has grown. The most important examples include the studies conducted by Vinzenz Brinkmann on classical roman sculptures (Brinkmann, Kellner, Koch-Brinkmann and Østergaard, 2004, pp. 263-268; Brinkmann and Koch-Brinkmann, 2010, p. 115-135; Combs, 2012, pp. 32-33), the studies on the Augusto di Prima Porta by a scientific team of Vatican Museums in Rome (Liverani, 2003, pp. 121-140; Liverani, 2004, pp. 235-241; Liverani and Santamaria, 2014; Santamaria and Morresi, 2004, pp. 243-248) and the studies on the polychrome reconstruction of the Caligula portrait by the Ny

superficies policromadas, el muestreo se hace a menudo necesario y las técnicas micro-invasivas podrían incluirse en el protocolo para mejorar los resultados obtenidos por medio de un enfoque no invasivo.

Un campo específico en el que los análisis como UVL y VIL pueden ser una herramienta estratégica para lograr un conocimiento profundo de un objeto, es el estudio de rastros de policromía en los hallazgos arqueológicos. Aunque se sabe que muchas civilizaciones antiguas han hecho uso de la policromía en esculturas de piedra y elementos arquitectónicos, la mayoría de estos colores se han perdido. Por esta razón, la mayor parte de las personas cree hasta el día de hoy que las piedras originales se han mantenido sin color.

Después de un período de interpretación errónea sobre las estatuas clásicas como esculturas puramente blancas, en 1800 comenzó una larga discusión entre los eruditos, acerca de si las estatuas antiguas estaban pintadas o no, discusión que continuó durante todo el siglo pasado. Un punto de inflexión en esta discusión fue en 1982, cuando Volkmar von Graeve inició un proyecto de investigación sobre policromía de objetos antiguos basado en metodologías científicas, que demostró que las esculturas del período clásico fueron ricamente pintadas (Panzanelli, Schmidt y Lapatin, 2008). En los últimos años, ha crecido el interés por el estudio de la policromía original sobre objetos antiguos de piedra. Los ejemplos más importantes incluyen los estudios realizados por Vinzenz Brinkmann sobre esculturas romanas clásicas (Brinkmann, Kellner, Koch-Brinkmann y Østergaard, 2004, pp. 263-268; Brinkmann y Koch-Brinkmann, 2010, pp. 115-135; Combs, 2012, pp. 32-33), los estudios sobre Augusto di Prima Porta realizados por un equipo científico de los Museos Vaticanos en Roma (Liverani, 2003, pp. 121-140; Liverani, 2004, pp. 235-241; Liverani y Santamaria, 2014; Santamaria y Morresi, 2004, pp. 243-248) y los estudios sobre la reconstrucción de la policromía del retrato de Caligula por el equipo

Carlsberg Glyptotek team in Copenhagen, coordinated by Jan Stubbe Østergaard (Østergaard, 2007, pp. 178-183; Sargent and Therkildsen, 2010).

The understanding and characterization of the residues of pictorial materials on archaeological stone artefacts is indeed a crucial issue. Gathering as much information as possible about the original polychromy of an archaeological find is extremely important as it offers a new key that takes us closer to the sculpture's original appearance.

A correct reading of the original polychromy is often complicated by the low number and small size of the colour remains due to the vicissitudes the sculptures have undergone, such as exposure to the environment or burial for over two thousand years, but also past restoration.

Excavation, bad warehousing and treatments combined with the misunderstood idea that classical sculptures were pure white have led to an almost entire loss of original polychromy. Despite this, tiny residual fragments of pigments and binders can sometimes survive on the surfaces of ancient sculptures.

Archaeological finds are regularly examined under UV radiation because, thanks to the physical phenomenon of luminescence in the visible range, restorations, retouchings, varnishes as well as some pigments, can be revealed. Investigations through the UVL photographic technique can help highlight residual traces of characteristic pigments such as red lakes and its extension on the surface (Iannaccone, Bracci, Cantisani and Mazzei, 2015, pp. 1235-1242), while VIL technique can identify Egyptian blue (Verri, 2009, pp. 1011-1021).

de Ny Carlsberg Glyptotek en Copenhague, coordinados por Jan Stubbe Østergaard (Østergaard, 2007, pp. 178-183; Sargent y Therkildsen, 2010).

La comprensión y caracterización de los residuos de materiales pictóricos sobre objetos arqueológicos de piedra es, de hecho, una cuestión crucial. La recopilación de la mayor cantidad de información posible sobre la policromía original de un hallazgo arqueológico es de suma importancia, ya que ofrece una nueva clave que nos acerca a la apariencia original de la escultura.

La correcta lectura de la policromía original de una escultura a menudo se complica por el escaso número y tamaño de los restos de color que quedan debido a las vicisitudes que han sufrido las esculturas, como la exposición al medio ambiente o el enterramiento durante más de dos mil años, pero también por las restauraciones anteriores.

La excavación, el mal almacenaje y los tratamientos, combinados con la idea errónea de que las esculturas clásicas eran de color blanco puro, han llevado a una pérdida casi total de la policromía original. A pesar de esto, pequeños fragmentos residuales de pigmentos y aglutinantes a veces pueden sobrevivir en las superficies de esculturas antiguas.

Los hallazgos arqueológicos son examinados regularmente bajo radiación UV porque, gracias al fenómeno físico de luminiscencia en el rango visible, pueden revelarse restauraciones, retoques, barnices y algunos pigmentos. Las investigaciones a través de la técnica fotográfica UVL pueden ayudar a resaltar trazas residuales de pigmentos característicos como la laca roja y su extensión en la superficie (Iannaccone, Bracci, Cantisani y Mazzei, 2015, pp. 1235-1242), mientras que la técnica VIL puede identificar el azul egipcio (Verri, 2009, pp. 1011-1021).

Imaging techniques alone cannot solve all the questions that arise during analysis and the best results are obtained by combining data acquired from both imaging and single spot techniques. This combination allows a good number of ancient colors to be identified, thus revealing additional archaeometric data (Kakoulli, 2001, pp. 215-224; Kakoulli, Radpour, Lin and Fischer, 2017, pp. 104-115; Liverani, Bracci, Iannaccone and Lenzi, 2013; Bracci, Iannaccone, Lenzi and Liverani, 2014).

Red lakes are often present on archaeological objects, even if only as traces, in some cases barely visible to the naked eye. The strong UV luminescence of this class of pigments (Carmine and Madder) is useful for locating the traces, while micro-invasive techniques or single spot ones such as Fiber Optic Reflectance Spectroscopy (FORS) may contribute to the identification of the type of lake (Bacci, 1995, pp. 190-196; Bacci, 2000, pp. 321-362; Bisulca, Picollo, Bacci and Kunzelman, 2008).

A clear example of this approach is a study of the Etruscan Gens Statlanes sarcophagi from Tuscania (second half of 3rd century BCE) in the Florence National Archaeological Museum collection. Some pieces of the collection are shown in the courtyard of Villa Corsini, while others are currently stored in its warehouse. Five sarcophagi with anthropomorphic lids, made in nephro stone, have been chosen for a study of polychrome traces. These sarcophagi show a few tiny traces of color. In particular, traces of red are visible on the inscriptions, faces, lips and clothes. Single spot techniques revealed the presence of an inorganic red pigment, possibly a red ochre. But in the case of the sarcophagus shown in Figure 1a, UVL investigation allowed the localization of tiny traces of a fluorescent organic red pigment, which were not easily perceived by the naked eye.

Las técnicas de imagen por sí solas no pueden resolver todas las preguntas que surgen durante el análisis y los mejores resultados se obtienen combinando los datos adquiridos tanto con las técnicas de imagen como con las de análisis de puntos. Esta combinación permite identificar un buen número de colores antiguos, revelando así datos arqueométricos adicionales (Kakoulli, 2001, pp. 215-224; Kakoulli, Radpour, Lin y Fischer, 2017, pp. 104-115; Liverani, Bracci, Iannaccone y Lenzi, 2013; Bracci, Iannaccone, Lenzi y Liverani, 2014).

Las lacas rojas están a menudo presente en los objetos arqueológicos, aunque solo sea como rastros, en algunos casos apenas visibles a simple vista. La fuerte luminiscencia UV de esta clase de pigmentos (carmin y granza) es útil para localizarlos, mientras que las técnicas micro-invasivas o de un solo punto como la espectroscopía de reflectancia de fibra óptica (FORS, de sus siglas en inglés) pueden contribuir a la identificación del tipo de laca (Bacci, 1995, pp. 190-196; Bacci, 2000, pp. 321-362; Bisulca, Picollo, Bacci y Kunzelman, 2008).

Un claro ejemplo de este enfoque es un estudio de los sarcófagos etruscos de Gens Statlanes de la Toscana (segunda mitad del siglo III a.C.) de la colección del Museo Arqueológico Nacional de Florencia. Algunas piezas de la colección se exponen en el patio de Villa Corsini, mientras que otras se encuentran actualmente almacenadas. En este estudio se han seleccionado cinco sarcófagos con tapas antropomorfas, realizados en piedra nefro (piedra volcánica), con el fin de evaluar la presencia de trazas de policromía. Estos sarcófagos muestran unos pequeños rastros de color. En particular, se aprecian rastros de color rojo en las inscripciones, rostros, labios y ropa. Las técnicas de análisis por puntos revelaron la presencia de un pigmento rojo inorgánico, posiblemente un ocre rojo. Pero en el caso del sarcófago que se muestra en la Figura 1a, la investigación de UVL permitió la localización de pequeños rastros de un pigmento rojo orgánico fluorescente, que no se percibían fácilmente a simple vista.



Figure 1 | Etruscan female sarcophagus of Gens Statlane. Ramtha Ziltina, from Tomb II, no. 8, from Tuscania (260-50 BCE). Archaeological Museum, Florence. Inv. no. 84289. Comparison between the visible and UVL images (b and c respectively).

Figura 1 | Sarcófago femenino etrusco de Gens Statlane. Ramtha Ziltina, de la tumba II, no. 8, de Toscana (260-50 a.C.). Museo Arqueológico, Florencia. Inv. no. 84289. Comparación entre las imágenes visibles y UVL (b y c respectivamente).

The characteristic red/pinkish luminescence appears on the belt and ribbon of the woman portrayed on the lid (Fig. 1b, c). FORS confirmed the presence of an organic dye and high-performance liquid chromatography with diode-array detector (HPLC-DAD) analyses of a micro-sample the further specification as a madder lake. Another example is the decoration of the sarcophagus of Olympus Antistianus and Octavia Irene in Saint Pamphilus Catacombs in Rome (Fig. 2). Again, the UVL survey was useful to determine the presence of an organic dye and its distribution on the surface.

The VIL technique shows the presence of Egyptian blue on the altar and in the inner part of the basin (images not reported). The sarcophagus is located in a narrow aisle, which makes the operator's movements and the use of tripods for positioning instruments extremely complex. In addition, the lack of an electrical supply means that only battery-operated instruments can be used. In this case the use of new portable instrumentation equipped with battery packs was extremely useful for the identification of the pigments that would otherwise be difficult to analyze without sampling.

Another example attesting the benefits of a photographic investigation is the study of the Lot sarcophagus housed in the San Sebastiano catacombs in Rome. Analyses of the sarcophagus were performed in order to identify the materials present, to highlight the original polychromy and to localize color traces to improve our understanding of the painting technique.

After a first examination with imaging techniques, non-invasive spot techniques (FORS and X-ray fluorescence, XRF) (Bacci, 1995, p. 190-196; Bacci, 2000, p. 321-362; Shugar and Mass, 2013; Karidas et al., 2006, p. 42-62) were performed on selected polychromy residues to characterize the

La característica luminiscencia roja/ rosada aparece en el cinturón y la cinta de la mujer representada en la tapa (Fig. 1b, c). Con FORS se pudo confirmar la presencia de un tinte orgánico y el análisis de una micro-muestra mediante la cromatografía líquida de alto rendimiento con análisis de detector de matriz de diodos (HPLC-DAD, de sus siglas en inglés) permitió concretar que se trataba de una laca de granza. Otro ejemplo es la decoración del sarcófago de Olympus Antistianus y Octavia Irene en las catacumbas de San Pánfilo en Roma (Fig. 2). Nuevamente, el estudio UVL fue útil para determinar la presencia de un tinte orgánico y su distribución en la superficie.

La técnica VIL muestra la presencia de azul egipcio en el altar y en la parte interior de la cuenca (imágenes no reportadas). El sarcófago se encuentra en un pasillo estrecho, lo que hace que los movimientos del operador y el uso de trípodes para posicionar los instrumentos sean extremadamente complejos. Además, la falta de suministro eléctrico significa que solo se pueden utilizar instrumentos que funcionan con baterías. En este caso, el uso de nuevos instrumentos portátiles equipados con baterías fue extremadamente útil para la identificación de los pigmentos, que de otro modo, serían difíciles de analizar sin la toma de muestras.

Otro ejemplo que confirma los beneficios de una investigación fotográfica es el estudio del sarcófago de Lot ubicado en las catacumbas de San Sebastiano en Roma. Se realizaron análisis del sarcófago para identificar los materiales presentes, resaltar la policromía original y localizar trazas de color para mejorar nuestra comprensión de la técnica pictórica.

Después de una primera exploración con técnicas de imagen, se aplicaron técnicas no invasivas de análisis por puntos (FORS y fluorescencia de rayos X, XRF) (Bacci, 1995, pp. 190-196; Bacci, 2000, pp. 321-362; Shugar y Mass, 2013; Karidas et al., 2006, pp. 42-62) sobre restos de policromía seleccionados para caracterizar la paleta,



Figure 2 | Detail of the sarcophagus of Olympus Antistianus and Octavia Irene, 3rd to 4th century BCE, Saint Pamphilus Catacombs in Rome. Comparison between visible and UVL images (a and b, respectively).

Figura 2 | Detalle del sarcófago del Olimpo Antistiano y Octavia Irene, siglos III al IV a.C., las catacumbas de San Pánfilo en Roma. Comparación entre imágenes visibles y UVL (a y b, respectivamente).



Figure 3 | Detail from the Lot sarcophagus, Rome (ca. 350-360 CE), 246x118x104 cm, in San Sebastiano catacombs, Rome. Comparison between the visible and UVL image of the cupid (a and b, respectively).

Figura 3 | Detalle del sarcófago de Lot, Roma (circa. 350-360 d.C.), 246x118x104 cm, en las catacumbas de San Sebastiano, Roma. Comparación entre la imagen visible y UVL del Cupido (a y b, respectivamente).

palette, avoiding sampling. An example is shown in Figure 3, which illustrates the UVL image of a sarcophagus detail. The angel's wings show a pale yellow emission due to an organic deposit. The lips and eye are fluorescent and the colour of this emission, as already mentioned in the previous examples, can be connected to the presence of a red lake pigment.

Traces of red lake are also visible on the wing, together with circular spots of different dimensions characterized by a brilliant red luminescence emission. These red spots are due to a biological growth that appears as a blue-green color in the VIS image. The spots are particularly visible on the hand and arm of the cupid (Fig. 3) and on the frame (Fig. 4).

The identification was made by sampling the spots of supposed biological origin with sterile swabs. Once in the laboratory, the samples were sown by passing the swab directly on nutrient media. Potato Dextrose Agar (PDA) was used to detect a possible fungal presence, whereas BG11M nutrient

evitando la toma de muestras. La Figura 3 muestra un ejemplo que ilustra la imagen UVL de un detalle del sarcófago. Las alas del ángel muestran una emisión de color amarillo pálido debido a un depósito orgánico. Los labios y el ojo son fluorescentes y el color de esta emisión, como ya se mencionó en los ejemplos anteriores, puede relacionarse a la presencia de un pigmento de laca roja.

En el ala del ángel, también se pueden observar trazas de pigmento rojo de laca, junto con manchas circulares de diferentes dimensiones caracterizadas por una emisión de luminiscencia roja brillante. Estas manchas rojas se deben a un crecimiento biológico que aparece como un color azul-verde en la imagen VIS. Las manchas son particularmente visibles en la mano y el brazo del cupido (Fig. 3) y en el marco (Fig. 4).

La identificación se realizó mediante la toma de muestras, con hisopos estériles, de las manchas del supuesto origen biológico. Una vez en el laboratorio, las muestras se sembraron pasando el hisopo directamente sobre medios nutritivos. Se utilizó Agar Papa Dextrosa (PDA, de sus siglas en inglés) para detectar una posible

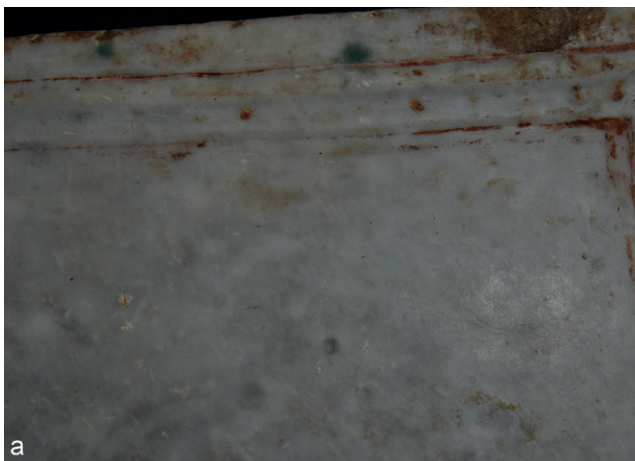


Figure 4 | Detail from the Lot sarcophagus, Rome (ca. 350-360 CE), 246x118x104 cm, in San Sebastiano catacombs, Rome. Comparison between the visible and UVL image of a detail of the frame (a and b, respectively).

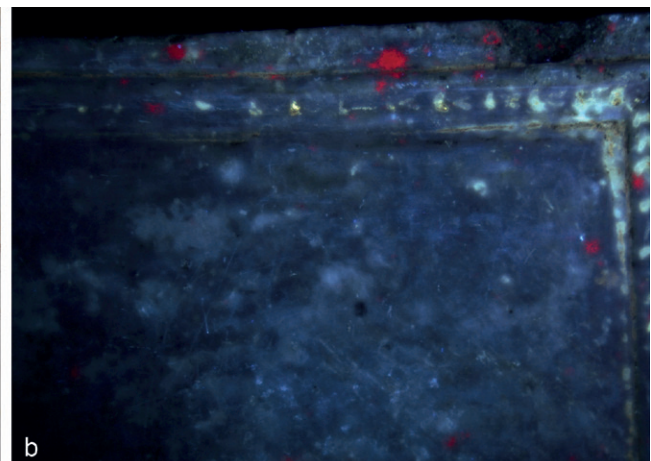


Figura 4 | Detalle del sarcófago de Lot, Roma (circa 350-360 d.C.), 246x118x104 cm, en las catacumbas de San Sebastiano, Roma. Comparación entre la imagen visible y UVL de un detalle del marco (a y b, respectivamente).



media was used to detect a possible phototrophic presence. After incubation time (two weeks) no fungal growth was observed on the PDA medium. Filamentous cyanobacteria such as *Phormidium* sp and round-shaped coccoid colonial cyanobacteria were detected in the BG11M nutrient medium.

The identification was important to make the curators aware of this presence and the necessity of its removal to prevent further biological phototrophic colonization, as this kind of bacteria is able to grow even at very low light levels (10-15 lux).

The following example illustrates how the use of VIL imaging was useful. On most of the areas analyzed blue color traces were still visible and VIL confirmed that the pigment used was Egyptian blue (Fig. 5 a-d).

In some areas, no traces of Egyptian blue were visible or sometimes barely visible on first inspection, but VIL still showed its presence.

As an example, the images in Figure 6 show the face of an Eros. The blue pigment is barely visible to the naked eye, but the VIL helped to reveal the presence and spatial distribution of Egyptian blue. In this case the pigment was used to depict the inner part of the eyes of the Eros.

A further field of application of UVL is the study of ancient surface treatments on archaeological artefacts. Studies conducted during the Marmora Phrygiae Project, funded by the Italian Ministry of Education, University and Research, illustrate

presencia de hongos, mientras que el medio nutritivo BG11M se utilizó para detectar una posible presencia fototrófica. Después del tiempo de incubación (dos semanas), no se observó crecimiento de hongos en el medio PDA. Se detectaron cianobacterias filamentosas tales como *Phormidium* sp y cianobacterias coloniales cocoides de forma redonda en el medio nutritivo BG11M.

La identificación de estos agentes biológicos fue importante para que los comisarios fueran conscientes de su presencia y de la necesidad de su eliminación para prevenir una mayor colonización fototrófica biológica, ya que este tipo de bacterias puede crecer incluso a niveles de luz muy bajos (10-15 lux).

El siguiente ejemplo ilustra la utilidad del uso de las imágenes con la técnica VIL. En la mayoría de las áreas analizadas, las trazas de color azul aún eran visibles y la VIL confirmó que el pigmento utilizado era azul egipcio (Fig. 5 a-d).

En algunas zonas, no se observaron rastros de azul egipcio o, a veces, apenas visibles en la primera inspección, pero la VIL aún mostraba su presencia.

Como ejemplo, las imágenes en la Figura 6 muestran la cara de un Eros. El pigmento azul es apenas visible a simple vista, pero la VIL ayudó a revelar la presencia y distribución espacial del azul egipcio. En este caso, el pigmento se usó para representar la parte interna de los ojos del Eros.

Otro campo de aplicación de la técnica UVL es el estudio de antiguos tratamientos superficiales en los objetos arqueológicos. Los estudios realizados durante el Proyecto Marmora Phrygiae, financiado por el

Figure 5 | Detail from the Lot sarcophagus, Rome (ca. 350-360 CE), 246x118x104 cm, in San Sebastiano catacombs, Rome. Detail of Isaac and wall decoration, visible and VIL images (a and b, respectively). Detail of the donkey's bridle, visible and VIL images (c and d, respectively).

Figura 5 | Detalle del sarcófago de Lot, Roma (circa. 350-360 d.C.), 246x118x104 cm, en las catacumbas de San Sebastiano, Roma. Detalle de Isaac y decoración de paredes, imágenes visibles y VIL (a y b, respectivamente). Detalle de la brida del burro, imágenes visibles y VIL (c y d, respectivamente).



Figure 6 | Detail from the Lot sarcophagus, Rome (ca. 350-360 CE), 246x118x104 cm, in San Sebastiano catacombs, Rome. Eros, visible and VIL images compared (a and b, respectively).



Figura 6 | Detalle del sarcófago de Lot, Roma (circa. 350-360 d.C.), 246x118x104 cm, en las catacumbas de San Sebastiano, Roma. Eros, imágenes visibles y VIL comparadas (a y b, respectivamente)

this topic well. Following a multidisciplinary approach, the project sought to reconstruct the building stone procurement strategies adopted in the city of Hierapolis in Phrygia (Turkey) (Ismaelli and Scardozi, 2016). Archaeometric investigations were conducted in order to identify the building stones, determine their provenance and assess the state of conservation of the monuments. The artefacts examined and presented here are the reliefs and decorative statuary of the Severan Theatre, and materials from the Sanctuary of Apollo and the north Agora.

The results obtained for the surfaces of the reliefs on the frieze of the podia in the theater are of particular interest. Specifically, the UVL images showed

Ministerio de Educación, Universidad e Investigación de Italia, ilustran bien este tema. Siguiendo un enfoque multidisciplinar, el proyecto buscó reconstruir las estrategias de adquisición de piedra de la construcción adoptadas en la ciudad de Hierápolis en Frigia (Turquía) (Ismaelli y Scardozi, 2016). Se llevaron a cabo investigaciones arqueométricas para identificar las piedras de construcción, determinar su procedencia y evaluar el estado de conservación de los monumentos. Los objetos examinados y presentados aquí son los relieves y las estatuas decorativas del Teatro Severan, así como otros materiales del Santuario de Apolo y el Ágora del Norte.

Los resultados obtenidos para las superficies de los relieves, sobre el friso de los podios en el teatro, son de particular interés. Concretamente, las imágenes de UVL



Figure 7 | Reliefs on the frieze of the podia in the Severan Theatre of Hierapolis in Phrygia. South versura, crowning block: VIS and UVL images (a and b, respectively).

Figura 7 | Relieves en el friso de la podia en el Teatro Severan de Hierapolis en Frigia. Versura sur, bloque de coronación: imágenes VIS y UVL (a y b, respectivamente).

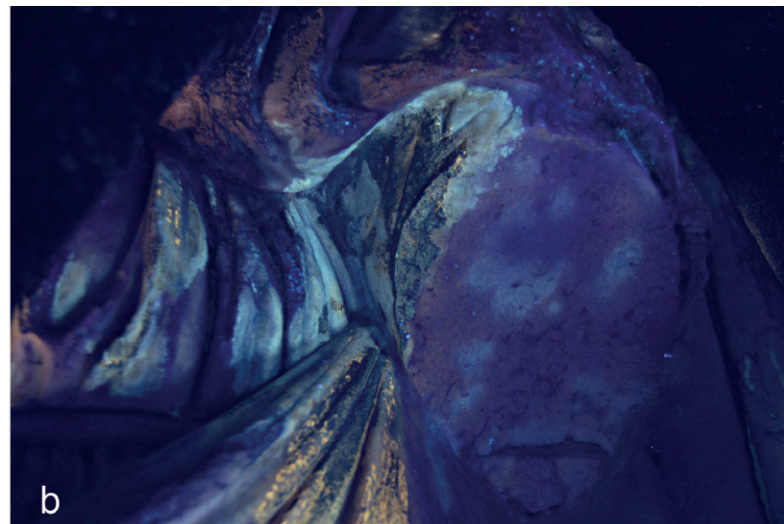


Figure 8 | Detail of the traces of patinas on a statue of Demeter displayed on the podium south of the Porta Regia in the Severan Theatre at Hierapolis in Phrygia. VIS and UVL images (a and b, respectively).

Figura 8 | Detalle de los restos de pátinas en una estatua de Demetrio expuesta en el podio al sur de la Porta Regia en el Teatro Severan en Hierapolis en Frigia. Imágenes VIS y UVL (a y b, respectivamente).



Figure 9 | Detail from the from the headless cuirassed emperor statue from the imperial cycle of the Augusteum of Rusellae (1st cent. CE).Museum of Archaeology and Art of Maremma, Grosseto. VIS and UVL images (a and b, respectively)

Figura 9 | Detalle de la estatua del emperador con coraza, sin cabeza, del ciclo imperial del Augusteum de Rusellae (siglo I d.C.) Museo de Arqueología y Arte de Maremma, Grosseto. Imágenes VIS y UVL (a y b, respectivamente).

traces of luminescence on the palmettes of the crowing block of the frieze of the south versura (Fig. 7).

On one of the sculptures, UVL analyses identified the remains of a patina on the garment near the left breast (Fig. 8).

The traces are not evenly distributed but just appear in some areas. However, as these traces were found on surfaces exposed due to breakages, as visible on the left arm of the sculpture in Figure 8, it is clear that the materials cannot be considered original. FT-IR analyses performed on micro-samples highlighted that they consist almost exclusively of calcium oxalate in the form of weddellite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), together with traces of nitrates. The absence of organic material and the high amount of oxalate suggests that the traces were not added in the recent past. Since the organic component had mostly or entirely degraded, with the formation of

mostraron trazas de luminiscencia en las palmetas del bloque del canto del friso de la versura sur (Fig. 7).

En una de las esculturas, los análisis obtenidos mediante UVL identificaron rastros de una pátina en la prenda cerca del pecho izquierdo (Fig. 8).

Dichos rastros no están distribuidos uniformemente, sino que solo aparecen en algunas áreas. Sin embargo, como estas trazas se encontraron en las superficies expuestas debido a roturas, -como se puede ver en el brazo izquierdo de la escultura en la Figura 8-, está claro que los materiales no pueden considerarse originales. Los análisis de FT-IR realizados en micro-muestras destacaron que se trata casi exclusivamente de oxalato de calcio en forma de weddellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), junto con trazas de nitratos. La ausencia de material orgánico y la alta cantidad de oxalato sugieren que las trazas no se añadieron en el pasado reciente. Dado que el componente orgánico se había degradado en su mayor parte o en su totalidad, con la formación de oxalato, es probable

oxalate, it is likely that the traces could be linked to ancient conservation procedures on the reliefs and statues of the theater.

The last example is the statue of a headless cuirassed emperor, tentatively identified as Domitian, discovered during excavations in the Etrusco-Roman town of Rusellae (today Roselle in Tuscany). The statue consists of several fragments and, as highlighted in Figure 9, the fragments show a different response to the UVL. This could be ascribed to a different conservation treatment applied to some fragments before reconstruction.

Conclusions

The examples here presented describe a multi-technique approach to archaeological artefacts beginning with multi-band imaging techniques to obtain as much information as possible about polychromy in a non-invasive way. The implementation of new technology related to imaging techniques, both regarding digital cameras and lighting, has opened up new possibilities to improve techniques and control the parameters.

The use of the well-known UVL technique in combination with this new technology provides a wide range of information that can quickly answer a number of questions regarding materials and earlier treatments. Furthermore, integration of multi-band imaging with single spot non-invasive portable techniques, such as fiber optic reflectance spectroscopy (FORS), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), mid-Infrared spectroscopy in total reflection mode (FT-IR TR), is certainly an added value because it allows to confirm the hypotheses made and to expand the information obtainable from a totally non-invasive campaign, with the advantage of limiting and making more targeted sampling (when allowed).

que estos rastros puedan relacionarse con antiguos procedimientos de conservación en los relieves y las estatuas del teatro.

El último ejemplo es la estatua de un emperador sin cabeza, identificado provisionalmente como Domiciano, descubierta durante las excavaciones en la ciudad etrusco-romana de Rusellae (hoy Roselle en la Toscana). La estatua consta de varios fragmentos y, como se destaca en la Figura 9, los fragmentos muestran una respuesta diferente a la UVL. Esto podría atribuirse a un tratamiento de conservación diferente aplicado a algunos fragmentos antes de la reconstrucción.

Conclusiones

Los ejemplos presentados anteriormente, describen un enfoque multitécnico de los objetos arqueológicos, comenzando con técnicas de imágenes multi-banda para obtener la mayor cantidad de información posible sobre la policromía de una manera no invasiva. La implementación de nuevas tecnologías relacionadas con las técnicas de imagen, tanto en cámaras digitales como en iluminación, ha abierto nuevas posibilidades para mejorar las técnicas y controlar los parámetros.

El uso de la conocida técnica UVL en combinación con esta nueva tecnología proporciona una amplia variedad de información que puede responder rápidamente a una serie de preguntas relacionadas con los materiales y los tratamientos anteriores. Además, la integración de imágenes multi-banda con técnicas portátiles no invasivas de análisis por puntos, como la espectroscopía de reflectancia de fibra óptica (FORS), la espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF), y la espectroscopía de infrarrojo medio en modo de reflexión total (FT-IR TR), es sin duda un valor añadido, ya que permite confirmar las hipótesis planteadas y ampliar la información que se puede obtener a partir de una campaña totalmente no invasiva, con la ventaja de limitar y hacer un muestreo más específico (cuando esté permitido).

References | Bibliografía

- Bacci, M. (1995). Fiber optics applications to works of art. In *Sensors and Actuators B*, 29(1-3), pp. 190–196. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)01682-1](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)01682-1)
- Bacci, M. (2000). UV-VIS-NIR, FT-IR, FORS Spectroscopies. In E. Ciliberto and G. Spoto (Ed.), *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology* (pp. 321–362). New York: John Wiley & Sons.
- Baldia, C.M., and Jakes, K.A. (2007). Photographic methods to detect colourants in archaeological textiles. *Journal of Archaeological Science*, 34(4), pp. 519-525. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2006.06.010>
- Bisulca, C., Picollo, M., Bacci, M., and Kunzelman, D. (May, 2008). *UV-vis-NIR reflectance spectroscopy of red lakes in paintings*. In 9th International Conference on NDT of Art Jerusalem, pp. 25–30.
- Bracci, S., Iannaccone, R., Lenzi, S., and Liverani, P. (2014). *Non-invasive characterization of pigments on “monochromes on marble” from Herculaneum and Pompeii: new researches*. In Art 2014. 11th International Conference on Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of Cultural and Environmental Heritage. Madrid, Museo Arqueológico Nacional.
- Brinkmann, V., Kellner, S., Koch-Brinkmann, U., and Østergaard, J.S. (2004). La colorazione del ritratto di Caligola. In P. Liverani. (Ed.), *I colori del bianco. Policromia nella scultura antica*, pp. 263-268. Roma: De Luca Editori d'Arte.
- Brinkmann, V., and Koch-Brinkmann, U. (2010). On the reconstruction of antique polychromy techniques. In V. Brinkmann, O. Primavesi and M. Hollein (Ed.), *Circumlitio. The Polychromy of Antique and Mediaeval Sculpture*, pp. 115-135. Frankfurt: Proceedings of the Johann David Passavant Colloquium, Frankfurt 10–12 December 2008
- Buzzegoli, E., and Keller, A. (2010). Ultraviolet fluorescence imaging. In D. Pinna, M. Galeotti and R. Mazzeo (Ed.), *Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservators-restorers*, pp. 204-206. Firenze, Italy: Centro Di Edifici sr.
- Combs, M. (2012). *The Polychromy of Greek and Roman Art; An Investigation of Museum Practices* (Master's Thesis). New York: City University of New York (CUNY), Academic Works.
- Dyer, J., and Sotiropoulou, S. (June, 2017). A technical step forward in the integration of visible-induced luminescence imaging methods for the study of ancient polychromy. *Heritage Science*, 5(24). <https://doi.org/10.1186/s40494-017-0137-2>
- Dyer, J., Verri, G., and Cupitt, J. (2013). *Multispectral imaging in reflectance and photo-induced luminescence modes: a user manual*. Retrieved from <http://www.britishmuseum.org/pdf/charisma-multispectral-imaging-manual-2013.pdf>, Accessed 15 January 2020.
- Fischer, C., and Kakoulli, I. (2006). Multispectral and hyperspectral imaging technologies in conservation: current research and potential applications. *Reviews in Conservation*, 7, pp. 3-16. <https://doi.org/10.1179/sic.2006.51.supplement-1.3>
- Hain, M., Bartl, J., and Jacko, V. (2003). Multispectral analysis of cultural heritage artefacts. *Measurement Science Review*, 3(3), pp. 9-12. Retrieved from http://academicworks.cuny.edu/cc_etds_theses/148, Accessed 26 Sept 2018
- Iannaccone, R., Bracci, S., Cantisani, E., and Mazzei, B. (2015). An integrated multi methodological approach for characterizing the materials and pigments on a sarcophagus in St. Mark, Marcellian and Damasus catacombs. *Journal of Applied Physics A*, 121, pp. 1235-1242. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9515-3>
- Ismaelli, T., and Scardozzi, G. (2016) *Ancient quarries and building sites in Asia minor. Research on Hierapolis in Phrygia and other cities in south-western Anatolia: archaeology, archaeometry, conservation*. Italy: Edipuglia.
- Kakoulli, I. (2001). Scientific investigations of three Graeco-Roman painted stone slabs. In *Nécropolis 1, Études Alexandrines*, 5, pp. 215- 224. Cairo: Institute Français D'Archéologie Orientale.

- Kakoulli, I., Radpour, R., Lin, Y., and Fischer, C. (2017) Application of forensic photography for the detection and mapping of Egyptian blue and madder lake in Hellenistic polychrome terracottas based on their photophysical properties. *Dyes and Pigments*, 136, pp. 104-115. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.030>
- Karidas, A.G., Brecolaki, H., Bourgeois, B., and Jockey, Ph. (2006). In situ XRF analysis of raw pigments and traces of polychromy on marble sculpture surfaces. Possibilities and limitations. *Non-destructive Examination of Cultural Objects. Advances in X-ray Analysis*, pp. 42- 62.
- Liverani, P. (2003). Die Polychromie des Augustus von Prima Porta, vorläufiger Bericht. In G. Zimmer (Ed.), *Neue Forschungen zur hellenistischen Plastik. Kolloquium zum 70. Geburtstag von Georg Daltrop*, pp. 121-140. Eichstätt – Ingolstadt.
- Liverani, P. (2004). L'Augusto di Prima Porta. In P. Liverani (Ed.), *I colori del bianco. Policromia nella scultura antica, collana di studi e documentazione*, pp. 235-241. Roma, Italy: Musei Vaticani De Luca Editori d'Arte. <https://doi.org/10.1017/s0075426900002366>
- Liverani, P., Bracci, S., Iannaccone, R., and Lenzi, S. (2013). Monochromes on marble from Herculaneum and Pompei: new researches. In J.S. Østergaard (Ed.), *Tracking Colour. The polychromy of Greek and Roman Sculpture in the Ny Carlsberg Glyptotek. Preliminary Report*, 5. Copenhagen: New Carlsberg Glyptotek.
- Liverani, P. and Santamaria, U. (2014). *Diversamente bianco. La policromia della scultura romana*. Roma, Italy: Quasar Edizioni.
- Mairinger, F. (2000). The ultraviolet and fluorescence study of paintings and manuscripts. In D. C. Creagh and D. A. Bradley (Ed.), *Radiation in Art and Archeometry*, pp. 56-75. <https://doi.org/10.1016/B978-044450487-6/50050-X>
- Østergaard, J.S. (2007). Caligula in the Ny Carlsberg Glyptotek, Copenhagen. Reconstructing the Polychromy of a Roman Portrait. In V. Brinkmann and R. Wünsche (Ed.), *Gods in Color. Painted Sculpture of Classical Antiquity* (pp. 178-183). München: Biering & Brinkmann.
- Panzanelli, R., Schmidt, E., and Lapatin, K. (Ed.), (2008). *The Color of Life. Polychromy in Sculpture from Antiquity to the Present*. Los Angeles: Getty Publications.
- Pelagotti, A., Pezzati, L., Bevilacqua, N., Vascotto, V., Reillon, V. and Daffara, C.A. (2005). Study of UV fluorescence emission of painting materials'. In C. Parisi, G. Buzzanca and A. Paradisi (Ed.), *Art'05-8th International Conference on "Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage"*, Lecce, Italy.
- Pelagotti, A., Pezzati, L., Piva, A., and Del Mastio, A. (2006). *Multispectral UV fluorescence analysis of painted surfaces'*. Communication presented in 14th European Signal Processing Conference (EUSIPCO), Firenze, Italy.
- Riederer, J. (1997). Egyptian Blue. In E. West Fitzhugh (Ed.), *Artist's Pigments A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol 3, pp 23-45. New York: National Gallery of Art, Oxford University Press.
- Rorimer, J.J. (1931). *Ultraviolet Rays and their Use in the Examination of Works of Art*. New York: Metropolitan Museum of Art.
- Santamaria, U., and Morresi, F. (2004). Le indagini scientifiche per lo studio della cromia dell'Augusto di Prima Porta. In P. Liverani (Ed.), *I colori del bianco. Policromia nella scultura antica, collana di studi e documentazione*, pp. 243-248. Rome, Italy: Musei Vaticani De Luca Editori d'Arte.
- Sargent, M. L., and Therkildsen, R. H. (2010). The technical investigation of sculptural polychromy at the Ny Carlsberg Glyptotek 2009-2010 - An Outline. In J. S. Østergaard (Ed.), *Tracking Colour. The polychromy of Greek and Roman Sculpture in the Ny Carlsberg Glyptotek. Preliminary Report 2*. Copenhagen: New Carlsberg Glyptotek. Retrieved from <http://www.glyptoteket.dk/tracking-colour2.pdf>, Accessed 26 Sept 2018.
- Shugar, A.N. and Mass, J.L. (2013). *Handheld XRF for Art and Archaeology*. Leuven: Leuven University Press. <https://doi.org/10.11116/9789461660695>
- Verri, G. (2009). The spatial characterisation of Egyptian blue, Han blue and Han purple by photo-induced luminescence digital imaging. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(4), pp. 1011–1021. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2693-0>

- Verri, G., Saunders, D., Ambers, J., and Sweek, T. (2010). Digital mapping of Egyptian blue: conservation implications. *Journal of Studies in Conservation*, 55(2), pp. 220-224. <https://doi.org/10.1179/sic.2010.55.Supplement-2.220>
- Warda, J., Frey, F., Heller, D., Kusheld., Vitale, T., and Weaver, G. (2011). Ultraviolet photography. In J. Warda (Ed.), *AIC guide to digital photography and conservation documentation*. Washington: American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.

A NEW IMAGING METHOD OF LUMINESCENCE INDUCED BY MULTISPECTRAL UV FOR THE STUDY OF COATINGS ON HISTORICAL MUSICAL INSTRUMENTS

UN NUEVO MÉTODO DE IMAGEN DE LUMINISCENCIA INDUCIDA POR UV MULTIESPECTRAL PARA EL ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS EN INSTRUMENTOS MUSICALES HISTÓRICOS

Tiziana Cavaleri^{a*}, Giacomo Fiocco^{b,c}, Tommaso Rovetta^b, Piercarlo Dondi^{b,d}, Marco Malagodi^{b,e}, Monica Gulmini^c, Anna Piccirillo^a, Marco Pisanì^f, Massimo Zucco^f, Marco Gargano^g

^aFondazione Centro per la Conservazione e il Restauro La Venaria Reale, Italy.

^bArvedi Laboratory of Non-Invasive Diagnostics, CISRiC, University of Pavia, Italy.

^cChemistry department, University of Turin, Italy.

^dElectrical, Computer and Biomedical Engineering department, University of Pavia, Italy.

^eMusicology and Cultural Heritage department, University of Pavia, Italy.

^fIstituto Nazionale di Ricerca Metrologica (INRIM), Italy.

^gPhysics department, University of Milan, Italy.

tiziana.cavaleri@centrorestaurovenaria.it

Abstract: in art conservation, UV luminescence is a widespread technique: traditionally, long wave UV-A lamps (365 nm-emission peak) are used to highlight the distribution of varnishes or retouches, and of some pigments such as the red lakes. Recently, a new method of luminescence has been tested, induced by a multispectral UV-Vis radiation source (11 narrow bands in the 295-405 nm range), proving that luminescence images obtained using multiple excitation bands provide

Resumen: la luminiscencia UV es una técnica generalizada en la conservación de obras de arte: tradicionalmente, las lámparas UV-A de onda larga (pico de emisión de 365 nm) se utilizan para resaltar la distribución de barnices o repintes, y de algunos pigmentos como las lacas rojas. Recientemente, se ha probado un nuevo método de luminiscencia inducido por una fuente de radiación UV-Vis multiespectral (11 bandas estrechas en el rango de 295-405 nm), lo que demuestra que las imágenes de luminiscencia obtenidas utilizando múltiples

a good characterization of the luminescent properties of the material. The application to historic musical instruments, where non-invasive approaches are strongly encouraged, can be surely promising: for example, for bowed instruments the detection of specific coloring materials such as madder lake can be decisive for identifying specific finishing methods adopted in violin making by the great Masters of the past. In this work, we applied the multispectral UV luminescence method to mock-ups mimicking historical coating materials for bowed instruments, focusing on madder lake identification before and after artificial aging.

Key words: UV-luminescence; multispectral imaging; bowed musical instruments; coating materials; madder lake; varnishes.

Introduction

Among the preservation of cultural heritage artefacts, historical musical instruments - and in particular the bowed stringed ones such as violins, violas, cellos and double basses - need special attention, especially because they are still kept in working condition, even though playing them could lead to structural deformations (Goli, Fioravanti, Busoni, Carlson and Mazzanti, 2012), wear, loss of varnish (Rovetta, Invernizzi, Licchelli, Cacciatori and Malagodi, 2018) and color fading (Fiocco et al., 2018).

According to historical recipes (Tirat et al., 2016; Weththimuni et al., 2016) and the latest scientific results in this topic, we know that the materials used in the past by the violin makers in the “finishing treatments” were mostly light-sensitive, among them, mixtures of natural resins and siccative oils in varnishes, and lakes as coloring material (Echard

bandas de excitación proporcionan una buena caracterización de las propiedades luminiscentes del material. La aplicación a instrumentos musicales históricos, donde el enfoque no invasivo es fundamental, puede ser prometedora: por ejemplo, para los instrumentos de cuerda frotada, la detección de materiales colorantes como laca de granza puede ser decisiva para identificar métodos de acabado específicos adoptados en la fabricación de violines por los grandes maestros del pasado. En este trabajo, se aplica el método de luminiscencia UV multiespectral a reproducciones que imitan a los materiales empleados en recubrimientos históricos en instrumentos de cuerda frotada, y se centra en la identificación de laca de granza antes y después del envejecimiento artificial.

Palabras clave: luminiscencia UV; imágenes multiespectrales; instrumentos musicales de cuerda frotada; materiales de recubrimiento; laca de granza; barnices.

Introducción

Dentro de la preservación de los objetos del patrimonio cultural, los instrumentos musicales históricos, y en particular los de cuerda frotada tales como violines, violas, violonchelos y contrabajos, requieren una atención particular, en especial porque todavía se mantienen en condiciones de funcionar, aunque tocarlos podría conducir a deformaciones estructurales (Goli, Fioravanti, Busoni, Carlson y Mazzanti, 2012), desgaste, pérdida de barniz (Rovetta, Invernizzi, Licchelli, Cacciatori y Malagodi, 2018) y desvanecimiento del color (Fiocco et al., 2018).

Según las recetas históricas (Tirat et al., 2016; Weththimuni et al., 2016) y los últimos resultados científicos en este tema, se sabe que los materiales utilizados en el pasado por los fabricantes de violines en los “tratamientos de acabado” eran en su mayoría sensibles a la luz, entre ellos, mezclas de resinas naturales y aceites secantes en barnices y lacas como material colorante

and Lavadrine, 2008). Photo-degradation of varnishes and the fading of the dyes in lake pigments lead to severe alterations that complicate or even impede identification of the original materials: for this reason, multi-analytical approaches are strongly suggested (Gulmini et al., 2013). These materials are considered among the most relevant in the characterization and therefore in the preservation of historical musical instruments. This means also that, when planning preventive conservation measures, proper methodological strategies should be set up for monitoring their condition (Fichera et al., 2018).

Among the non-invasive techniques, imaging of luminescence induced by a 365 nm ultraviolet lamp (Dondi et al., 2017) is usually applied as a preliminary method to investigate the distribution of different coating materials on historic musical instruments, although the technique has many limitations (Invernizzi, Fechera, Licchelli and Malagodi, 2018).

For example, recent studies on reproductions of colored ancient coating systems have shown that after long cycles of artificial aging, the reddish luminescence of the madder lake is no longer detectable with 365 nm ultraviolet lamps nor with other common non-invasive techniques (Fiocco et al., 2018).

This pilot study tested a new method of luminescence, induced by a multispectral UV-Vis source (11 bands in the 295-405 nm range) on mock-ups simulating historical coating systems on bowed instruments. This method had been already applied elsewhere for the non-invasive study of the luminescence properties of pigments, dyes (Cavaleri, Gargano, Pisani, Zucco and Buscaglia, 2017), binders and varnishes (Cavaleri, Gargano, Pisani and Zucco, 2018), demonstrating that it is a powerful tool to support the material identification process.

(Echard y Lavadrine, 2008). La fotodegradación de los barnices y la decoloración de los tintes en los pigmentos tipo laca provocan alteraciones graves que complican o incluso impiden la identificación de los materiales originales: por esta razón, se recomiendan encarecidamente un enfoque multianalítico (Gulmini et al., 2013). Estos materiales se consideran entre los más relevantes en la caracterización y, por lo tanto, en la preservación de instrumentos musicales históricos. Esto también significa que, cuando se diseñan medidas de conservación preventivas, se deben establecer estrategias metodológicas adecuadas para monitorizar su estado de conservación (Fichera et al., 2018).

Entre las técnicas no invasivas, la imagen de luminiscencia inducida por una lámpara ultravioleta de 365 nm (Dondi et al., 2017) generalmente se aplica como método preliminar para investigar la distribución de diferentes materiales de recubrimiento en instrumentos musicales históricos, aunque la técnica tiene muchas limitaciones (Invernizzi, Fechera, Licchelli y Malagodi, 2018).

Por ejemplo, estudios recientes sobre reproducciones de sistemas de recubrimientos antiguos coloreados han demostrado que después de largos ciclos de envejecimiento artificial, la luminiscencia rojiza de la laca de granza ya no es detectable con lámparas ultravioletas de 365 nm ni con otras técnicas no invasivas comunes (Fiocco et al., 2018).

Este estudio piloto probó un nuevo método de luminiscencia, inducido por una fuente UV-Vis multispectral (11 bandas en el rango de 295-405 nm) en reproducciones que simulan sistemas de recubrimientos históricos en instrumentos de cuerda frotada. Este método ya se había aplicado en el estudio no invasivo de las propiedades de luminiscencia de pigmentos, colorantes (Cavaleri, Gargano, Pisani, Zucco y Buscaglia, 2017), aglutinantes y barnices (Cavaleri, Gargano, Pisani y Zucco, 2018), demostrando que es una herramienta muy útil en el proceso de identificación de materiales.

It is known that madder lake emits a reddish luminescence with a broad excitation range (250-550 nm) (Miliani, Romani and Favaro, 1998), nevertheless, at the best of our knowledge, its emission behavior for narrow excitation bands has not been reported. Moreover, the effects of aging on this luminescence have not been studied. Therefore, the current study includes artificially aged mock-ups in order to reproduce different states of preservation.

The main aim of this work was to evaluate madder lake detectability in different coating systems, and after being subjected to different artificial aging cycles. An additional step of the research focused on verifying the complete non-invasiveness of this method, a requirement for future application to real historic bowed instruments.

Materials and Methods

Mock-ups. Three sets of multi-layered mock-ups were prepared according to historical recipes for varnishing bowed string instruments from 16th to 18th centuries (Tirat et al., 2016; Weththimuni et al., 2016).

Maple wood slabs of 5×1×1 cm (h×w×d) were polished and a ground layer of ammonium caseinate was applied: 15% of casein (Kremer Pigmente, cod. 63200) dissolved in deionized water mixed with ammonia (30% solution, 1 mL). The varnish was a mixture of 75/25 w/w cold pressed linseed oil (Kremer Pigmente, cod. 73054) and colophony (Kremer Pigmente, cod. 60300), prepared following an ancient recipe: linseed oil was heated up to 270°C and it was maintained at this temperature for 3 hours; the cooked linseed oil was cooled to 150°C and milled colophony was added; therefore the resulting mixture was heated again at 250°C for other 30 min (Spinella et al., 2017). Madder lake was

Se sabe que la laca de granza emite una luminiscencia rojiza con un amplio rango de excitación (250-550 nm) (Miliani, Romani y Favaro, 1998). Sin embargo, hasta donde se sabe, aún no se ha estudiado su comportamiento de emisión para bandas de excitación estrechas. Además, no se han estudiado los efectos del envejecimiento sobre esta luminiscencia. Por lo tanto, el estudio actual incluye probetas envejecidas artificialmente para reproducir diferentes estados de conservación.

El objetivo principal de este trabajo era evaluar la detectabilidad de la laca de granza en diferentes recubrimientos y después de haber sido sometidos a diferentes ciclos de envejecimiento artificial. Un paso adicional de la investigación se centró en verificar la no invasividad de este método, un requisito para su aplicación futura en instrumentos de cuerda frotada históricos reales.

Materiales y métodos

Reproducciones. Se prepararon tres juegos de muestras con varios estratos cada una según las recetas históricas para barnizar instrumentos de cuerda frotada de los siglos XVI al XVIII (Tirat et al., 2016; Weththimuni et al., 2016).

Se pulieron fragmentos de madera de arce de 5×1×1 cm (alto×ancho×profundidad) y se aplicó un estrato de imprimación de caseinato de amonio: 15% de caseína (Kremer Pigmente, cod. 63200) disuelto en agua desionizada mezclada con amoníaco (solución al 30%, 1 mL). El barniz era una mezcla de 75/25 p/p de aceite de linaza prensado en frío (Kremer Pigmente, cod. 73054) y colofonia (Kremer Pigmente, cod. 60300), preparado siguiendo una antigua receta: el aceite de linaza se calentó hasta 270°C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas; el aceite de linaza cocido se enfrió a 150°C y se añadió colofonia molida; por lo tanto, la mezcla resultante se calentó nuevamente a 250°C durante otros 30 minutos (Spinella et al., 2017). La laca de granza se adquirió como un pigmento comercial, que

purchased as a commercial pigment, which was prepared by treating an aqueous madder extract with potash alum and sodium hydroxide (handmade madder lake Fantuzzi Colori Vegetali). Each material was previously analyzed by different spectroscopic techniques (FT-IR spectroscopy, XRF spectroscopy, EDX microanalysis), confirming the chemical composition described in the product datasheets.

As shown in Table 1, in order to create different coating systems, madder lake (ML) was dispersed at different levels of the stratigraphy and in different concentrations:

- ML in the varnish (mock-ups P3 and P4, respectively 7% and 20% in weight of ML in the linseed oil-colophony layer), spread on the uncolored casein-based ground;
- ML in the ground layer (mock-ups P5 and P6, respectively 1% and 4% in weight of ML in the casein-based layer), without varnish;
- ML in the ground layer (mock-ups P7 and P8, respectively 1% and 4% in weight of ML in the casein-based layer), then varnished unpigmented oil-colophony varnish.

The ML concentrations were based on the possibility of obtaining dispersions that could act as a colored ground layer or as a colored varnish. The different layers were applied manually with a brush in one coat (middle part of the mock-up) or two superimposed coats (upper part of the mock-up) in order to create different color intensities.

The first set of mock-ups was analyzed before aging (t_0), the second and the third ones were analyzed after, respectively, 240 h (t_1) and 520 h (t_2) of artificial aging. Aging times up to 520 h were chosen in order to observe the diagnostic features

se preparó tratando un extracto acuoso de granza con alumbre de potasio e hidróxido de sodio (laca de granza elaborada a mano de Fantuzzi Colori Vegetali). Cada material se analizó previamente mediante diferentes técnicas espectroscópicas (espectroscopía FT-IR, espectroscopía XRF, microanálisis EDX), confirmando la composición química descrita en las hojas de datos del producto.

Como se muestra en la Tabla 1, para crear diferentes sistemas de recubrimiento, la laca de granza (ML, de sus siglas en inglés) se dispersó en diferentes niveles de la estratigrafía y en diferentes concentraciones:

- ML en el barniz (probetas P3 y P4, 7% y 20% en peso de ML respectivamente en la capa de colofonia de aceite de linaza), esparcidas sobre la imprimación sin color a base de caseína;
- ML en la imprimación (probetas P5 y P6, 1% y 4% en peso de ML respectivamente en la capa a base de caseína), sin barniz;
- ML en la imprimación (probetas P7 y P8, respectivamente 1% y 4% en peso de ML respectivamente en la capa a base de caseína), a continuación barnizado con barniz de aceite-colofonia no pigmentado.

Las concentraciones de ML se basaron en la posibilidad de obtener dispersiones que podrían actuar como una imprimación coloreada o como un barniz coloreado. Las diferentes capas se aplicaron a mano con un pincel en una capa (parte media de la probeta) o dos capas superpuestas (parte superior de la probeta) para crear diferentes intensidades de color. El primer conjunto de probetas fue analizado antes del envejecimiento (t_0), el segundo y el tercero se analizaron después de 240 h (t_1) y 520 h (t_2) de envejecimiento artificial respectivamente. Se eligieron tiempos de envejecimiento de hasta 520 h para observar las características de diagnóstico de los

Table 1 | Outline of the mock-ups composition. When no coating is present, the wooden support treated with ammonium caseinate remains visible.

P3	P4	P5
2 coats of madder lake (7%) in oil-colophony varnish	2 coats of madder lake (20%) in oil-colophony varnish	2 coat of madder lake (1%) in ammonium caseinate
1 coat	1 coat	1 coat
no coating	no coating	no coating

P6	P7	P8
2 coats of madder lake (4%) in ammonium caseinate	oil-colophony varnish spread on 2 coats of madder lake (1%) in ammonium caseinate	oil-colophony varnish spread on 2 coats of madder lake (4%) in ammonium caseinate
1 coat	oil-colophony varnish spread on 1 coat	oil-colophony varnish spread on 1 coat
no coating	no coating	no coating

Tabla 1 | Esquema de la composición de las probetas. Cuando no hay recubrimiento, el soporte de madera tratado con caseinato de amonio permanece visible.

of the involved materials through the progressive degradation process. Since the time of artificial light aging cannot be directly correlated to natural aging, the choice was made to extend the period up to 520 h.

Artificial aging. Mock-ups were exposed to artificial daylight using a Heraeus Suntest CPS (Hanau, Germany) aging chamber equipped with a filtered xenon lamp (Coated quartz glass simulating a 3 mm thick window glass, cutting wavelengths <300 nm) with an average irradiation of 750 W/m². The air-venting system of the chamber kept the internal temperature at about 50°C.

Instrumentation and image elaboration. The new method of multispectral luminescence imaging was performed using eleven interference bandpass filters (Edmund Optics) with a 10 nm bandwidth (FWHM, full width half maximum) and

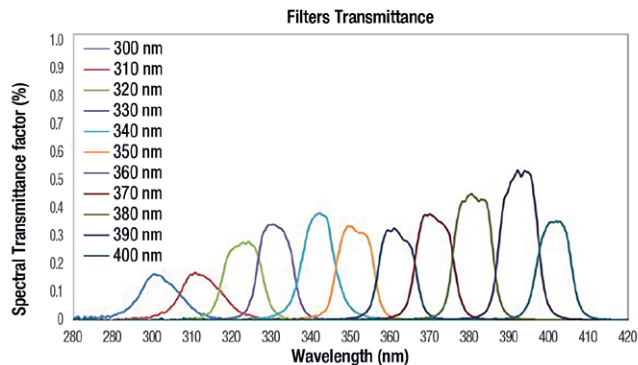
materiales involucrados a través del proceso de degradación progresiva. Dado que el tiempo de envejecimiento de la luz artificial no puede correlacionarse directamente con el envejecimiento natural, se tomó la decisión de extender el período hasta 520 h.

Envejecimiento artificial. Las probetas se expusieron a luz día artificial utilizando una cámara de envejecimiento Heraeus Suntest CPS (Hanau, Alemania) equipada con una lámpara de xenón filtrada (vidrio de cuarzo revestido que simula un vidrio de ventana de 3 mm de espesor, con longitudes de onda <300 nm) con una irradiación promedio de 750 W/m². El sistema de ventilación de aire de la cámara mantuvo la temperatura interna a 50°C aproximadamente.

Instrumentación y elaboración de imágenes. El nuevo método de imágenes de luminiscencia multiespectral se llevó a cabo utilizando once filtros de paso de banda de interferencia (Edmund Optics) con un ancho de banda de

Figure 1 | Transmittance of the 300-400 nm band-pass Interference Filters, Edmund Optics.

Figura 1 | Transmitancia de los filtros de interferencia de paso de banda de 300-400 nm, Edmund Optics.



with transmittance peaks ranging from 295 nm to 405 nm in 10 nm steps. The spectral features of the filters (Fig. 1) were characterized with a spectrophotometer (HR4000, Ocean Optics) and a broadband light source (EQ-400 LDLS Energetiq). Filters were mounted on a wheel in front of a xenon arc lamp (Arc Lamp, Cairn Research) and the filtered radiation was focused on the mock-up surfaces with a parabolic reflector. With this system, 11 excitation bands were created in the 295-405 nm range, with which the induced luminescence dependent of the different excitation wavelengths were studied.

Multispectral luminescence images were acquired with two different devices. Firstly, a monochrome detector camera (Ascent A4000, cooled Si detectors, 2048×2048 pixels) was used with a high quantum efficiency sensor and quartz lens, normally used in photonic applications: this allowed measuring even low luminescence signals and verifying the fundamental applicability of the method. Secondly, a Nikon 810D DSLR full-frame camera (7360×4912 pixel) was used with a 50 mm AF Nikkor lens: this second camera was selected to test the possibility of using a high-level commercial camera for the acquisition of reliable and useful information about the luminescent properties of

10 nm (FWHM, ancho máximo medio completo) y con picos de transmitancia que iban de 295 nm a 405 nm en pasos de 10 nm. Los rasgos espectrales de los filtros (Fig. 1) se caracterizaron con un espectrofotómetro (HR4000, Ocean Optics) y una fuente de luz de banda ancha (EQ-400 LDLS Energetiq). Los filtros se montaron en una rueda delante de una lámpara de arco de xenón (Arc Lamp, Cairn Research) y la radiación filtrada se centró en las superficies de la probeta con un reflector parabólico. Con este sistema, se crearon 11 bandas de excitación en el rango de 295-405 nm, con las cuales se estudió la luminiscencia inducida dependiente de las diferentes longitudes de onda de excitación.

Las imágenes de luminiscencia multiespectral se adquirieron con dos dispositivos diferentes. En primer lugar, se realizó una cámara detectora monocroma (Ascent A4000, detectores de Si enfriados, 2048×2048 píxeles) con un sensor de alta eficiencia cuántica y lente de cuarzo, normalmente utilizada en aplicaciones fotónicas: esto permitió medir incluso señales de baja luminiscencia y verificar la aplicabilidad fundamental del método. En segundo lugar, se utilizó una cámara de fotograma completo Nikon 810D DSLR (7360 x 4912 píxeles) con una lente Nikkor AF de 50 mm: esta segunda cámara se seleccionó para probar la posibilidad de utilizar una cámara comercial de alta gama para la adquisición de información útil y fiable acerca de las propiedades luminiscentes de los

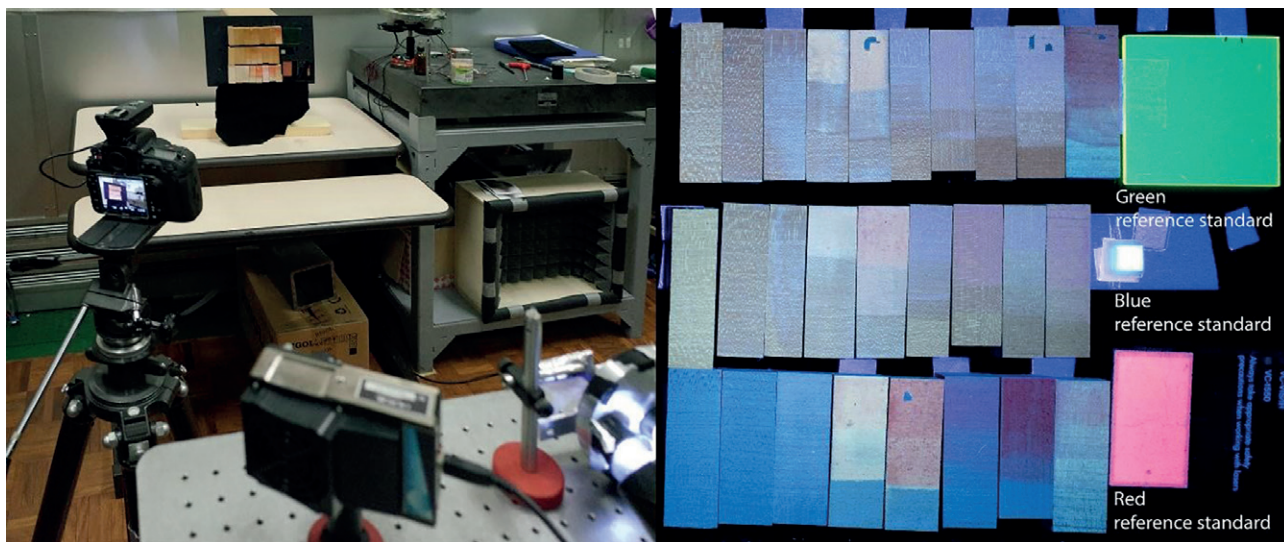


Figure 2 | Experimental setup (left) and luminescence image acquired with the Nikon camera at λ_{exc} 320 nm showing mock-ups and reference target positions (right). References have been used to correct the images since using long-pass colored filters a chromatic alteration is inevitably added to the acquired image.

Figura 2 | Configuración experimental (izquierda) e imagen de luminiscencia adquirida con la cámara Nikon a λ_{exc} 320 nm que muestra las probetas y las posiciones de referencia del objetivo (derecha). Se usaron referencias para corregir las imágenes, ya que al usar filtros de color de paso largo, inevitablemente se agrega una alteración cromática a la imagen adquirida.

the materials. The experimental setup is shown in Figure 2: the example shows the image acquired with the DSLR camera at λ_{exc} 320 nm, the position of the mock-ups and of three reference targets as well as their luminescence.

For both devices, different long-pass filters (as specified in Table 2) were attached to the lens in order to exclude the reflected part of the excitation radiation. As shown in this table, with the scientific camera it was possible to examine four different spectral ranges. With the commercial camera just two combinations of filters were possible, due to the specific spectral transmission of the commercial lens, which absorbs UV radiation up to 350 nm, preventing the detection of any signal below that value.

materiales. La configuración experimental se muestra en la Figura 2: el ejemplo muestra la imagen adquirida con la cámara DSLR a λ_{exc} 320 nm, la posición de las probetas y de tres objetivos de referencia, así como su luminiscencia.

Para ambos dispositivos, se unieron diferentes filtros de paso largo a las lentes (como se especifica en la tabla 2) con el fin de excluir la parte reflejada de la radiación de excitación. Tal y como se muestra en esta tabla, fue posible examinar cuatro rangos espectrales diferentes con la cámara científica. Con la cámara comercial solo pudieron examinarse dos combinaciones de filtros, debido a la transmisión espectral específica de la lente comercial, que absorbe la radiación UV hasta 350 nm, evitando la detección de cualquier señal por debajo de ese valor.

Table 2 | Instrumental set-up and conditions.

Tabla 2 | Configuración instrumental y condiciones.

EXCITATION (xenon + UV filters) EXCITACIÓN (xenon + filtros UV)	ACQUISITION / ADQUISICIÓN Instrumentation and acquisition range / Instrumentación y rango de adquisición			
	Camera / Filter combination Combinación Cámara / Filtro	Sensitivity range Rango de sensibilidad	Camera/Filter combination Combinación Cámara / Filtro	Sensitivity range Rango de sensibilidad
300 nm	Ascent A4000 + Edge Basic™ Long Wave pass 325 nm	325-980 nm	Nikon D810 + IR/UV Cut filter + Cyan filter	380-780 nm
310 nm				
320 nm				
330 nm	Ascent A4000 + Edge Basic™ Long Wave pass 355 nm	355-980 nm		
340 nm				
350 nm				
360 nm	Ascent A4000 + BrightLine® long-pass filter 380 nm	380-980 nm		
370 nm				
380 nm	Ascent A4000 +KV418	420-980 nm	Nikon D810 + IR/UV Cut filter + Cyan filter + KV418	420-720 nm
390 nm				
400 nm				

Regarding the luminescence images acquired with the Ascent camera, for each excitation wavelength two monochromatic images were acquired: the first one is the image of the luminescence coming from the mock-up surface, the second one is the image of a non-luminescent reference sheet under the same illuminating conditions. By dividing the first image by the second, the normalized image corrected for non-uniformity due to variations in the illumination was obtained. Since the resulting images are not corrected for the different wavelength-dependent factors (source emissivity, filter transmittance, white reference spectral luminescence) only comparing areas (mock-ups) within the same image was possible. Comparison between areas in different images (acquired at different excitation wavelengths) was impossible.

For the luminescence images acquired with the Nikon camera, it was necessary to set up a reasonable post-production process. Using long-pass colored

Con respecto a las imágenes de luminiscencia adquiridas con la cámara Ascent, para cada longitud de onda de excitación se adquirieron dos imágenes monocromáticas: la primera es la imagen de la luminiscencia que proviene de la superficie de la probeta, la segunda es la imagen de una hoja de referencia no luminiscente bajo las mismas condiciones de iluminación. Al dividir la primera imagen por la segunda, se obtuvo la imagen normalizada corregida por falta de uniformidad debido a variaciones en la iluminación. Dado que las imágenes resultantes no se corrigen para los diferentes factores dependientes de la longitud de onda (emisividad de la fuente, transmitancia del filtro, luminiscencia espectral de referencia blanca), solo fue posible comparar áreas (probetas) dentro de la misma imagen. La comparación entre áreas en diferentes imágenes (adquiridas a diferentes longitudes de onda de excitación) fue imposible.

Para las imágenes de luminiscencia adquiridas con la cámara Nikon, fue necesario establecer un proceso de postproducción razonable. Usando filtros de color de

filters, inevitably a chromatic alteration is added to the acquired image. Moreover, luminescent colorimetrically-correct standards comparable to those commonly used for Vis are not available, thus the procedure of color correction is challenging. An attempt was made to perform a color correction using three *ad-hoc* luminescent references, included in the set-up, each exhibiting a characteristic average luminescence in the blue, in the green and in the red range of the Vis spectrum (Fig. 2-right). Unfortunately, two of these references showed different ranges of luminescence compared to those of the samples, producing a distinct saturation for some excitation bands. Only the red luminescent standard, originally produced/introduced for UV/Vis/NIR laser targeting, could be used in the normalization steps, with the awareness that using a single channel, a colorimetric shift may be unavoidable in the images sequence. This reference standard was measured and characterized using a Perkin Elmer LS-50B luminescence spectrometer (excitation range 200-800 nm, wavelength accuracy 1.0 nm, wavelength reproducibility 0.5 nm). The resulting spectra (Fig. 3) showed that luminescence occurs in a limited range for the 11 bands used. This led to the conclusion that the red target is a good luminescent standard for the reported applications.

Raw images were corrected for the shooting parameters (f/number, exposition time, ISO), subsequently multiplied with the correction factor obtained by measuring the effective irradiance received by the sample surface as shown in Fig. 4 and are presented in the next section.

Light source irradiance measurement. In order to evaluate whether the multispectral luminescence technique is indeed non-invasive, (i.e. does not damage the surface coatings, a necessary step towards future use with real historical instruments), UV irradiance measurements were carried out

paso largo, inevitablemente se agrega una alteración cromática a la imagen adquirida. Además, no hay estándares luminiscentes correctos colorimétricamente que sean comparables a los utilizados comúnmente para Vis, por lo que el procedimiento de corrección de color supone un desafío. Se intentó realizar una corrección de color usando tres referencias luminiscentes *ad-hoc*, incluidas en la configuración, cada una de las cuales exhibía un luminiscente promedio característico en el azul, en el verde y en el rango rojo del espectro Vis (Fig. 2 -dcha). Desafortunadamente, dos de estas referencias mostraron diferentes rangos de luminiscencia en comparación con los de las muestras, produciendo una saturación distinta para algunas bandas de excitación. Solo el estándar rojo luminiscente, producido/introducido originalmente para la orientación del láser UV/Vis/NIR, podría usarse en los pasos de normalización, con la conciencia de que, al usar un solo canal, el cambio colorimétrico sería inevitable en la secuencia de imágenes. Este estándar de referencia se midió y caracterizó usando un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS-50B (rango de excitación 200-800 nm, precisión de longitud de onda 1.0 nm, reproducibilidad de longitud de onda 0.5 nm). Los espectros resultantes (Fig. 3) mostraron que la luminiscencia ocurre en un rango limitado para las 11 bandas utilizadas. Esto llevó a la conclusión de que el objetivo rojo es un buen estándar luminiscente para las aplicaciones comentadas.

Las imágenes en bruto se corrigieron para los parámetros de disparo (f/número, tiempo de exposición, ISO), posteriormente se multiplicaron por el factor de corrección obtenido midiendo la irradiancia efectiva recibida por la superficie de la muestra como se observa en la Figura 4 y se presentan en la siguiente sección.

Medición de la irradiación de la fuente de luz. Para evaluar si la técnica de luminiscencia multiespectral es realmente no invasiva (es decir, no daña los recubrimientos de la superficie, paso necesario de cara al uso de la técnica con instrumentos históricos reales), se

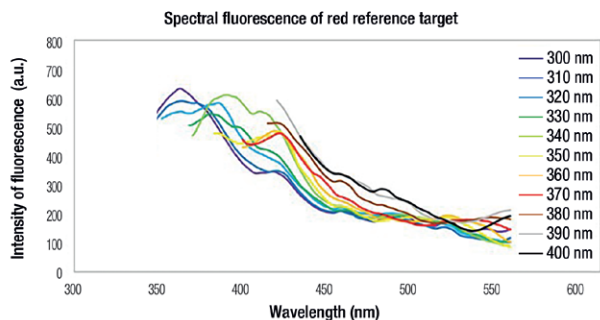


Figure 3 | Luminescence spectra of the red reference target used for the color correction of the raw images. The eleven spectra show similar behavior when varying the excitation wavelength.

Figura 3 | Espectros de luminiscencia del objetivo de referencia rojo utilizado para la corrección de color de las imágenes en bruto. Los once espectros muestran un comportamiento similar al variar la longitud de onda de excitación.

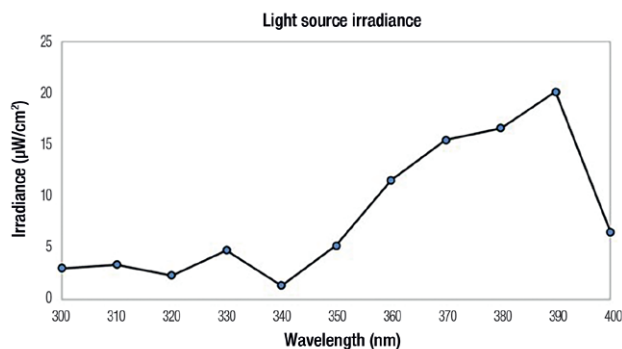


Figure 4 | Irradiance of the excitation bands used in the multispectral UV luminescence technique.

Figura 4 | Irradiación de las bandas de excitación utilizadas en la técnica de luminiscencia UV multispectral.

for each excitation band of the light source. A reference photodiode with a nominal area of 1 cm^2 was positioned at the same distance from the lamp where the samples were placed (about 1.2 m) in the position of maximum irradiance with respect to illuminated area. To measure and set the maximum energy in W/cm^2 for each wavelength, the current generated by the photodiode was measured with a calibrated multimeter and converted in optical power multiplying the value corresponding to each filter by the nominal efficiency curve of the photodiode itself. A value of 80 W was then selected as the maximum allowed power for the light source and used for the experiment. The uncertainty of the measurement, mainly due to the responsivity curve, was below 10%. Values of UV irradiance used range between $1.37 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (at $\lambda_{\text{exc}} 340 \text{ nm}$) to $15.49 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (at $\lambda_{\text{exc}} 370 \text{ nm}$), which can be considered potentially harmful in terms of conservation. Although there are no precise regulations for UV radiation in cultural heritage conservation, some guidelines (MIBACT, 2000) recommend not exposing the cultural object to

llevaron a cabo mediciones de irradiancia UV para cada banda de excitación de la fuente de luz. Se colocó un fotodiodo de referencia con un área nominal de 1 cm^2 a la misma distancia de la lámpara donde se colocó la muestra (aproximadamente 1,2 m). Para establecer la energía máxima en vatios/ cm^2 para cada longitud de onda, se usó la forma consistente en que un fotodiodo convierte la potencia óptica en corriente eléctrica: el fotodiodo se colocó en la posición de máxima exposición a la lámpara. La corriente generada por el fotodiodo se registró con un multímetro calibrado para cada filtro aplicado delante de la lámpara y se reguló a 80W. Esta es la potencia máxima utilizada en el experimento. Las corrientes registradas para cada filtro se multiplicaron por la curva de eficiencia nominal del propio fotodiodo (en vatios/amperios). De esta manera, se estableció la energía máxima en vatios/cm para cada longitud de onda. La incertidumbre de la medición, principalmente debido a la curva de respuesta, fue inferior al 10%. Los valores de irradiación UV utilizados varían entre $1,37 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (a $\lambda_{\text{exc}} 340 \text{ nm}$) a $15,49 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (a $\lambda_{\text{exc}} 370 \text{ nm}$), lo que puede considerarse potencialmente perjudicial en términos

more than 1.2 mW/cm² for averagely photosensitive objects and not to more than 0.4 mW/cm² for highly photosensitive objects (Fig. 4). These levels have to be considered as absolute maximum values for continuous exposition, whereas in the reported analyses the instantaneous amount of UV radiance was exceeded, but the total dose may be considered to meet acceptable safety levels for most objects and only if they are exposed extremely rarely and for very short periods of time.

Results

As shown in a previous study, after cycles of 240 h (t1) and 520 h (t2) of artificial aging madder lake pigment dispersed in coating systems simulating historical bowed instruments is barely or no longer detectable with other non-invasive techniques. Observation under optical microscopy allows for the identification of a very low number of madder particles that retain their red color dispersed in the oily or proteinaceous binders, but most have changed from red to white (Fig. 5, see for example the white spots on the image P6 at t2) (Fiocco et al., 2018).

While the madder is no longer detectable with other techniques, the images acquired with the scientific camera (Ascent A4000) show and allow measurements of the intensity of luminescence emitted by the madder in the mock-ups for each excitation band. Moreover, for each excitation band it is possible to document and calculate the differences between the three parts of the mock-up, corresponding to 0, 1 and 2 coats of coating material (see Table 1), using the grey level values extracted from the image. Even slight differences in terms of luminescence, corresponding to the different layering of the materials, can still be detected.

de conservación. Aunque no existen regulaciones precisas para la radiación UV en la conservación del patrimonio cultural, algunas pautas (MIBACT, 2000) recomiendan no exponer el objeto cultural a más de 1,2 mW/cm² para el promedio de objetos fotosensibles y no más de 0,4 mW/cm² para objetos fotosensibles (Fig. 4). Estos niveles deben considerarse como valores máximos absolutos para la exposición continua, mientras que en los análisis realizados se superó la cantidad instantánea de radiación UV, aunque se puede considerar que la dosis total cumple con los niveles de seguridad aceptables para la mayoría de los objetos y solo si están raramente expuestos a condiciones extremas y por períodos de tiempo muy cortos.

Resultados

Tal y como se mostró en un estudio anterior, después de ciclos de 240 h (t1) y 520 h (t2) de envejecimiento artificial, el pigmento laca de granza disperso en sistemas de recubrimiento que simulan instrumentos históricos de cuerda frotada, apenas es detectable con otras técnicas no invasivas. La observación microscópica bajo luz Vis permite la identificación de un número muy bajo de partículas de laca que retienen su color rojo disperso en el aglutinantes aceitoso o proteico, pero la mayoría ha cambiado de rojo a blanco (Fig. 5, ver por ejemplo las manchas blancas en la imagen P6 en t2) (Fiocco et al., 2018).

Mientras que la laca ya no es detectable con otras técnicas, las imágenes adquiridas con la cámara científica (Ascent A4000) muestran y permiten mediciones de la intensidad de la luminiscencia emitida por la laca en las probetas para cada banda de excitación. Además, para cada banda de excitación es posible documentar y calcular las diferencias entre las tres partes de la probeta, correspondientes a 0, 1 y 2 capas de material de recubrimiento (ver Tabla 1), utilizando los valores de nivel de gris extraídos de imagen. Incluso se pueden detectar ligeras diferencias en términos de luminiscencia, correspondientes a las diferentes capas de los materiales.

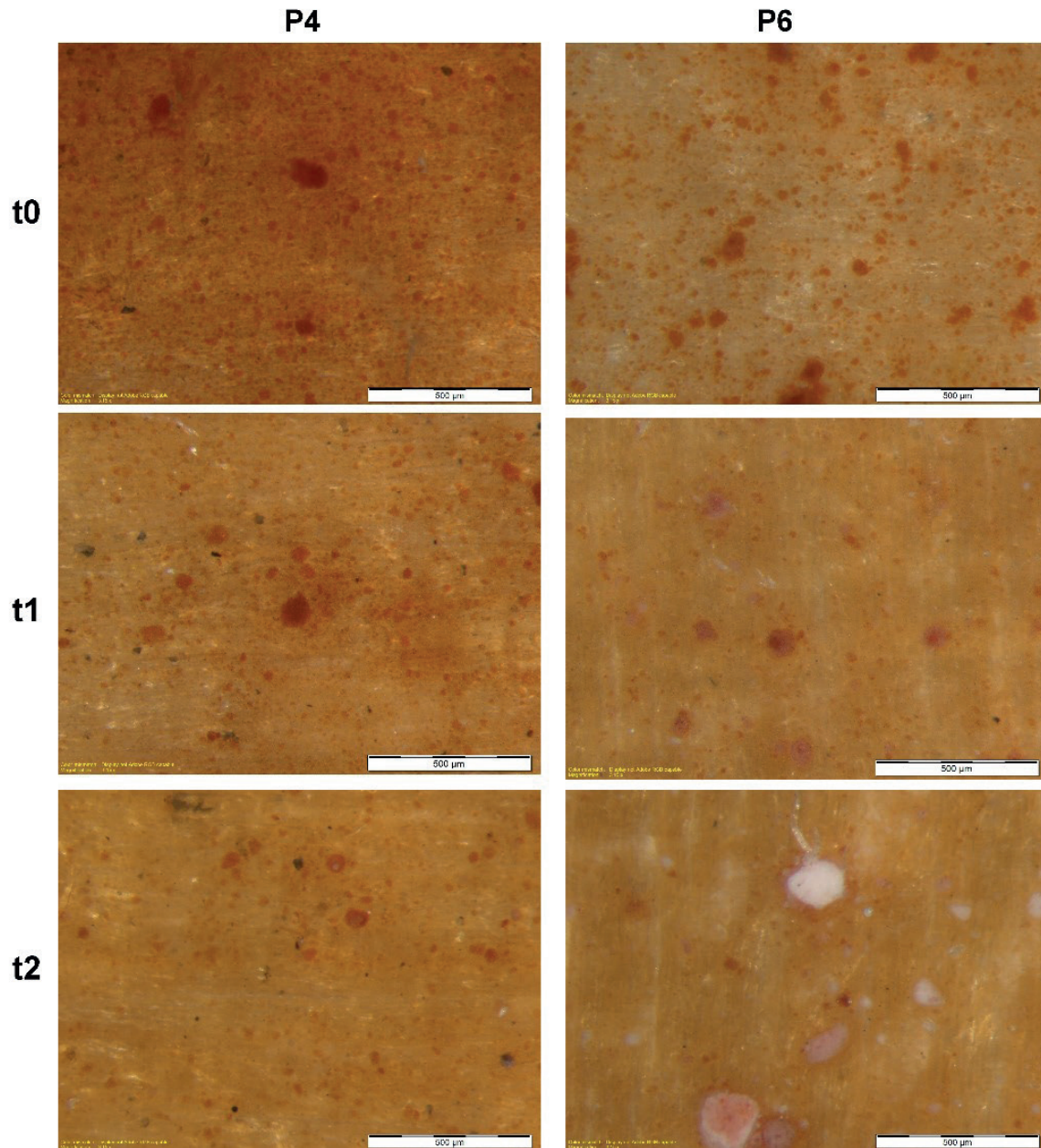


Figure 5 | Optical microscopy, Vis light images: mock-ups P4 (2 coats of 20% ML in oil-colophony varnish) and P6 (2 coats of 4% ML in ammonium caseinate) at t0, t1 (240h) and t2 (520h) artificial aging.

Figura 5 | Microscopía óptica, imágenes de luz Vis: probetas P4 (2 capas de 20% ML en barniz de aceite de colofonia) y P6 (2 capas de 4% ML en caseinato de amonio) en t0, t1 (240h) y t2 (520h) envejecimiento artificial.

Considering for example the mock-ups P4 for all the excitation bands, the total luminescence (due to both the oily binder and the lake) is in general more intense after aging and slight differences in luminescence intensity are noticeable between aging times t1 and t2. The graph at figure 6 refers in particular to that portion of the mock-up prepared with two coats of 20% ML in oil-colophony varnish. The greatest change in terms of luminescence can be seen in particular at λ_{exc} 370 nm, where the intensity value increases from 44.18 at t0 to 111.54 at t1 and slightly decreases at t2 (99.81). A second notable difference appears at λ_{exc} 310 nm, with a great increase from 13.58 at t0 to 42.37 at t1 and a slight decrease to 36.58 at t2.

In contrast, in the absence of the madder lake and its binder (Fig. 7, mock-ups prepared only with ammonium caseinate on wood) the luminescence intensity does not change substantially between t0 and t1, whereas it decreases considerably after 520 hours of artificial aging (t2) for the excitation bands 300-320 nm, 370 nm and 400 nm.

This difference confirms that the specific luminescence properties of the lake-binder system are indeed detectable with this technique.

In the luminescence images acquired with the Nikon camera before aging, moreover, the reddish/pinkish emission of the madder is clearly evident both in proteinaceous and oily binders before aging, and it can be evaluated separately for each excitation band (Figs. 8, 9, 10, see mock-ups at t0).

When madder lake is dispersed in an oily binder, in particular when applied in two coats, the reddish luminescence is still clearly distinguishable after 240 hours of artificial aging (Fig. 8, see the upper part of the mock-ups at t1) for several excitation bands and it is particularly evident for λ_{exc} 300 nm, 310 nm, 340 and 400 nm.

Considerando, por ejemplo, las probetas P4 para todas las bandas de excitación, la luminiscencia total (debido tanto al aglutinante aceitoso como a la laca) es en general más intensa después del envejecimiento y se notan ligeras diferencias en la intensidad de luminiscencia entre los tiempos de envejecimiento t1 y t2. El gráfico de la Figura 6 se refiere en particular a la porción de la probeta preparada con dos capas de 20% de ML en barniz de colofonia de aceite. El mayor cambio en términos de luminiscencia se puede ver en particular a λ_{exc} 370 nm, donde el valor de intensidad aumenta de 44,18 en t0 a 111,54 en t1 y disminuye ligeramente en t2 (99,81). Una segunda diferencia notable aparece a λ_{exc} 310 nm, con un gran aumento de 13,58 en t0 a 42,37 en t1 y una ligera disminución a 36,58 en t2.

En contraste, en ausencia de la laca de granza y su aglutinante (Fig. 7, probetas preparadas solo con caseinato de amonio en la madera) la intensidad de la luminiscencia no cambia sustancialmente entre t0 y t1, mientras que disminuye considerablemente después de 520 horas de envejecimiento artificial (t2) para las bandas de excitación 300-320 nm, 370 nm y 400 nm.

Esta diferencia confirma que las propiedades de luminiscencia específicas del sistema laca-aglutinante son realmente detectables con esta técnica. Además, en las imágenes de luminiscencia adquiridas con la cámara Nikon antes del envejecimiento, la emisión rojiza/rosada de la laca es claramente evidente tanto en aglutinantes proteicos como aceitosos antes del envejecimiento, y se puede evaluar por separado para cada banda de excitación (Figs. 8, 9, 10, ver probetas en t0).

Cuando la laca de granza se dispersa en un aglutinante oleoso, en particular cuando se aplica en dos capas, la luminiscencia rojiza se sigue distinguiendo claramente incluso después de 240 horas de envejecimiento artificial (Fig. 8, ver la parte superior de las probetas en t1) durante varias bandas de excitación y es particularmente evidente para λ_{exc} 300 nm, 310 nm, 340 y 400 nm.

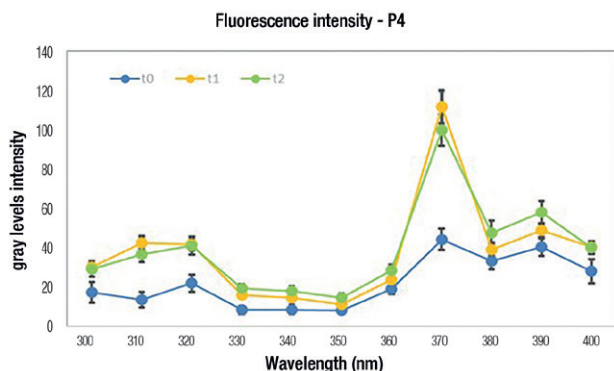


Figure 6 | Luminescence intensity values obtained measuring grey level intensities (mean and standard deviation) of the images recorded with the Ascent camera for each λ_{exc} on mock-up P4 with 2 coats of 20% ML in oil-colophony varnish, before aging (t0) and after two different periods of aging (t1 and t2).

Figura 6 | Valores de intensidad de luminiscencia obtenidos midiendo las intensidades del nivel de gris (media y desviación estándar) de las imágenes grabadas con la cámara Ascent para cada λ_{exc} en la maqueta P4 con 2 capas de 20% ML en barniz de aceite-colofonia antes del envejecimiento (t0) y después de dos períodos diferentes de envejecimiento (t1 y t2).

In contrast, when madder is dispersed in a proteinaceous binder, the reddish/pinkish emission is evident after 240 hours of aging only when using excitation bands between 300 nm and 330 nm or 400 nm (Figs. 9, 10, see mock-ups at t1).

After 520 hours of aging, the pinkish/reddish hue of luminescence indicating the presence of madder lake is no longer visible in either binder (Figs. 8, 9, 10, see mock-ups at t2).

Conclusion

The proposed method of luminescence induced by multispectral UV-Vis source (11 narrow bands in the 295-405 nm range) has shown to be very efficient for detecting the reddish/pinkish luminescence of the madder lake dispersed in different coating

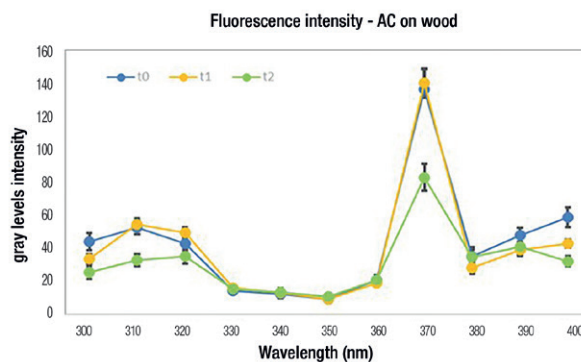


Figure 7 | Luminescence intensity values obtained measuring grey level intensities (mean and standard deviation) of the images recorded with the Ascent camera, for each λ_{exc} on the mock-up of wood treated only with the casein-based ground, before aging (t0) and after two different periods of aging (t1 and t2).

Figura 7 | Valores de intensidad de luminiscencia obtenidos midiendo las intensidades de nivel de gris (media y desviación estándar) de las imágenes grabadas con la cámara Ascent, para cada λ_{exc} en la maqueta de madera tratada solo con tierra a base de caseína, antes del envejecimiento (t0) y después de dos períodos diferentes de envejecimiento (t1 y t2).

Por el contrario, cuando más laca se dispersa en un aglutinante proteico, la emisión rojiza/rosada es evidente después de 240 horas de envejecimiento solo cuando se usan bandas de excitación entre 300 nm y 330 nm o 400 nm (Figs. 9, 10, ver maquetas en t1).

Después de 520 horas de envejecimiento, el tono rosado/rojizo de la luminiscencia que indica la presencia de una laca ya no es visible en ningún aglutinante (Figuras 8, 9, 10, ver probetas en t2).

Conclusiones

El método de luminiscencia inducida por una fuente multispectral de UV-Vis propuesto (11 bandas estrechas en el rango de 295-405 nm) ha demostrado ser muy eficiente para detectar la luminiscencia rojiza / rosada de la laca de granza dispersa en diferentes sistemas

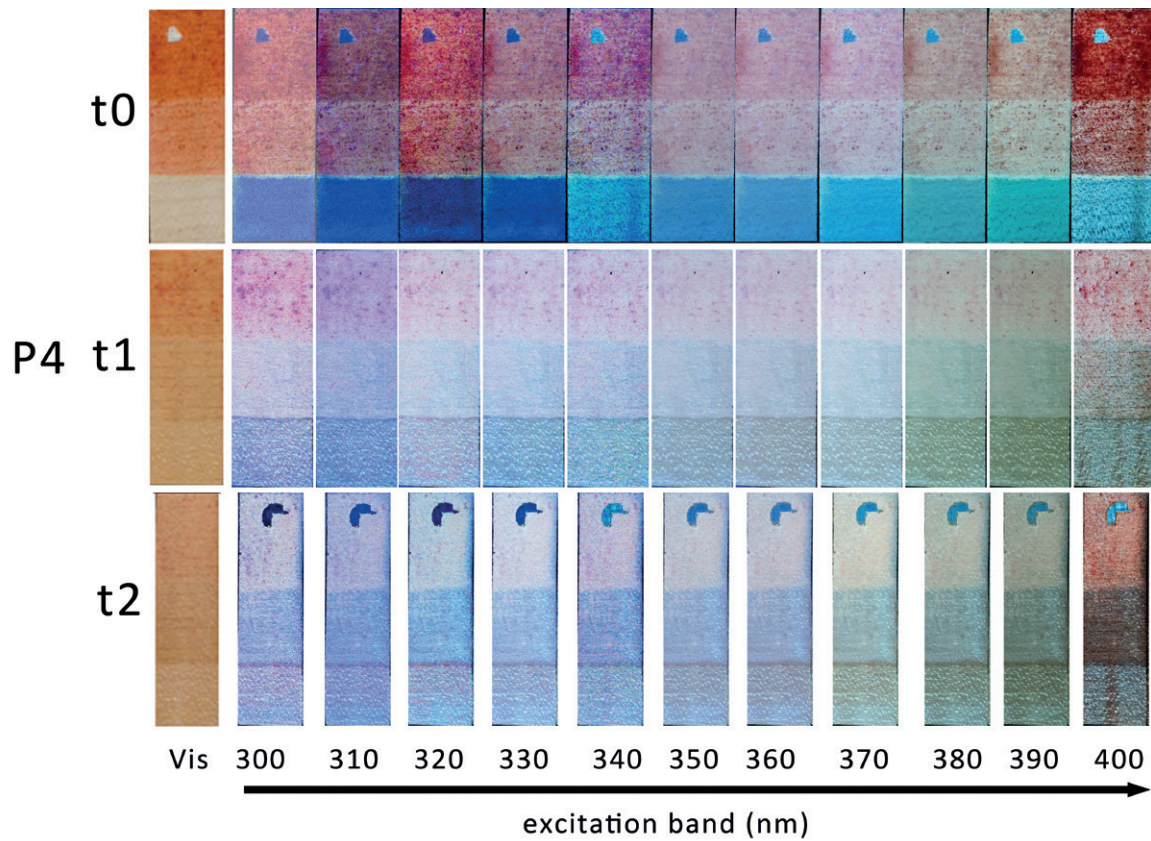


Figure 8 | Multispectral UV luminescence of mock-ups series P4 (mock-ups prepared with 20% madder lake in oil-colophony varnish: 2 coats; 1 coat; no coating at the bottom) exposed to 11 excitation bands at different levels of aging (t0, t1, t2).

Figura 8 | Luminiscencia multispectral UV de probetas serie P4 (probetas preparadas con un 20% de laca en barniz de aceite-colofonia: 2 capas; 1 capa; sin capa en el fondo) expuestas a 11 bandas de excitación a diferentes niveles de envejecimiento. (t0, t1, t2).

systems, both in oily and proteinaceous binders. This way, the technique can be a helpful non-invasive tool for supporting the identification of the composition of the coatings (revealing the presence of madder lake and therefore providing indications of the original color) on historic bowed instruments.

Nevertheless, other red colourants may have similar luminescence properties and the literature on the historical recipes used in the past by

de recubrimiento, tanto en aglutinantes oleosos como proteicos. De esta forma, la técnica puede ser una herramienta no invasiva útil en la identificación de la composición de los recubrimientos (revelando la presencia de laca de granza y, por tanto, proporcionando indicaciones del color original) en instrumentos históricos de cuerda frotada.

Sin embargo, otros colorantes rojos pueden tener propiedades de luminiscencia similares y la literatura sobre las recetas históricas utilizadas en el pasado por los

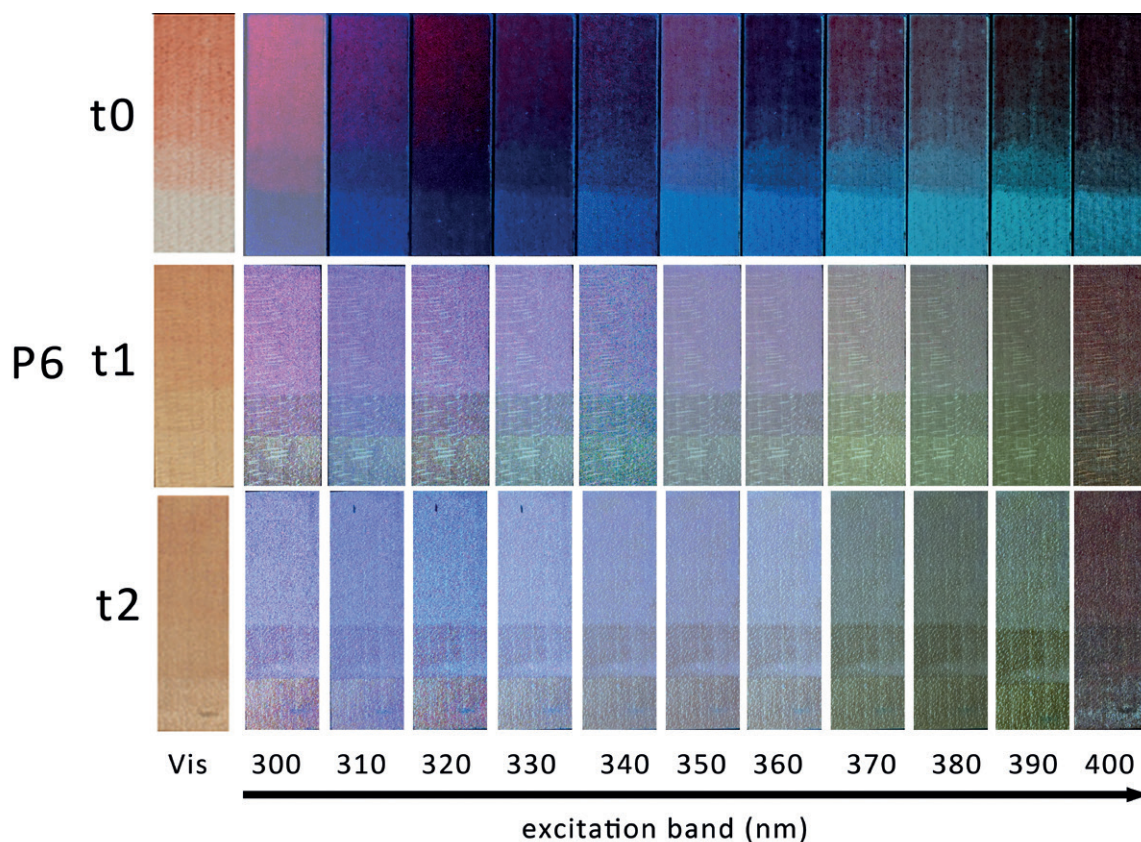


Figure 9 | Multispectral UV luminescence of the mock-ups series P6 (mock-ups colored with 4% madder lake in ammonium caseinate: 2 coats; 1 coat; no coating at the bottom) exposed to 11 excitation bands at different levels of aging (t0, t1, t2).

Figura 9 | Luminiscencia multispectral UV de la serie de probetas P6 (maquetas coloreadas con 4% de laca en caseinato de amonio: 2 capas; 1 capa; sin capa en el fondo) expuestas a 11 bandas de excitación a diferentes niveles de envejecimiento (t0, t1, t2).

violinmakers is not so exhaustive that other types of lakes can be excluded. Therefore, further research should focus on comparison and analysis of other materials with this technique with the aim of mapping luminescence features of each material; when that step has been taken, depending on the outcomes, the technique could be implemented into multi-analytical diagnostic protocols.

Interestingly, this work has demonstrated that with multispectral UV, the reddish/pinkish

fabricantes de violines no es tan exhaustiva como para excluir otros tipos de lacas. Por tanto, la investigación adicional debe centrarse en la comparación y el análisis de otros materiales con esta técnica con el objetivo de mapear las características de luminiscencia de cada material; cuando se haya dado ese paso, dependiendo de los resultados, la técnica podría implementarse en protocolos de diagnóstico multianalíticos.

Curiosamente, este trabajo ha demostrado que con la radiación UV multispectral, la emisión rojiza/rosada

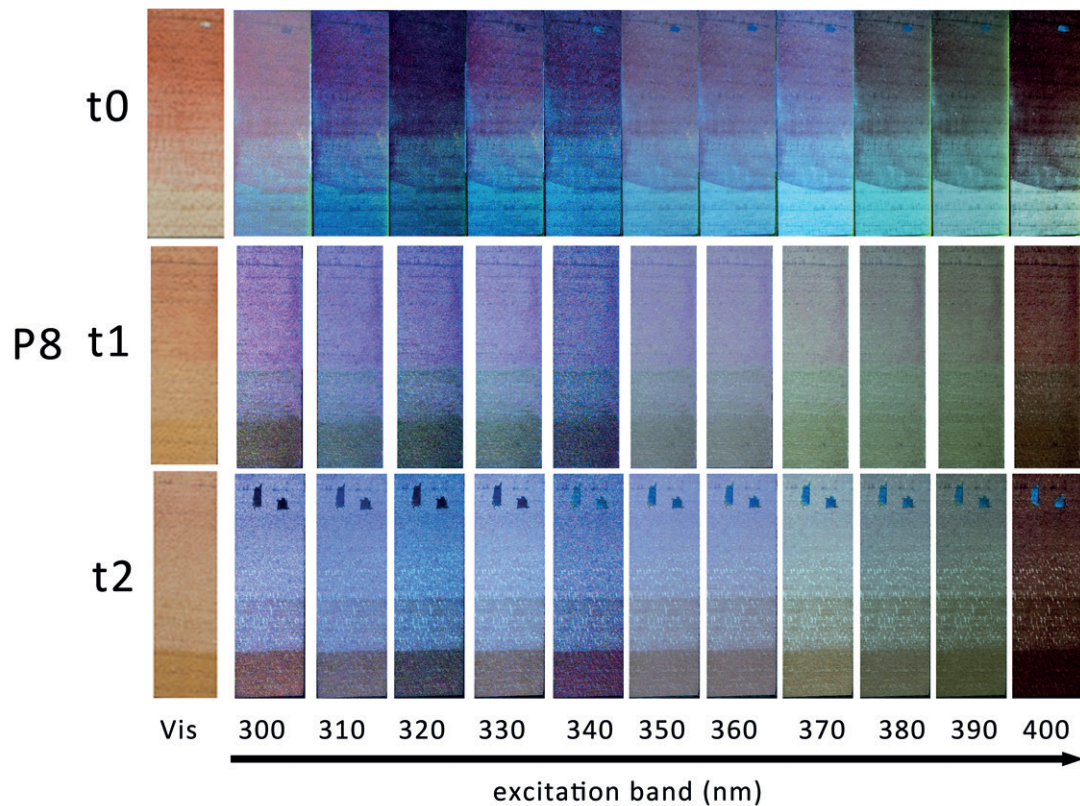


Figure 10 | Multispectral UV luminescence of the mock-ups series P8 (mock-ups colored with 4% madder lake in ammonium caseinate in 2 coats, 1 coat and with no coating at the bottom, then varnished with oil-colophony varnish) exposed to 11 excitation bands at different levels of aging (t0, t1, t2).

Figura 10 | Luminiscencia multispectral UV de la serie de probetas P8 (maquetas coloreadas con 4% de laca en caseinato de amonio en 2 capas, 1 capa y sin capa en la parte inferior, barnizadas con barniz de aceite-colofonia) expuestas a 11 bandas de excitación a diferentes niveles de envejecimiento (t0, t1, t2)..

emission of madder lake can still be detected after 240 hours of artificial aging. When madder is dispersed in an oily binder it remains detectable with excitation tested. Dispersed in a proteinaceous binder, the madder remains detectable using excitation bands between 300 nm and 330 nm or 400 nm. This fact is an important starting point for the research, as madder lake was shown earlier to be barely or not detectable after long periods of artificial aging with traditional non-invasive techniques.

de la laca de granza todavía se puede detectar después de 240 horas de envejecimiento artificial. Cuando la laca se dispersa en un aglutinante oleoso, permanece detectable con la excitación probada. Dispersada en un aglutinante proteico, la laca permanece detectable usando bandas de excitación entre 300 nm y 330 nm o 400 nm. Este hecho es un punto de partida importante para la investigación, ya que anteriormente se había demostrado que la laca de granza era poco o nada detectable con técnicas tradicionales no invasivas después de largos períodos de envejecimiento artificial.

The tests carried out for this research have shown that the exposure levels are somewhat above the known levels advised for continuous UV exposure of heritage objects. However, as only short exposure times are used for multiband UV, the total dose received by the objects is low. Therefore, the method can be considered to be safe for bowed instruments. The short exposure time, varying from 1 s to 30 s depending on the UV source intensity emission and the specific transmittance of the band pass filters, ensures that the total amount of UV radiation received by the object is far below the safety levels. Additionally, these exposure times, can be even more reduced by increasing the ISO value or the lens's aperture of the camera used for the image acquisition.

Future applications

The proposed method allows the identification of UV-luminescent materials such as those that can be encountered on historic musical instruments. The procedure can be finetuned according to different material responses to selected UV excitation sources. It will provide useful data for conservation scientists and conservators that will help the preliminary detection of varnishes and retouches on historical musical instruments, as well as on other varnished artworks. After further experiments with the method, in future research the procedure will be applied to real case studies, in particular to historic violins of museum collections such as that of the Museo del Violino in Cremona.

Las pruebas realizadas para esta investigación han demostrado que los niveles de exposición son algo superiores a los niveles conocidos recomendados para la exposición continua a los rayos UV de los objetos del patrimonio. Sin embargo, como solo se usan tiempos de exposición cortos para UV multibanda, la dosis total recibida por los objetos es baja. Por lo tanto, el método puede considerarse seguro para instrumentos de cuerda frotada. El tiempo de exposición corto, que varía de 1 s a 30 s, dependiendo de la emisión de intensidad de la fuente UV y la transmitancia específica de los filtros de paso de banda, asegura que la cantidad total de radiación UV recibida por el objeto esté muy por debajo de los niveles de seguridad. Además, estos tiempos de exposición pueden reducirse aún más al aumentar el valor ISO o la apertura de la lente de la cámara utilizada para la adquisición de imágenes.

Aplicaciones futuras

El método propuesto permite la identificación de materiales luminiscentes UV como los que se pueden encontrar en instrumentos musicales históricos. El procedimiento puede ajustarse de acuerdo con diferentes respuestas de material a fuentes de excitación UV seleccionadas. El método proporcionará datos útiles para los conservadores y científicos de la conservación que ayudarán a la detección preliminar de barnices y retoques en instrumentos musicales históricos, así como en otros objetos de arte barnizados. Después de experimentos adicionales con el método, el procedimiento se aplicará en futuras investigaciones a estudios de casos reales, en particular a violines históricos de colecciones de museos como el del Museo del Violino en Cremona.

References | Bibliografía

Cavaleri, T., Gargano, M., Pisani, M., Zucco, M., and Buscaglia, P. (2017). 300-400 nm UV fluorescence multispectral imaging for organic pictorial materials identification. In Carrero, J. A., Fernández, L. A., Gómez, O., and Gómez, L (Ed), *Book of Abstracts. Technart 2017. Non-destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage*, pp. 110. Bilbao, España: Universidad del País Vasco.

- Cavaleri, T., Gargano, M., Pisani, M., and Zucco, M. (2018). Imaging of visible fluorescence induced by multispectral UV excitation for organic materials identification in works of art. In, *3rd International Conference on Innovation in Art Research and Technology - INART 2018*, Parma, Italy.
- Dondi, P., Lombardi, L., Invernizzi, C., Rovetta, T., Malagodi, M., and Licchelli, M. (2017). Automatic analysis of UV-induced fluorescence imagery of historical violins. *Journal on Computing and Cultural Heritage*, 10(2), pp. 1-13. <https://doi.org/10.1145/3051472>
- Echard, J.P., and Lavedrine, B. (2008). Review on the characterisation of ancient stringed musical instruments varnishes and implementation of an analytical strategy. *Journal of Cultural Heritage*, 9(4), pp. 420-429. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2008.03.005>
- Fichera, G.V., Albano, M., Fiocco, G., Invernizzi, C., Licchelli, M., Malagodi, M., and Rovetta, T. (2018). Innovative monitoring plan for the preventive conservation of historical musical instruments. *Journal of Studies in Conservation*, 63(1), pp. 351-354. <https://doi.org/10.1080/00393630.2018.1499853>
- Fiocco, G., Rovetta, T., Gulmini, M., Piccirillo, A., Canevari, C., Licchelli, M., and Malagodi, M. (2018). Approaches for detecting madder lake in multi-layered coating systems of historical bowed string instruments. *Journal of Coatings*, 8(5), pp. 171-187. <https://doi.org/10.3390/coatings8050171>
- Goli, G., Fioravanti, M., Busoni, S., Carlson, B., and Mazzanti, P. (2012). Measurement and modelling of mass and dimensional variations of historic violins subjected to thermo-hygrometric variations: The case study of the Guarneri "del Gesù" violin (1743) known as the "Cannone". *Journal of Cultural Heritage*, 13(3), pp. 145-153. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.04.007>
- Gulmini, M., Idone, A., Diana, E., Gastaldi, D., Vaudan, D., and Aceto, M. (2013). Identification of dyestuffs in historical textiles: strong and weak points of a non-invasive approach. *Dyes and Pigments*, 98(1), pp. 136-145. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.02.010>
- Invernizzi, C., Fichera, G.V., Licchelli, M., and Malagodi, M. (2018). A non-invasive stratigraphic study by reflection FT-IR spectroscopy and UV-induced fluorescence technique: The case of historical violins. *Microchemical Journal*, 138, pp. 273-281. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.01.021>
- MIBACT (2000). *Atto di indirizzo sui criteri tecnico-scientifici e sugli standard di funzionamento e sviluppo dei musei. Elaborati del Gruppo di lavoro*. (D.M. 25.7.2000)
- Miliani, C., Romani, A., and Favaro, G. (1998). A spectrophotometric and fluorimetric study of some anthraquinoid and indigoid colorants used in artistic paintings. *Journal of Spectrochimica Acta Part A*, 54, pp. 581-588. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)00240-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(97)00240-0)
- Rovetta, T., Invernizzi, C., Licchelli, M., Cacciatori, F., and Malagodi, M. (2018). The elemental composition of Stradivari's musical instruments: new results through non-invasive EDXRF analysis. *Journal of X-Ray Spectrometry*, 47(2), pp. 159-170. <https://doi.org/10.1002/xrs.2825>
- Spinella, A., Malagodi, M., Saladino, M.L., Weththimuni, M.L., Caponetti, E., and Licchelli, M. (2017). A step forward in disclosing the secret of Stradivari's varnish by NMR spectroscopy. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 55(23), pp. 3949-3954. <https://doi.org/10.1002/pola.28782>
- Tirat, S., Degano, I., Echard, J.P., Lattuati-Derieux, A., Lluveras-Tenorio, A., Marie, A., Serfaty, S., and Le Huerou, J.Y. (2016). Historical linseed oil/colophony varnishes formulations: Study of their molecular composition with micro-chemical chromatographic techniques. *Microchemical Journal*, 126, pp. 200-213. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.045>
- Weththimuni, M.L., Canevari, C., Legnani, A., Licchelli, M., Malagodi, M., Ricca, M., and Zeffiro, A. (2016). Experimental characterization of oil-colophony varnishes: A preliminary study. *International Journal of Conservation Science*, 7(2), pp. 813-826.

Vis-NIR REFLECTION AND LUMINESCENCE HYPERSPECTRAL IMAGING FOR THE DETERMINATION OF CdS-BASED PIGMENT STOICHIOMETRY

IMÁGENES HIPERESPECTRALES DE REFLEXIÓN Y LUMINISCENCIA Vis-NIR PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA DE PIGMENTO A BASE DE CdS

Chiara Grazia^{a,b}, Claudia Sapienza^{a,b}, Costanza Miliani^{a,b}, Aldo Romani^{a,b,*}

^a Centro di Eccellenza SMAArt (Scientific Methodologies Applied to Archaeology and Art),
Università degli Studi di Perugia, Italy.

^b Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Molecolari (CNR-ISTM), Italy.

aldo.romani@unipg.it

Abstract: the peculiar luminescent properties of CdS-based pigments have been exploited for mapping their distribution on modern and contemporary paintings. More recently, we have developed a spectroanalytical method based on Vis-NIR reflection and luminescence spectroscopies in single-point for the non-invasive determination of the stoichiometry of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ (Cadmium yellows) and $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ (Cadmium reds) ternary solid solutions. In the present work, this analytical methodology is exploited by means of hyperspectral imaging techniques in order to obtain not only the spatial distribution of different cadmium-based pigments on a pictorial surface but also their stoichiometric composition. As an example of the application of the proposed methodology,

Resumen: las peculiares propiedades luminiscentes de los pigmentos a base de CdS han permitido mapear su distribución en pinturas modernas y contemporáneas. Recientemente, los autores han desarrollado un método espectroanalítico basado en espectroscopias de reflexión y luminiscencia Vis-NIR en un solo punto para la determinación no invasiva de la estequiometría de compuestos sólidos ternarios como $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ (amarillos de cadmio) y $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ (rojos de cadmio). En el presente trabajo, esta metodología analítica se desarrolla mediante técnicas de imagen hiperespectrales para obtener, no sólo la distribución espacial de diferentes pigmentos a base de cadmio en una superficie pictórica, sino también su composición estequiométrica. Como ejemplo de aplicación de la metodología propuesta, se presentan los resultados de un reciente

the results of a recent MOLAB® diagnostic campaign performed on the painting *Flora* (oil, 1925) by Gerardo Dottori are presented. The approach used has not only led to qualitative information through the identification and spatial distribution of cadmium-based pigments, but also to highly specific information on their stoichiometric composition, without the need to sample.

Keywords: hyperspectral luminescence imaging; CdS-based pigments; non-invasive diagnostics for Cultural Heritage; *Flora* by Gerardo Dottori.

Introduction

In recent years, UV-Vis-NIR luminescence spectroscopy has been used as an efficient non-invasive tool to investigate colored materials in paintings, manuscripts and other polychromies (Romani, Clementi, Miliani and Favaro, 2010). Technological improvements leading to miniaturization of instrumentation as well as the much-improved knowledge of photophysical properties of luminescent materials through the use of pictorial reconstructions have allowed for meaningful results. The effectiveness of Vis-NIR luminescence-based techniques, especially when combined with reflectance spectroscopy, has been demonstrated concerning the identification of materials, both organic and inorganic, during several years of MOLAB® activities (Miliani, Rosi, Brunetti and Sgamellotti, 2010). As part of the MOLAB® portfolio, a prototype system for integrated measurements by reflection spectroscopy, steady-state emission, and luminescence lifetimes is now available (Brunetti et al., 2016).

The same techniques have recently been applied in the field of cultural heritage using hyperspectral

estudio MOLAB® realizado sobre la pintura *Flora* (óleo, 1925) de Gerardo Dottori. El enfoque utilizado no solo ha dado lugar a información cualitativa a través de la identificación y distribución espacial de los pigmentos a base de cadmio, sino que también ha proporcionado información altamente específica sobre su composición estequiométrica, sin la necesidad de extraer muestras.

Palabras clave: imagen de luminiscencia hiperespectral; pigmentos a base de CdS; diagnóstico no invasivo para patrimonio cultural; *Flora* de Gerardo Dottori.

Introducción

En los últimos años, la espectroscopia de luminiscencia UV-Vis-NIR se ha utilizado como una herramienta eficaz y no invasiva para investigar materiales coloreados en pinturas, manuscritos y otras policromías (Romani, Clementi, Miliani y Favaro, 2010). Las mejoras tecnológicas que han resultado en la miniaturización de la instrumentación, así como el aumento del conocimiento de las propiedades fotofísicas de los materiales luminiscentes a través del uso de reconstrucciones pictóricas, han permitido obtener resultados significativos. En lo referido a la identificación de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, durante varios años de actividades MOLAB® (Miliani, Rosi, Brunetti y Sgamellotti, 2010) se ha podido demostrar igualmente la efectividad de las técnicas basadas en la luminiscencia de Vis-NIR, especialmente cuando se combina con espectroscopia de reflectancia. El catálogo de técnicas disponibles en MOLAB® cuenta con un prototipo para medidas integrales mediante espectroscopia de reflexión, emisión en estado estacionario y tiempos de vida de luminiscencia (Brunetti et al., 2016).

Las mismas técnicas se han aplicado recientemente en el campo del patrimonio cultural utilizando

imaging (HSI) instruments that allow both the characterization and insight into the spatial distribution of materials in large pictorial surfaces (Cucci, Delaney and Picollo, 2016; Delaney et al., 2010). The principle of HSI is based on the collection of a large number of images in contiguous spectral bands. This sequence of images provides a huge set of data that is called a *file cube* or *image cube* in which each spot is identified by two spatial coordinates, x and y identifying a pixel of the sample surface, and a spectral coordinate, the wavelength of the band. In this way the image cube includes a unique set of spatial and spectral information of the analyzed area. While white light illumination allows for the acquisition of a reflection image cube, the use of monochromatic sources is necessary to collect a luminescence image cube. (Further details on the experimental setup are given in the experimental section.)

The combined use of reflectance and emission spectroscopy has proven to be effective and easy to apply for the in-situ analysis of the composition of cadmium based pigments (Rosi et al., 2015, 2016a). For the current research, this combined analytical method, developed for point measurements, has been extended with HSI techniques. Fourteen oil paint mock-ups containing cadmium yellows $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ and cadmium orange-reds $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ternary compounds have been analyzed in absorption and emission mode by both point and hyperspectral measurements to investigate their optical properties. The results make it possible to provide linear correlations between the spectroscopic features of the investigated pigments and their stoichiometry. These correlations have subsequently been used to determine the chemical composition of cadmium based pigments by means of both Vis-NIR reflection and luminescence hyperspectral images acquired on a painting by Gerardo Dottori.

instrumentos de imagen hiperespectral (HSI, de sus siglas en inglés) que permiten la caracterización y la comprensión de la distribución espacial de los materiales en grandes superficies pictóricas (Cucci, Delaney y Picollo, 2016; Delaney et al., 2010). El principio de HSI se basa en la recopilación de un gran número de imágenes en bandas espectrales contiguas. Esta secuencia de imágenes proporciona un gran conjunto de datos que se denomina *cubo de archivo* o *cubo de imagen* en el que cada punto se identifica mediante dos coordenadas espaciales, x e y que identifican un píxel de la superficie de la muestra, y una coordenada espectral, la longitud de onda de la banda. De esta manera, el *cubo de imagen* incluye un conjunto único de información espacial y espectral del área analizada. Mientras que la iluminación de luz blanca permite la adquisición de un *cubo de imagen* por reflexión, el uso de fuentes monocromáticas es necesario para recoger un *cubo de imagen* por luminiscencia. (Más detalles sobre la configuración experimental en la sección experimental).

El uso combinado de espectroscopia de reflectancia y emisión ha demostrado ser eficaz y fácil de aplicar para el análisis *in situ* de la composición de los pigmentos a base de cadmio (Rosi et al., 2015, 2016a). En la presente investigación, este método analítico combinado, desarrollado para mediciones de puntos, se ha ampliado con técnicas de HSI. Se han analizado catorce probetas de pintura al óleo con amarillo de cadmio $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ y compuestos ternarios de rojos anaranjados de cadmio $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ en modo de absorción y emisión tanto mediante medidas punto a punto como hiperespectrales con el objetivo de investigar sus propiedades ópticas. Los resultados han permitido establecer correlaciones lineales entre las características espectroscópicas de los pigmentos investigados y su estequiometría. Posteriormente, estas correlaciones se han utilizado para determinar, en una pintura de Gerardo Dottori, la composición química de los pigmentos a base de cadmio por medio de la reflexión de Vis-NIR y las imágenes hiperespectrales de luminiscencia.

Experimental

Materials: 14 Cd-based pigments (Kremer GmbH, Germany; see Table 1 for details) hand-ground with linseed oil (Zecchi, Florence – Italy) in 4:1 weight ratio, spread on a polycarbonate support.

Instruments: for point measurements, a prototype based on a fiber optic system, working in absorption and emission mode, has been used (Rosi et al., 2015, 2016a). For hyperspectral measurements, a SOC710 produced by Surface Optics Corporation, San Diego (USA), has been used. The system utilizes a whiskbroom line scanner producing a 696×520 pixels hypercube covering the range of 400–1000 nm with 128 spectral bands. The spectra are defined by one point approximately every 4.5 nm. The spatial resolution can be continuously modulated by adjustable focal length of the mounted objective. Two Elinchrom Scanlite 350 W Halogen lamps with diffusing umbrellas have been used for reflectance measurements, while two Honle Ledline 500 led systems emitting at 405 nm have been used for luminescence measurements.

The instrumental setup used in this work is shown in Fig. 1.

The hyperspectral camera (A) is positioned about 1.5 m from the painting surface, leading to a 72 pixels/inch resolution of a 25×20 cm (width×height) scanned area image. The halogen lamps (B, B') and the LEDs (C, C'), are positioned respectively at about 3 and 1.5 m from the center of the scanned area and at 50° from the painting normal. Luminescence measurements are performed in a dark room in order to avoid stray light. The luminous flux (Lux) and radiometric irradiance ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) measured on the scanned area in these experimental conditions are 193 Lux, 328 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ for the reflectance and 390 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ for the luminescence measurements

Experimental

Materiales: 14 pigmentos a base de Cd (Kremer GmbH, Alemania; ver Tabla 1) molidos a mano con aceite de linaza (Zecchi, Florencia, Italia) en una proporción en peso de 4:1, extendidos sobre un soporte de policarbonato.

Instrumental: para las medidas puntuales, se ha utilizado un prototipo basado en un sistema de fibra óptica que funciona en modo de absorción y emisión (Rosi et al., 2015, 2016a). Para las medidas hiperespectrales, se ha utilizado un SOC710 producido por Surface Optics Corporation, de San Diego (EE. UU.). El sistema utiliza un escáner de barrido que produce un hipercubo de 696×520 píxeles que cubre el rango de 400–1000 nm con 128 bandas espectrales. Los espectros se obtienen adquiriendo aproximadamente un punto cada 4,5 nm. La resolución espacial puede ser modulada continuamente por la distancia focal ajustable del objetivo montado. Para la medida de la reflectancia se han utilizado dos lámparas halógenas Elinchrom Scanlite de 350 W con parábolas difusoras, mientras que para las medidas de luminiscencia se han utilizado dos sistemas de led Honle Ledline 500 que emiten a 405 nm.

La configuración instrumental utilizada en este trabajo se muestra en la Figura 1.

La cámara hiperespectral (A) está situada a 1,5 m de la superficie pictórica, lo que da lugar a una resolución de 72 píxeles/pulgada de una imagen del área escaneada de 25×20 cm (ancho x alto). Las lámparas halógenas (B, B') y los LEDs (C, C') se sitúan respectivamente a unos 3 y 1,5 m aproximadamente del centro del área escaneada y a 50° de la normal a la zona de la pintura. Las medidas de luminiscencia se realizan en una habitación oscura para evitar la luz dispersa. El flujo luminoso (Lux) y la irradiación radiométrica ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$), medidos en el área escaneada en estas condiciones experimentales, son 193 Lux para el flujo luminoso, 328 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ para

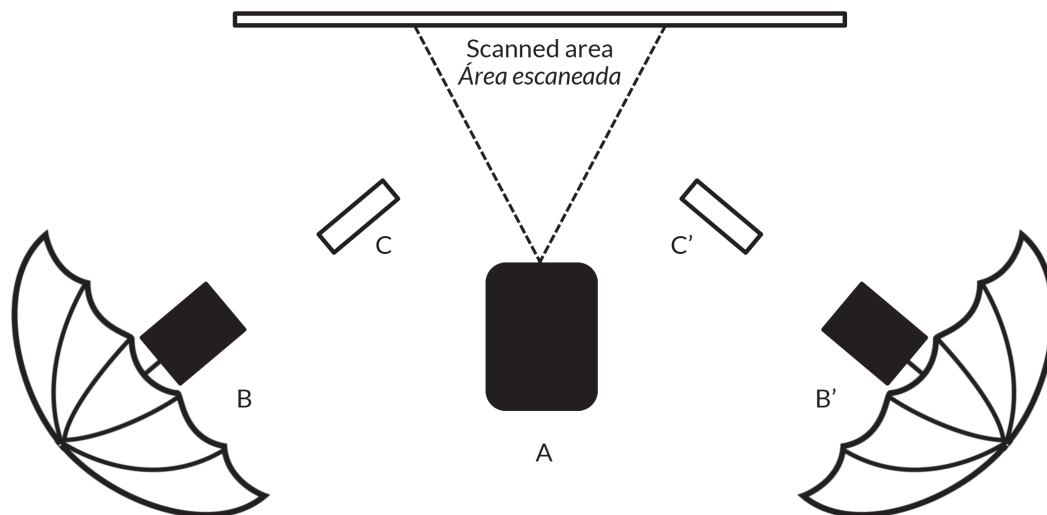


Figure 1 | Instrumental setup for HSI measurements.

Figura 1 | Configuración instrumental para mediciones HSI.

respectively. The collection times are 1 min for the reflectance and 4 min for the luminescence hyperspectral image.

Analytical parameter determination: band gap energies are determined from reflectance spectra as described in a previous study (Rosi et al., 2016a). The accurate energy values of luminescence band maxima are obtained by processing the emission spectra with a Jacobian transformation (Parker and Rees, 1960; Mooney and Kambhampati, 2013) and subsequently interpolating the spectra with Gaussian functions.

Method Validation

Oil mock-ups containing 14 commercial pigments ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$) of known composition, as quantified by XRD (Rosi et al., 2015, 2016a), are used to compare the spectral

la reflectancia y $390 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ para la luminiscencia. Los tiempos de adquisición son 1 min para la reflectancia y 4 min para la imagen hiperespectral de luminiscencia.

Determinación de parámetros analíticos: las energías del intervalo de banda (*band gap*) se determinan a partir de los espectros de reflectancia descritos en un estudio anterior (Rosi et al., 2016a). Los valores de energía exactos de los máximos de la banda de luminiscencia se obtienen procesando los espectros de emisión con una transformación Jacobiana (Parker y Rees, 1960; Mooney y Kambhampati, 2013) y posteriormente, interpolando los espectros con funciones Gaussianas.

Validación del método

Las 14 probetas de pintura al óleo que contienen 14 pigmentos comerciales ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$) de composición conocida, cuantificadas por difracción de rayos X (XRD, de sus siglas en inglés) (Rosi et al., 2015, 2016a),

response of the SOC710 hyperspectral camera to single point measurements performed with the prototype system. As a first step to evaluate the effect of the presence of linseed oil on the optical properties of the painted replicas, reflectance and emission point spectra are compared with those acquired from the corresponding powder samples. Comparison shows that the reflection profile remains essentially unchanged while some differences appear in the luminescence spectra. Emission spectra of CdS-based pigments are typically characterized by a Near Band Edge (NBE) emission due to the direct radiative recombination of electron and hole due to an electron vacancy, and by one or two Deep Level Emission (DLE) bands generated by the radiative decay of electrons trapped in lattice defects of the semiconductors' crystalline structure (Cizeron and Pileni, 1997; Babentsov et.al., 2005). Differences between powder and pictorial layer spectra mainly involve the NBE bands due to the contribution of light emitted and diffused by the binder, which, overlapping the generally weak NBE emission, rules out use of the latter feature as diagnostic tool, as shown in Fig. 2. However, DLE of pictorial replicas remains the same as those observed

se utilizan para comparar la respuesta espectral de la cámara hiperespectral SOC710 con las medidas de punto únicas realizadas con el sistema prototipo. Como primer paso para evaluar el efecto de la presencia de aceite de linaza en las propiedades ópticas de las réplicas pintadas, se comparan los espectros de reflectancia y emisión de un punto con los adquiridos en las muestras en polvo de los pigmentos correspondientes. La comparación revela que el perfil de reflexión permanece esencialmente inalterado, mientras que algunas diferencias aparecen en los espectros de luminiscencia. Los espectros de emisión de los pigmentos basados en CdS se caracterizan por una emisión cerca del borde de la banda (de sus siglas en inglés, NBE, *Near Band Edge*) debida a la recombinación radiativa directa de un electrón y un hueco debida a vacantes de electrones, y por una o dos emisiones de bandas de niveles profundos (de sus siglas en inglés, DLE) generadas por la desintegración radiativa de los electrones atrapados en los defectos de la estructura cristalina de los semiconductores (Cizeron y Pileni, 1997; Babentsov et.al., 2005). Las diferencias entre los espectros del pigmento en polvo y la capa pictórica se deben principalmente a la contribución de la luz emitida y difundida por el aglutinante, que, superponiéndose a la emisión generalmente débil de NBE, descarta el uso de esta última característica como herramienta de diagnóstico, tal como se muestra en la Figura 2.

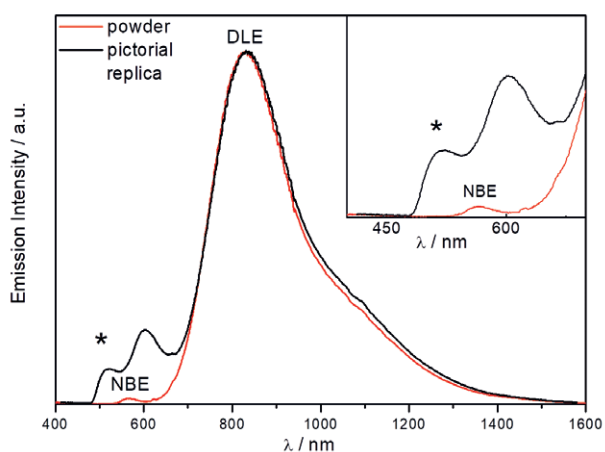


Figure 2 | Photoluminescence spectra of Kremer sample 21100 ($x_{Se} = 0.22$). The inserts include a detail of the spectra between 400 and 600 nm (possible presence of the NBE). The asterisks indicate a *fake* band generated by the *cut-on* filter used to perform the measurements.

Figura 2 | Espectros de fotoluminiscencia de la muestra de Kremer 21100 ($x_{Se} = 0.22$). Las inserciones incluyen un detalle de los espectros entre 400 y 600nm (posible presencia del NBE). Los asteriscos indican una banda *falsa* generada por el *filtro de corte* utilizado para realizar las mediciones.

in the corresponding powders, showing that they are suitable experimental evidence (Daveri et al., 2016; Thoury et al., 2011).

Once the band gap energies from reflectance spectra (E_g) and the energy position of the DLE bands of the luminescence spectra (E_1 and E_2) have been obtained using the point measurement instrumentation, the same spectral features of all the pictorial replicas are collected by hyperspectral camera, both in reflection and emission, and the results are summarized in Table 1.

These results are in perfect agreement with those previously obtained in point measurements. Due to the limited spectral range of the hyperspectral camera, the DLE₂ luminescence band is

Sin embargo, la DLE de las réplicas pictóricas sigue siendo la misma que la observada en los pigmentos en polvo correspondientes, lo que demuestra que son una evidencia experimental adecuada (Daveri et al., 2016; Thoury et al., 2011).

Una vez obtenidas las energías del intervalo de la banda (E_g) a partir del espectro de reflectancia y las energías de la banda DLE (E_1 y E_2) del espectro de luminiscencia utilizando la instrumentación de medida de puntos, se recogen las mismas características espectrales de todas las réplicas pictóricas mediante la cámara hiperspectral, tanto en reflexión como en emisión. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Estos resultados están en perfecta concordancia con los obtenidos previamente en las medidas de puntos.

Table 1 | Zinc and selenium molar fractions (for pigments which contain two phases, the relative weight percentage is reported for each phase), band gap energies obtained from reflectance spectra (E_g) and Deep Level Emission energies (E_1 , E_2) obtained from luminescence spectra (DLE₁ and DLE₂) collected with the hyperspectral camera.

Tabla 1 | Fracciones molares de zinc y selenio (para pigmentos que contienen dos fases, se informa el porcentaje de peso relativo para cada fase), energías de intervalo de banda obtenidas de espectros de reflectancia (E_g) y energías de emisión de nivel profundo (E_1 , E_2) obtenidas de espectros luminiscencia (DLE₁ y DLE₂) recopilados con la cámara hiperspectral.

Pigment code Código del pigmento	x_{Zn} (w% of two phases)	x_{Se} (w% of two phases)	E_g eV (nm)	E_1 eV (nm)	E_2 eV (nm)
21010	0.24	-	2.65 (467)	1.80(688)	1.35(916)
21020	0.22	-	2.64 (470)	1.78(695)	1.34(929)
21030	0.11	-	2.55 (487)	1.71(727)	1.24(998)
21040	0.06/0.02 (40.0%/50.7%)	-	2.47 (503)	1.62(763)	
21050	0.03/0.00 (27.2%/70.4%)	-	2.44 (507)	1.62(765)	
21060	0.00	-	2.43 (511)	1.63(759)	
21080	-	0.14	2.28 (544)	1.49(834)	
21090	-	0.13/0.22 (41.0%/54.7%)	2.26 (549)	1.45(856)	
21100	-	0.22	2.21 (562)	1.44(861)	
21110	-	0.28	2.17 (572)	1.40(882)	
21120	-	0.35	2.11 (589)	1.37(904)	
21130	-	0.36/0.40 (27.0%/73.0%)	2.08 (597)	1.38(900)	
21140	-	0.44	2.04 (608)	1.36(913)	
21150	-	0.46/0.55 (36.9%/56.0%)	2.01 (617)	1.33(930)	

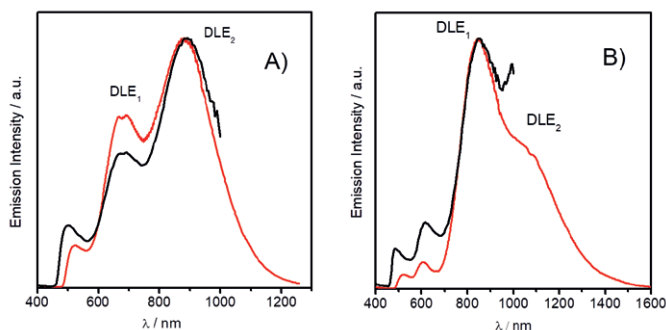


Figure 3 | Luminescence spectra of A) Kremer sample 21010 and B) Kremer sample 21110, both of the pure pigment ground in oil. Spectra obtained by point measurements (red line) and hyperspectral camera (black line).

Figura 3 | Espectros de luminiscencia de A) Kremer muestra 21010 y B) Kremer muestra 21110, ambos pigmentos puros molidos en aceite. Espectros obtenidos por mediciones puntuales (línea roja) y cámara hiperespectral (línea negra).

observed experimentally only in a few pictorial replicas (as shown in Fig. 3). Therefore the spectral features suitable for cadmium based pigment stoichiometry evaluation are the band gap (expressed as wavelength units, λ_g) and DLE₁ energy position (E_1).

As expected, the correlation with composition of both the optical band gap and the energy position of the DLE₁, reported in Table 1, reveals a very good linear relationship, as shown in Fig. 4.

The linear equations, which can be used to determine the stoichiometry of unknown samples, are reported in the following, with the same identifying letter used in the graph in Fig. 4:

- $\lambda_g(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}) = (-183 \pm 5)x + (509 \pm 1)$,
where x = Zn molar fraction (A)
- $\lambda_g(\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x) = (211 \pm 5)x + (514 \pm 2)$,
where x = Se molar fraction (B)
- $E_1(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}) = (0.78 \pm 0.06)x + (1.615 \pm 0.008)$,
where x = Zn molar fraction (C)
- $E_1(\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x) = (-0.38 \pm 0.03)x + (1.52 \pm 0.01)$,
where x = Se molar fraction (D)

Debido al limitado rango espectral de la cámara hiperespectral, la banda de luminiscencia DLE₂ se observa experimentalmente sólo en algunas réplicas pictóricas (como se muestra en la Figura 3). Por lo tanto, las características espectrales adecuadas para la evaluación de la estequiometría de pigmentos a base de cadmio son el intervalo de banda (expresado en unidades de longitud de onda, λ_g) y la posición de energía DLE₁ (E_1).

Como era de esperar, la correlación con la composición tanto de la banda óptica como de la posición de energía del DLE₁, reportada en la Tabla 1, revela una muy buena relación lineal, (como se muestra en la Figura 4.).

Las ecuaciones lineales, que pueden utilizarse para determinar la estequiometría de muestras desconocidas, se presentan a continuación, con la misma letra de identificación que la utilizada en el gráfico de la Figura 4:

- $\lambda_g(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}) = (-183 \pm 5)x + (509 \pm 1)$,
donde x = fracción molar de Zn (A)
- $\lambda_g(\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x) = (211 \pm 5)x + (514 \pm 2)$,
donde x = fracción molar de Se (B)
- $E_1(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}) = (0.78 \pm 0.06)x + (1.615 \pm 0.008)$,
donde x = fracción molar de Zn (C)
- $E_1(\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x) = (-0.38 \pm 0.03)x + (1.52 \pm 0.01)$,
donde x = fracción molar de Se (D)

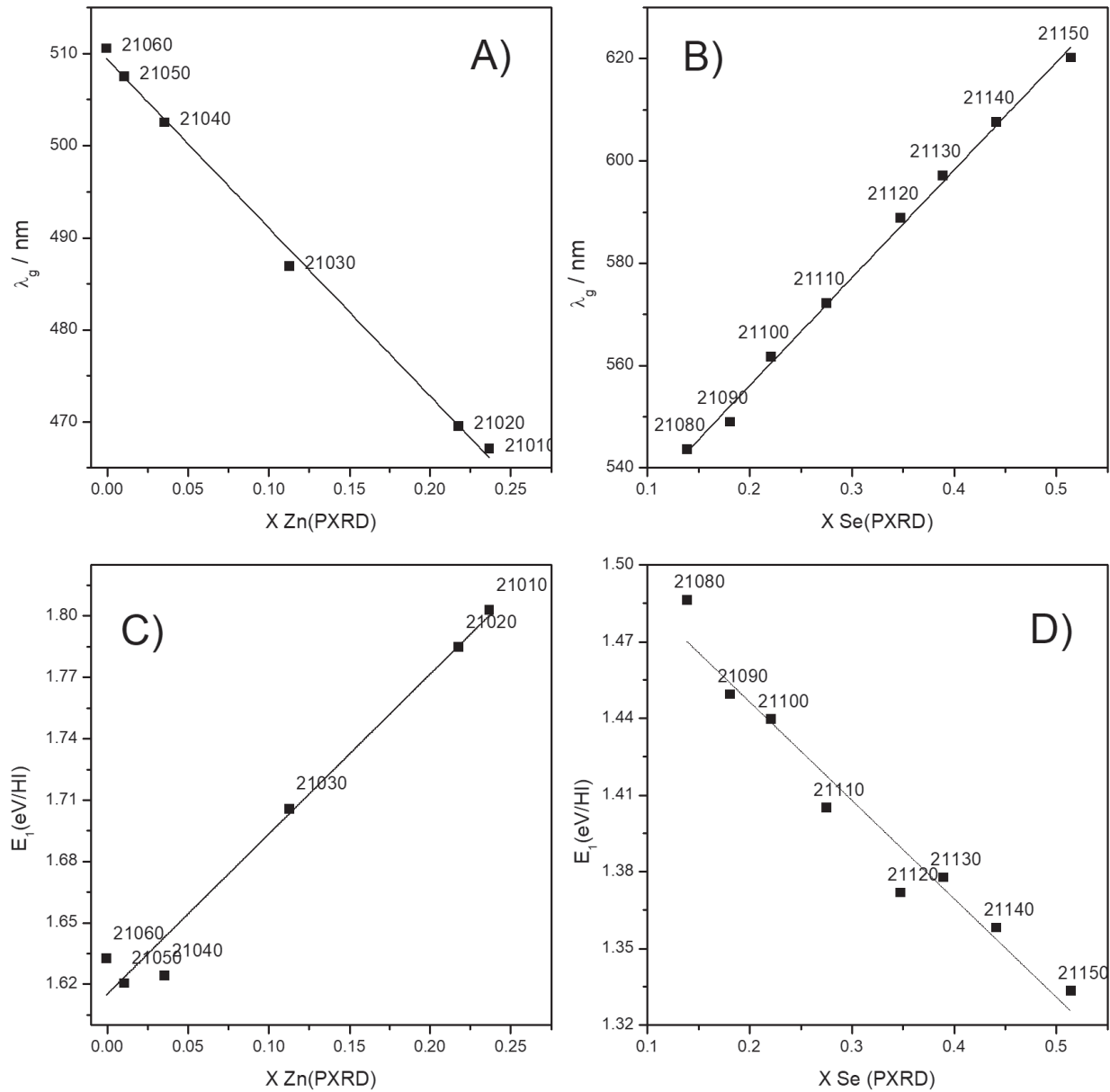


Figure 4 | Dependence of the band gap energies expressed as wavelength units (A, B) and of the DLE₁ band energy maxima (C, D) from hyperspectral imaging measurements, as a function of stoichiometry.

Figura 4 | Dependencia de las energías de intervalo de banda expresadas como unidades de longitud de onda (A, B) y de la energía máxima de banda DLE₁ (C, D) de las mediciones de imagen hiperespectral, como una función de la estequiometría.

The uncertainty on the obtained stoichiometry x of any unknown sample can be estimated by means of the propagation error of both intercept and slope uncertainties of the linear equations.

The case study: *Flora* by Gerardo Dottori

A selection of paintings by Gerardo Dottori painted between 1904 and 1942, currently exhibited at the Museo Civico Palazzo della Penna in Perugia, have been studied (Rosi et al., 2014) using the non-invasive portable instruments of the MOLAB[®] laboratory (Miliani et al., 2010). These studies investigated amongst others the artist's use of cadmium-based pigments in some of his works. Investigations of the painting *Flora* (1925) are a good example of the approach described above. The approach consists of the acquisition of hyperspectral images of some areas (shown in Fig. 5), selected on the basis of previous analytical results, in the two modes (reflectance and emission).

Luminescence spectroscopy is particularly important for the identification of cadmium-based pigments mixed with other colored materials that affect their reflectance properties in the visible range. This is absolutely relevant in cases like Dottori's painting, where painters have mixed several pigments and/or have used overlapping brushstrokes of various colors to obtain the desired shade, as will be demonstrated below.

The luminescence images collected in the measured areas of the painting, highlighted in Fig. 5 revealed the presence of three different types of cadmium-based pigments, two yellows and one red.

Figure 5 | *Flora* by G. Dottori (tempera on canvas (1925), Comune di Perugia – Museo civico di Palazzo della Penna). Luminescence hyperspectral images (obtained by selecting the main emission spectral band) are superimposed on the visible image.

La incertidumbre sobre la estequiometría x obtenida para cualquier muestra desconocida puede estimarse mediante la propagación de errores en las incertidumbres tanto de la pendiente como de la ordenada en el origen de estas ecuaciones lineales.

El caso de estudio: *Flora* de Gerardo Dottori

Se ha estudiado una selección de pinturas de Gerardo Dottori realizadas entre 1904 y 1942, actualmente expuestas en el Museo Civico Palazzo della Penna en Perugia (Rosi et al., 2014) utilizando instrumental portátil no invasivo del laboratorio MOLAB[®] (Miliani et al., 2010). Estos estudios investigaron, entre otras cosas, el uso por parte del artista de pigmentos a base de cadmio en algunas de sus obras. Las investigaciones de la pintura *Flora* (1925) son un buen ejemplo del enfoque descrito anteriormente. El enfoque consiste en la adquisición de imágenes hiperespectrales de algunas áreas (mostradas en la Figura 5), seleccionadas en base a resultados analíticos previos, en los dos modos (reflectancia y emisión).

La espectroscopia de luminiscencia es particularmente importante para la identificación de pigmentos a base de cadmio mezclados con otros materiales coloreados que afectan sus propiedades de reflectancia en el rango visible. Esto es absolutamente relevante en casos como la pintura de Dottori, donde los pintores han mezclado varios pigmentos y/o han usado pinceladas superpuestas de varios colores para obtener el tono deseado, como se demostrará a continuación.

Las imágenes de luminiscencia recogidas en las áreas medidas de la pintura, resaltadas en la Figura 5, revelaron la presencia de tres tipos diferentes de pigmentos a base de cadmio, dos amarillos y uno rojo.

Figura 5 | *Flora* de G. Dottori (pintura al temple sobre lienzo (1925), Comune di Perugia - Museo Civico di Palazzo della Penna). Las imágenes hiperespectrales de luminiscencia (obtenidas al seleccionar la banda espectral de emisión principal) se superponen sobre la imagen visible.



Flora, 1925
tempera su tela, cm. 178x139
Tav. 54 Cat. 144

The yellow paints in areas I and II are characterized by reflectance spectra displaying a sigmoidal shape with inflection points ranging between 509 and 514 nm (Fig. 6A, line a). The calculated optical band gap energies (2.45 eV, 505 nm) suggest the presence of a $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ with a low zinc content ($x < 0.05$). The luminescence properties are described by a dominant DLE band centered at about 760 nm (positioned at 1.51 eV after the Jacobian transformation) displayed in Fig. 6B. The position of the band is slightly red-shifted with respect to the reference compounds, and the strict application of the linear correlation would provide an incongruent result. This evidence has been already observed in the study of some historical yellow cadmium-based pigments (Rosi et al., 2016a), showing the impossibility to univocally correlate emission properties with the pigment composition. However, a CdS or a $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ solid solution with a low zinc content ($x < 0.05$) can be identified by direct comparison with the emission properties of several reference materials of known composition (either chemical grade cadmium sulfides or historical samples) (Grazia, 2015; Rosi et al., 2016a).

The same type of yellow pigment, characterized by an emission maximum at about 760 nm (DLE), was also detected in some of the yellow-orange zones of the areas I and II such as the one identified by letter b in the RGB image of Fig. 6. The reflectance spectra are characterized by a double sigmoidal shape as is clearly shown in Fig. 6A (line b), revealing the presence of a mixture of yellow and red pigments. Complementary Raman and XRF measurements (Rosi et al., 2014) allowed the identification of chromium-based pigments (chrome yellows and chrome orange) and vermilion. These pigments do not have any luminescent properties and therefore they do not contribute to the luminescence hyperspectral images.

Las pinturas amarillas en las áreas I y II se caracterizan por espectros de reflectancia que muestran una forma sigmoidea con puntos de inflexión que oscilan entre 509 y 514 nm (Fig. 6A, línea a). Las energías calculadas del intervalo de banda óptica (2,45 eV, 505 nm) sugieren la presencia de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ con un bajo contenido de zinc ($x < 0,05$). Las propiedades de luminiscencia se describen mediante una banda DLE dominante centrada en unos 760 nm (posicionada a 1,51 eV después de la transformación Jacobiana) como se muestra en la Figura 6B. La posición de la banda se desplaza ligeramente al rojo con respecto a los compuestos de referencia, y la aplicación estricta de la correlación lineal proporcionaría un resultado incongruente. Esta evidencia ya se ha observado en el estudio de algunos pigmentos históricos a base de amarillo de cadmio (Rosi et al., 2016a), que muestran la imposibilidad de correlacionar unívocamente las propiedades de emisión con la composición del pigmento. Sin embargo, puede identificarse una solución sólida de CdS o $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ con un bajo contenido de zinc ($x < 0,05$) por comparación directa con las propiedades de emisión de varios materiales de referencia de composición conocida (ya sean sulfuros de cadmio de grado químico o muestras históricas) (Grazia, 2015; Rosi et al., 2016a).

El mismo tipo de pigmento amarillo, caracterizado por una emisión máxima de aproximadamente 760 nm (DLE), también se detectó en algunas de las zonas amarillo-naranja de las áreas I y II, como la identificada por la letra b en la imagen RGB de la Figura 6. Los espectros de reflectancia se caracterizan por una forma sigmoidea doble, como se muestra claramente en la Figura 6A (línea b), revelando la presencia de una mezcla de pigmentos amarillos y rojos. Las medidas complementarias de Raman y fluorescencia de rayos X (XRF, de sus siglas en inglés) (Rosi et al., 2014) permitieron la identificación de pigmentos a base de cromo (amarillos de cromo y naranja de cromo) y bermellón. Estos pigmentos no tienen propiedades luminiscentes y, por lo tanto, no contribuyen a las imágenes hiperespectrales de luminiscencia.

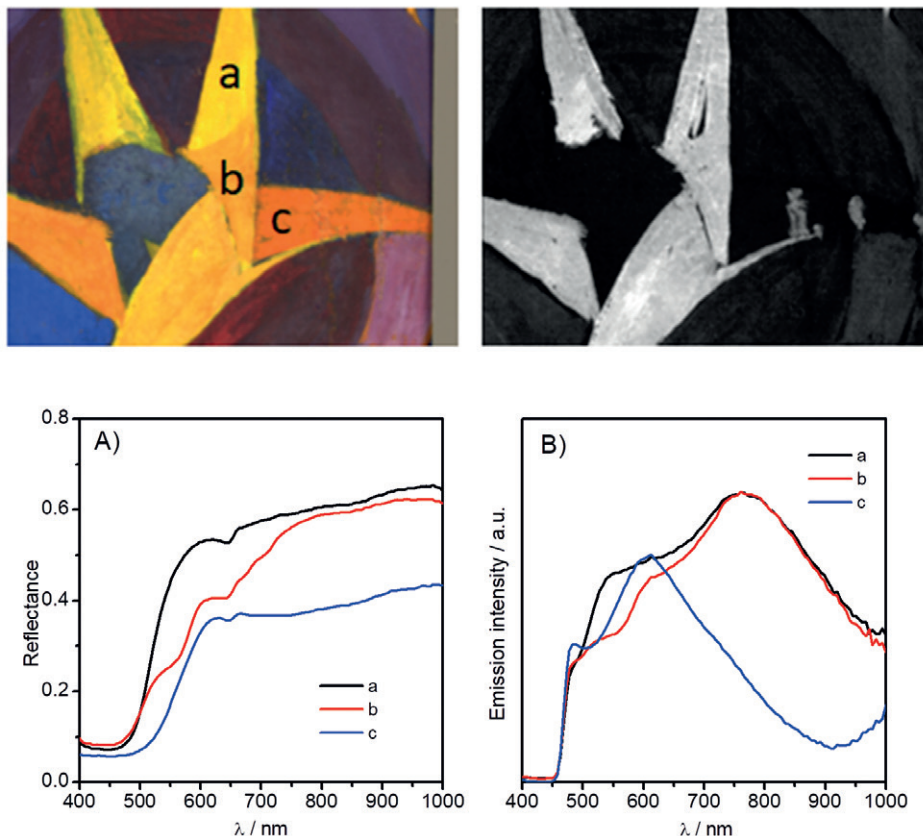


Figure 6 | Upper part, RGB and luminescence images (760 nm spectral band) of a detail of area II in Fig. 5. The analyzed zones are indicated with letters; lower part, reflectance (A) and luminescence (B) spectra obtained from the hyperspectral cubes in the analyzed zones.

Figura 6 | Imágenes de la parte superior, RGB y luminiscencia (banda espectral de 760nm) del detalle del área II en la Figura 5. Las zonas analizadas se indican con letras; parte inferior, reflectancia (A) y espectros de luminiscencia (B) obtenidos de los cubos hiperspectrales en las zonas analizadas.

Similarly, in some yellow-green areas - marked as III and V (Fig. 5) - the hyperspectral imaging luminescence analysis leads to the detection of the same type of yellow cadmium-based pigment (Fig. 7B, lines a and b). According to the reflectance profile the yellow pigment is mixed with viridian (hydrated chromium oxide $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fig. 7A) (Rosi et al., 2016b).

Del mismo modo, en algunas áreas de color verde amarillo, marcadas como III y V (Fig. 5), el análisis de luminiscencia de imágenes hiperspectrales conduce a la detección del mismo tipo de pigmento amarillo a base de cadmio (Fig. 7B, líneas a y b). Según el perfil de reflectancia, el pigmento amarillo se mezcla con viridiano (óxido de cromo hidratado $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fig. 7A) (Rosi et al., 2016b).

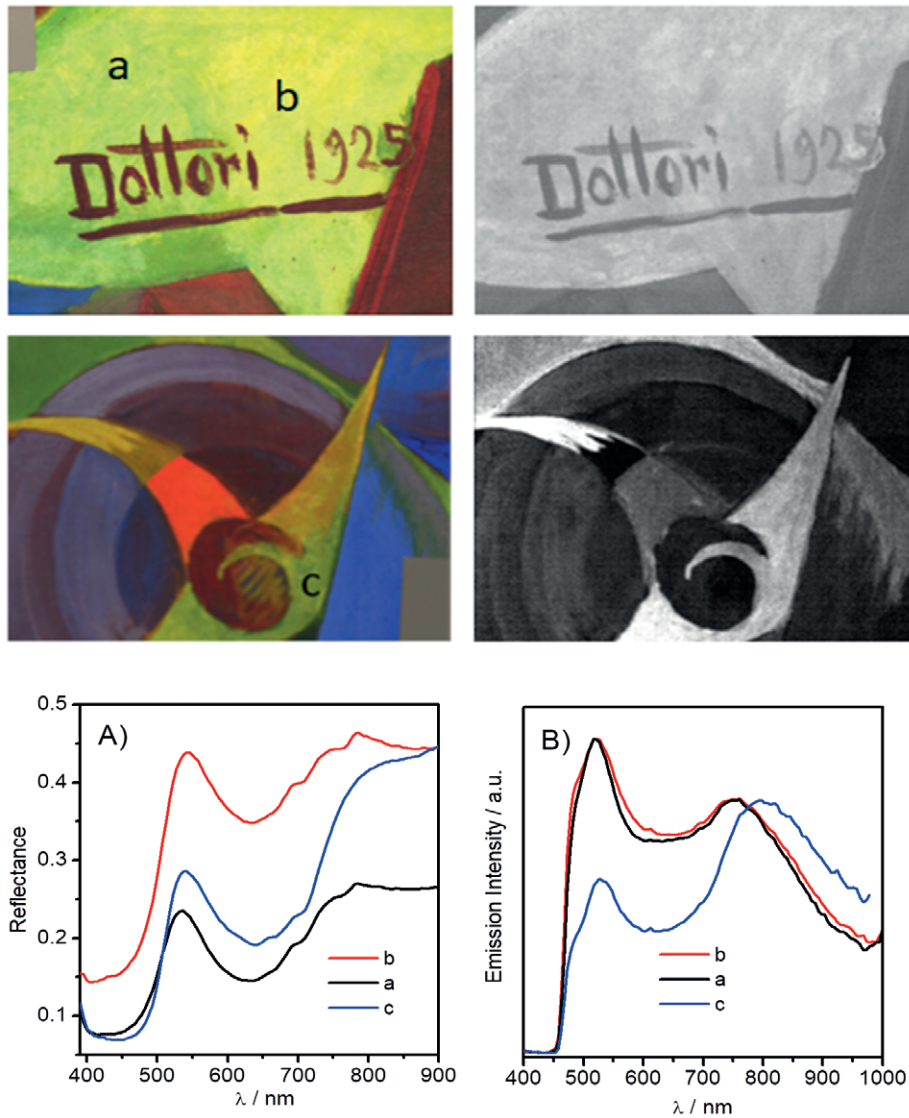


Figure 7 | Upper part, first line, RGB and luminescence images (760 nm spectral band) of area III in Fig. 5; second line, RGB and luminescence images (800 nm spectral band) of area V in Fig. 5. The analyzed zones are indicated with the letters; lower part, reflectance (A) and luminescence (B) spectra obtained from the hyperspectral cubes in the analyzed zones.

Figura 7 | Imágenes de la parte superior, primera línea, RGB y luminiscencia (banda espectral de 760 nm) del área III en la Figura 5; imágenes de segunda línea, RGB y luminiscencia (banda espectral de 800 nm) del área V en la Figura 5. Las zonas analizadas se indican con las letras; parte inferior, reflectancia (A) y espectros de luminiscencia (B) obtenidos de los cubos hiperespectrales en las zonas analizadas.

Another type of cadmium yellow was detected in some yellow-orange zones of area I and in the yellow-green areas IV and V, where it is mixed with vermilion and viridian, respectively. Its luminescence profiles show a DLE band centered around 790-800 nm (Fig. 7B, line c), suggesting the presence of a cadmium-based pigment that may be different from the one detected in previous areas.

In order to verify whether the observed DLE band position, which is red-shifted in comparison to the cadmium-based pigments previously described, is due to a spectral distortion caused by self-absorption phenomena related to the presence of another pigment in mixture (in the example, viridian), a Kubelka-Munk absorption correction (Lagorio, Dicelio, Litter and San Roman, 1998; Verri, Clementi, Comelli, Cather and Piqué 2008; Clementi et al., 2009; Gentili, Clementi and Romani, 2010) was applied to all greenish-yellow areas investigated. Differences in the position of the emission bands did not disappear as result of the correction, suggesting that there is no self-absorption due to the viridian and a different type of cadmium-based pigment is present, characterized by an increased red shift in the near-infrared emission in comparison with the reference yellow Kremer compounds, but very close to the one reported for pure CdS in hexagonal form (Rosi et al., 2016a).

Finally, the strong emission collected in some regions of area IV (indicated by the letter a in Fig. 8, upper part) shows that a $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ red pigment is present. Its luminescence profile (Fig. 8B, line a) is characterized by an emission maximum at 850 nm (positioned at 1.39 eV after the Jacobian transformation). Using the linear correlation relationship, a selenium content of about 35% is determined. The reflectance spectrum displays a sigmoidal curve with an inflection point at 600 nm (Fig. 8A, line a). The band gap energy values also point in the direction of

Se detectó otro tipo de amarillo de cadmio en algunas zonas amarillo-naranja del área I y en las áreas amarillo-verde IV y V, donde se mezcla con bermellón y viridiano, respectivamente. Sus perfiles de luminiscencia muestran una banda DLE centrada en torno a 790-800 nm (Fig. 7B, línea c), lo que sugiere la presencia de un pigmento a base de cadmio que puede ser diferente del detectado en áreas anteriores.

Para verificar si la posición de la banda DLE observada (que se desplaza hacia el rojo en comparación con los pigmentos basados en cadmio descritos anteriormente) se debe a una distorsión espectral causada por fenómenos de auto absorción relacionados con la presencia de otro pigmento en la mezcla (en el ejemplo, viridiano), se aplicó una corrección de absorción de Kubelka-Munk (Lagorio, Dicelio, Litter y San Roman, 1998; Verri, Clementi, Comelli, Cather y Piqué 2008; Clementi et al., 2009; Gentili, Clementi and Romani, 2010) a todas las áreas de color amarillo verdoso investigadas. Las diferencias en la posición de las bandas de emisión no desaparecieron como resultado de la corrección, lo que sugiere que no hay auto-absorción debido al viridiano y que existe un tipo diferente de pigmento a base de cadmio, caracterizado por un mayor desplazamiento hacia el rojo en la emisión de infrarrojos cercanos, en comparación con los compuestos de los amarillos Kremer de referencia, pero muy similar al reportado para CdS puro en forma hexagonal (Rosi et al., 2016a).

Finalmente, la fuerte emisión recogida en algunas regiones del área IV (indicada por la letra a en la parte superior de la Figura 8) muestra la presencia de un pigmento rojo $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$. Su perfil de luminiscencia (Fig. 8B, línea a) se caracteriza por un máximo de emisión a 850 nm (situado a 1.39 eV después de la transformación Jacobiana). Usando la relación lineal correspondiente, se determina un contenido de selenio de aproximadamente el 35%. El espectro de reflectancia muestra una curva sigmoidea con un punto de inflexión a 600 nm (Fig. 8A, línea a). Los valores del intervalo de energías de la

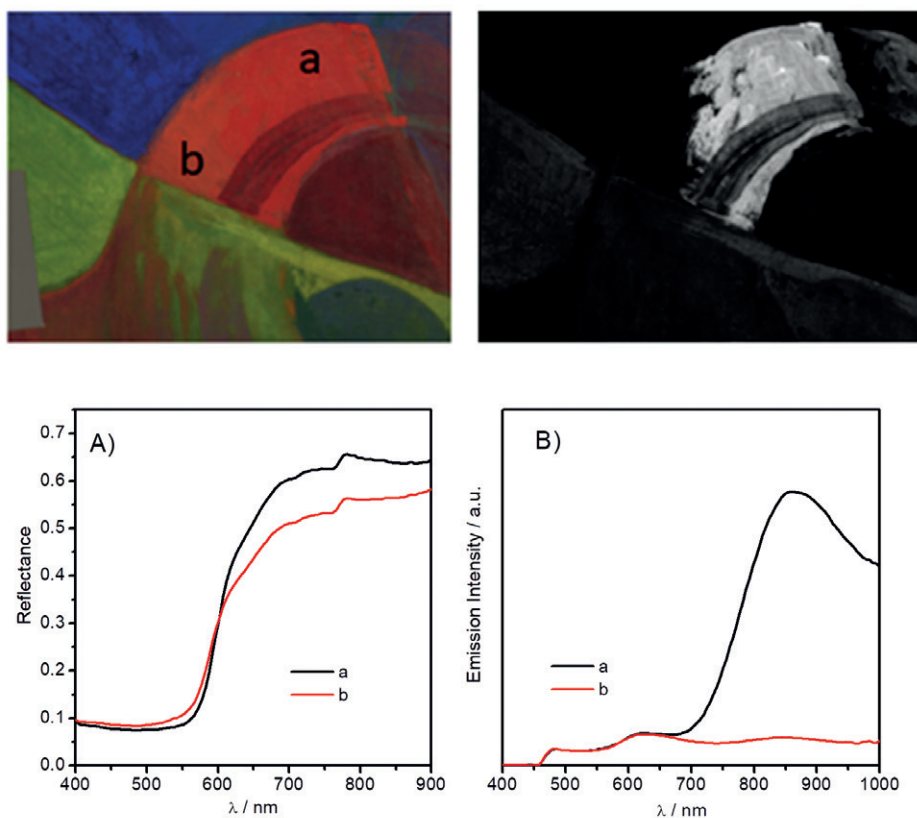


Figure 8 | Upper part, RGB and luminescence images (850 nm spectral band) of area IV in Fig. 5. The analyzed zone is indicated with a letter; lower part, reflectance (A) and luminescence (B) spectra obtained from the hyperspectral cubes in the analyzed zones.

Figura 8 | Imágenes de la parte superior, RGB y luminiscencia (banda espectral de 850nm) del área IV en la Figura 5. La zona analizada se indica con una letra; parte inferior, reflectancia (A) y espectros de luminiscencia (B) obtenidos de los cubos hiperespectrales en las zonas analizadas.

a selenium content of about 35%, which is in good agreement with the results obtained with the luminescence analysis. The reflectance profiles related to zone b (Fig. 8A, line b), are very similar to those of the red area previously discussed. However, the absence of emission in the near infrared (Fig. 8B, line b) excludes the presence of a cadmium-based pigment. This is confirmed with XRF analysis, which reveals the presence of mercury, related to vermilion instead.

banda (band gap) también apuntan en la dirección de un contenido de selenio de alrededor del 35%, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante el análisis de luminiscencia. Los perfiles de reflectancia relacionados con la zona b (Fig. 8A, línea b), son muy similares a los del área roja anteriormente comentada. Sin embargo, la ausencia de emisión en el infrarrojo cercano (Fig. 8B, línea b) excluye la presencia de un pigmento a base de cadmio. Esto se confirma con el análisis XRF, que revela la presencia de mercurio, relacionado con el bermellón.

Conclusions

The results presented above demonstrate the sensitivity of the method and its high selectivity, which allowed for the distinction between three types of cadmium-based pigment within a single work of art. Furthermore, it was shown that luminescence spectroscopy is particularly important for the identification of cadmium-based pigments mixed with other colored materials that affect their reflectance properties in the visible range. This is absolutely relevant in all cases in which painters have mixed several pigments and/or have used overlapping brushstrokes of various colors to obtain the desired shade. The composition of the cadmium-based pigments was determined by analyzing their electronic properties with the proposed methodology.

The combined use of reflectance and luminescence analysis carried out using the hyperspectral imaging instrumentation has not only confirmed that qualitative information can be obtained on the presence of cadmium-based pigments, as reported earlier in the literature, but has also provided extremely specific data concerning their composition, even in mixtures with other compounds. While reflectance analyses in many cases only provides diagnostic information on the pigments/dyes present, and can be used to verify the presence of compounds in mixture, they may not provide conclusive evidence for the identification of pigments. However, coupling such information with the luminescence greatly increases chances for the identification of the materials present. This is the case for pigments based on cadmium which, as all semiconductors, do not have specific reflectance features. As a result, their reflectance spectra can be confused with those of other yellow or red pigments with similar shades. In this case, combined spectral information, namely reflectance and luminescence spectra,

Conclusiones

Los resultados presentados anteriormente demuestran la sensibilidad del método y su alta capacidad selectiva, lo que ha permitido distinguir tres tipos de pigmentos a base de cadmio en una misma obra de arte. Además, se ha demostrado que la espectroscopia de luminiscencia es particularmente importante en la identificación de pigmentos a base de cadmio mezclados con otros materiales coloreados que afectan las propiedades de reflectancia en el rango visible. Esto es absolutamente relevante en todos los casos en los que los pintores han mezclado varios pigmentos y/o han usado pinceladas superpuestas de varios colores para obtener el tono deseado. La composición de los pigmentos a base de cadmio se determinó analizando sus propiedades electrónicas con la metodología propuesta.

El uso combinado del análisis de reflectancia y luminiscencia realizado mediante la instrumentación de imagen hiperespectral, no sólo ha confirmado que se puede obtener información cualitativa sobre la presencia de pigmentos a base de cadmio, como se ha explicado con anterioridad en la literatura especializada, sino que también ha proporcionado datos extremadamente específicos sobre su composición, incluso en mezclas con otros compuestos. Mientras que los análisis de reflectancia en muchos casos sólo proporcionan información de diagnóstico sobre los pigmentos/tintes presentes, y se pueden usar para verificar la presencia de compuestos en una mezcla, es posible que no proporcionen pruebas concluyentes para la identificación de los pigmentos. Sin embargo, combinando esta información con la luminiscencia, las posibilidades de identificación de los materiales presentes aumenta considerablemente. Este es el caso de los pigmentos a base de cadmio que, como todos los semiconductores, no tienen características de reflectancia específicas. Como resultado, sus espectros de reflectancia pueden confundirse con los de otros pigmentos amarillos o rojos con tonos similares. En este caso, la información espectral combinada, es decir, los espectros de reflectancia y luminiscencia,

become conclusive. In addition, they contain parameters suitable for stoichiometry determination, which is an important step forward for non-invasive diagnostics. Yet, the analytical method has some intrinsic limitations, mainly when very low zinc molar fractions have been used in order to obtain pale yellow tones and/or when the cadmium-based pigments are not as structurally homogenous as the commercial compounds used for method validation. In these cases, linear correlations between optical properties and pigment stoichiometry could provide incongruous zinc molar fraction values that are not in agreement with the real content. This problem can be solved by means of a rich reference database on optical properties of pigments, as shown above for the identification of hexagonal CdS. Therefore we conclude that non-invasive investigation conducted with a hyperspectral camera, if supported by in-depth studies on reference samples, provides extremely specific information on the materials present on the works of art. Moreover, it leads to insight into the pictorial technique (for example regarding the use of pigment mixtures used to obtain certain shades) and also into the distribution of the materials on the entire surface of the object examined. Furthermore, knowledge of luminescence properties becomes fundamental from a diagnostic point of view when a luminescent pigment is mixed and/or overlapped with a non-luminescent pigment of the same color, with an equivalent visible reflectance spectrum.

Aknowledgements

This research was financially supported by the European research project IPERION-CH, funded by the European Commission, H2020-INFRAIA-2014-2015 (Grant agreement n. 654028). The authors thanks the Comune di Perugia – Museo civico di Palazzo della Penna for the photo of the artwork *Flora*.

se vuelven concluyentes. Además, contienen parámetros adecuados para la determinación de la estequiometría, lo que supone un importante avance para los diagnósticos no invasivos. Sin embargo, el método analítico tiene algunas limitaciones intrínsecas, principalmente cuando se han usado fracciones molares de zinc muy bajas para obtener tonos amarillo pálido y/o cuando los pigmentos a base de cadmio no son estructuralmente homogéneos como los compuestos comerciales utilizados para la validación del método. En estos casos, las correlaciones lineales entre las propiedades ópticas y la estequiometría del pigmento podrían proporcionar valores incongruentes para las fracciones molares de zinc que no están de acuerdo con el contenido real. Este problema se puede resolver mediante una extensa base de datos de referencia sobre las propiedades ópticas de los pigmentos, como se ha mostrado anteriormente para la identificación de CdS hexagonal. Por lo tanto, se puede concluir que la investigación no invasiva realizada con una cámara hiperespectral proporciona información específica sobre los materiales presentes en las obras de arte siempre que esté respaldada por estudios en profundidad sobre muestras de referencia. Además, permite conocer la técnica pictórica (por ejemplo, con respecto al uso de mezclas de pigmentos para la obtención de determinados tonos) y también la distribución de los materiales sobre toda la superficie del objeto examinado. Además, el conocimiento de las propiedades de luminescencia se vuelve fundamental desde el punto de vista diagnóstico cuando un pigmento luminescente se mezcla y/o se superpone con un pigmento no luminescente del mismo color con un espectro de reflectancia visible equivalente.

Agradecimientos

Esta investigación fue financiada por el proyecto de investigación Europeo IPERION-CH, financiado por la Comisión Europea, H2020-INFRAIA-2014-2015 (acuerdo de subvención n. 654028). Los autores desean expresar su agradecimiento al Comune di Perugia - Museo Civico di Palazzo della Penna por la foto de la obra de arte *Flora*.

References | Bibliografía

- Babentsov, V., Riegler, J., Schneider, J., Ehlert, O., Nann, T., and Fiederle, M. (2005). Deep level defect luminescence in cadmium selenide nano-crystals films. *Journal of Crystal Growth*, 280(3-4), pp. 502-508. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.03.086>
- Brunetti, B.G., Miliani, C., Rosi, F., Doherty, B., Monico, L., Romani, A., and Sgamellotti, A. (2016). Non-invasive investigations of paintings by portable instrumentation: The MOLAB experience. *Journal of Topics in Current Chemistry*, 374(1), pp. 10. <https://doi.org/10.1007/s41061-015-0008-9>
- Cizeron, J., and Pileni, M.P. (1997). Solid Solution of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ Nanosized Particles: Photophysical Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(44), pp. 8887-8891. <https://doi.org/10.1021/jp9713571>
- Clementi, C., Miliani, C., Verri, G., Sotiropoulou, S., Romani, A., Brunetti, B.G. and Sgamellotti, A. (2009). Application of Kubelka-Munk Correction for Self-Absorption of Fluorescence Emission in Carmine Lake Paint Layers. *Journal of Applied Spectroscopy*, 63(12), pp. 1323-1330. <https://doi.org/10.1366/000370209790109058>
- Cucci, C., Delaney, J. K., and Picollo, M. (2016). Reflectance Hyperspectral Imaging for Investigation of Works of Art: Old Master Paintings and Illuminated Manuscripts. *Journal of Acc. Chem. Res.*, 49(10), pp. 2070-2079. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00048>
- Daveri, A., Vagnini, M., Nucera, F., Azzarelli, M., Romani, A., and Clementi, C. (2016). Visible-induced luminescence imaging: A user-friendly method based on a system of interchangeable and tunable LED light sources. *Microchemical Journal*, 125, pp. 130-141. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.019>
- Delaney, J. K., Zeibel, J.G., Thoury, M., Littleton, R., Palmer, M., Morales, K.M., De La Rie, E.R., and Hoenigswald, A. (2010) Visible and Infrared Imaging Spectroscopy of Picasso's Harlequin Musician: Mapping and Identification of Artist Materials in Situ. *Journal of Applied Spectroscopy*, 64(6), pp. 584-594. <https://doi.org/10.1366/000370210791414443>
- Gentili, P.L., Clementi, C., and Romani, A. (2010). Ultraviolet-Visible Absorption and Luminescence Properties of Quinacridone-Barium Sulfate Solid Mixtures. *Journal of Applied Spectroscopy*, 64(8), pp. 923-929. <https://doi.org/10.1366/000370210792080993>
- Grazia, C. (2015) *Through the shades of time, from pre-columbian to contemporary art: application of UV-Vis-NIR reflectance and fluorescence spectroscopy to understand painting materials*. (PhD Thesis). University of Perugia, Italy.
- Lagorio, M.G., Dicelio, L.E., Litter, M.I. and San Roman, E. (1998). Modeling of Fluorescence Quantum Yields Of Supported Dyes. *Journal of Chem. Soc, Faraday Trans*, 94(3), pp. 419-425. <https://doi.org/10.1039/a706113g>
- Miliani, C., Rosi, F., Brunetti, B.G., and Sgamellotti, A. (2010). In Situ Noninvasive Study of Artworks: The MOLAB Multitechnique Approach. *Journal of Acc. Chem. Res.*, 43(6), pp 728-738. <https://doi.org/10.1021/ar100010t>
- Mooney, J., and Kambhampati, P. (2013) Get the basics right: Jacobian conversion of wavelength and energy scales for quantitative analysis of emission spectra. *Journal of Phys. Chem. Lett.*, 4(19), pp. 3316-3318. <https://doi.org/10.1021/jz401508t>
- Parker, C.A., and Rees, W.T. (1960) Correction of fluorescence spectra and measurement of fluorescence quantum efficiency. *Analyst*, 85, 587-600. <https://doi.org/10.1039/an9608500587>
- Romani, A., Clementi, C., Miliani, C., and Favaro, G. (2010) Fluorescence Spectroscopy: a powerful technique for the non-invasive characterization of artworks. *Journal of Acc. Chem. Res.*, 43(6), 837-846. <https://doi.org/10.1021/ar900291y>
- Rosi, F., Patti, M., Cartechini, L., Gabrieli, F., Monaco, L., Romani, A., Anselmi, C., Daveri, A., Sgamellotti, A., and Miliani, C. (2014). Designs and Colors. Gerardo Dottori Through Non-Invasive Investigations. In M. Duranti. (Ed.), *Dottori Gerardo the futurist view*, pp. 33-45. Milano, Italy: Fabrizio Fabbri Editore.
- Rosi, F., Grazia, C., Gabrieli, F., Romani, A., Paolantoni, M., Vivani, R., Brunetti, B.G., Colomban, Ph., and Miliani, C. (2015). UV-Vis-NIR and microRaman spectroscopies for investigating the composition of ternary $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ solid solutions employed as artists' pigments. *Microchemical Journal*, 125(3), pp. 279-289. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.008>

- Rosi, F., Grazia, C., Gabrieli, F., Romani, A., Paolantoni, M., Vivani, R., Brunetti, B.G., Colomban, Ph., and Miliani, C. (2016a). UV-Vis-NIR and micro Raman spectroscopies for the non destructive identification of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ solid solutions in cadmium yellow pigments. *Microchemical Journal*, 124(1), pp. 856-867. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.07.025>
- Rosi, F., Grazia, C., Fontana, R., Gabrieli, F., Pensabene Buemi, L., Pampaloni, E., Romani, A., Stringari, C., and Miliani, C. (2016b). Disclosing Jackson Pollock's palette in *Alchemy* (1947) by non-invasive spectroscopies. *Journal of Heritage Science*, 4, 18. <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0089-y>
- Thoury, M., Delaney, J.K., De La Rie, E. R., Palmer, M., Morales, K., and Krueger, J. (2011). Near-Infrared Luminescence of Cadmium Pigments: In Situ Identification and Mapping in Paintings. *Journal of Applied Spectroscopy*, 65(8), pp. 939-951. <https://doi.org/10.1366/11-06230>
- Verri, G., Clementi, C., Comelli, D., Cather, S., and Piqué, F. (2008). Correction of Ultraviolet-Induced Fluorescence Spectra for the Examination of Polychromy. *Journal of Applied Spectroscopy*, 62(12), pp. 1295-1302. <https://doi.org/10.1366/000370208786822296>

EXPLORING THE ULTRAVIOLET INDUCED INFRARED LUMINESCENCE OF TITANIUM WHITE PIGMENTS

EXPLORANDO LA LUMINISCENCIA INFRARROJA INDUCIDA POR ULTRAVIOLETA DE PIGMENTOS BLANCOS DE TITANIO

Annette T. Keller^a, Roland Lenz^b, Alessia Artesani^c, Sara Mosca^c, Daniela Comelli^c, Austin Nevin^d

^a artIMAGING, Germany.

^b Staatliche Akademie der Bildenden Künste, Germany.

^c Dipartimento di Fisica, Politecnico di Milano, Italy.

^d Istituto di Fotonica e Nanotecnologie, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Italy.

info@artimaging.de

Abstract: Rutile and anatase titanium white pigments have been studied using a combination of in-situ imaging and advanced spectroscopic analysis, as time-resolved luminescence and Raman spectroscopy, to distinguish between polymorphs. This work reviews advances in non-invasive multiband imaging for the analysis of pigments and paintings, and gives with a critical review of nomenclature. New, specifically designed targets and references for the study of infrared luminescence have been developed and are recognized as crucial for the calibration of images. Data acquired from pigments and wall paintings demonstrate clear spectral differences in the behavior of rutile and anatase titanium white, which are also detected in calibrated infrared luminescence images of different paints. Suggestions for future developments and applications are given.

Keywords: infrared luminescence; rutile; anatase; titanium white; multiband imaging

Resumen: En este capítulo se presenta el estudio realizado en pigmentos blancos de titanio rutilo y anatasa, utilizando una combinación de imágenes *in situ* y análisis espectroscópico avanzado como son la luminiscencia de resolución temporal y la espectroscopía Raman para distinguir entre polimorfos. Este trabajo hace una revisión de los avances en imágenes multibanda no invasiva para el análisis de pigmentos y pinturas y ofrece una revisión crítica de la nomenclatura. En él se presentan nuevos objetivos y referencias diseñadas específicamente para el estudio de la luminiscencia infrarroja y considerados cruciales para la calibración de imágenes. Los datos adquiridos a partir de pigmentos y pinturas murales muestran claras diferencias espectrales en el comportamiento del blanco de titanio rutilo y anatasa, que también se aprecia en las imágenes de luminiscencia infrarroja calibradas a partir de diferentes pinturas. En el capítulo también se muestran nuevos desarrollos y aplicaciones futuras.

Palabras clave: luminiscencia infrarroja; rutilo; anatasa; blanco de titanio; imágenes multibanda.

Introduction

There is a long tradition of the examination of luminescence from works of art using ultraviolet (UV) excitation. Further, there is a growing international interest in multimodal imaging, big data analysis and their applications to paintings, with the recognized need for studies of modern painting materials. Recently, the detection of visible (VIS) induced infrared (IR) luminescence has been incorporated into multiband imaging (Dyer, Verri, and Cupitt, 2013). Indeed, different excitation sources are now available (for example with LED lighting and more accessible detectors), improving the analytical power of multiband photography and imaging (Dyer and Sotiropoulou, 2017).

The use of UV lamps (with an emission peak at 365 nm) and the detection of emissions in the visible and IR range is well known and has many applications in material science, more recently also in conservation science applications, which include the study of Egyptian Blue and Cadmium-based pigments (Bridgman and Gibson, 1963; Thoury et al., 2011; Verri, 2009). The application of *in situ* multiband imaging is the focus of this paper and is particularly useful for some artists' materials. Indeed, meaningful data can be acquired from numerous objects by supplementing the standard set of multiband imaging –obtained using VIS, UV and IR sources either by capturing reflected radiation or luminescence– with images of infrared luminescence excited by UV radiation.

In this work, the procedures and methods adopted for the acquisition of multiband imaging are reviewed and the importance of suitable targets is stressed. A suggestion is made for naming the respective sets, in order to clarify both excitation and acquisition parameters. The utility of IR luminescence induced by UV radiation is demonstrated with a case

Introducción

Existe una larga tradición en el examen de la luminiscencia de las obras de arte mediante la excitación ultravioleta (UV). Además, existe un creciente interés internacional en la creación de imágenes multimodales, el análisis de grandes cantidades de datos (big data) y su aplicación en la pintura, siendo evidente la necesidad de estudiar los materiales de la pintura moderna. Recientemente, la detección de luminiscencia de infrarrojos (IR) visible (VIS) se ha incorporado a las imágenes multibanda (Dyer, Verri y Cupitt, 2013). De hecho, en la actualidad hay disponibles diferentes fuentes de excitación (por ejemplo, con iluminación LED y detectores más accesibles), lo que mejora el poder analítico de la fotografía y de las imágenes multibanda (Dyer y Sotiropoulou, 2017).

El uso de lámparas UV (con un pico de emisión a 365 nm) y la detección de emisiones en el rango visible e IR es bien conocido y tiene muchas aplicaciones en la ciencia de los materiales, y más recientemente también en aplicaciones de ciencias de la conservación, entre las que se encuentra el estudio de los pigmentos azul de Egipto y los pigmentos a base de cadmio (Bridgman y Gibson, 1963; Thoury et al., 2011; Verri, 2009). La aplicación de imágenes multibanda *in situ* es el tema central de este texto y es particularmente útil para el estudio de los materiales de algunos artistas. De hecho, se pueden adquirir datos significativos de numerosos objetos complementando el conjunto estándar de imágenes multibanda, –que se obtiene mediante el uso de fuentes VIS, UV e IR, bien mediante la captura de la radiación reflejada o la luminiscencia–, con imágenes de luminiscencia infrarroja excitadas por radiación UV.

En este trabajo, se revisan los procedimientos y métodos empleados en la adquisición de imágenes multibanda, con especial énfasis en la importancia de usar los objetivos adecuados. Se sugiere igualmente cómo nombrar dichas combinaciones, con el fin de aclarar los parámetros de excitación y adquisición. La utilidad de

study of wall paintings from Blaubeuren (Germany), and data is supplemented by tests on pure titanium dioxide (TiO₂) pigments, rutile and anatase, and paints made with both forms. Complementary data from Time-Resolved Photoluminescence spectroscopy aids the interpretation of luminescence in titanium whites and the distinction between the luminescence spectra of anatase and rutile, which have not been considered in past studies using multiband imaging. Results are discussed with reference to recent work, demonstrating the relevance and practical use of multiband imaging in the field of art and cultural heritage research.

Multiband imaging

The term *multiband imaging* is used as a specific application of technical digital imaging, which follows from standards described in 2013 in the *Charisma* publication by Dyer and coauthors (Dyer, Verri, and Cupitt, 2013); the distinction is made here between multiband imaging and multispectral imaging, which instead makes use of multiple narrow band filters to generate spectral images.

Analog technical photography began in the 1970s. Film material enabled the analogue recording of UV, Visible and later IR images and IR false color photography. The digital recording of images started in the 1990s and made multiband imaging more precise, because all parameters could be controlled and were rapidly optimized. Thanks to the improved sensitivity of the latest generation of complementary metal-oxide semiconductor (CMOS) sensors and the availability of LED light sources, it is now possible to record digital images with improved quality in terms of spatial resolution with digital images up to 151 Megapixel (MP), improved signal-to-noise ratio and spectral resolution, as shown in Figure 1. Various milestones are noteworthy in the development

la luminiscencia IR inducida por la radiación UV se explica a partir de un caso de estudio de pinturas murales de Blaubeuren (Alemania), y los datos se complementan con pruebas de pigmentos de dióxido de titanio puro (TiO₂), rutilo y anatasa, y pinturas realizadas con ambas formas. Los datos proporcionados por la espectroscopía de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo ayudan a interpretar la luminiscencia en los blancos de titanio y a distinguir entre los espectros de luminiscencia de anatasa y rutilo, no considerados en estudios anteriores con imágenes multibanda. Los resultados incluyen referencias a trabajos recientes, que demuestran la relevancia y la utilidad de las imágenes multibanda en el campo del arte y la investigación del patrimonio cultural.

Imágenes multibanda

El término *imágenes multibanda* se utiliza como una aplicación específica de imágenes digitales técnicas, que se desprende de los estándares descritos en 2013 en la publicación *Charisma* de Dyer y coautores (Dyer, Verri y Cupitt, 2013); la distinción se hace aquí entre imágenes multibanda e imágenes multiespectrales, que en cambio hace uso de múltiples filtros de banda estrecha para generar imágenes espectrales.

La fotografía técnica analógica comenzó en los años setenta (del s. XX). El material de la película permitió la grabación analógica de imágenes de UV, Visible y más tarde IR y fotografía IR de color falso. La grabación digital de imágenes comenzó en la década de los noventa e hizo que las imágenes multibanda fueran más precisas, porque todos los parámetros podían controlarse y se optimizaron rápidamente. Gracias a la sensibilidad mejorada de la última generación de sensores semiconductores de óxido de metal (CMOS) y a la disponibilidad de fuentes de luz LED, es posible grabar imágenes digitales con calidad mejorada en términos de resolución espacial con imágenes digitales de hasta 151 megapíxeles (MP), con una mejorada relación señal / ruido y resolución espectral, como se muestra en la

and application of multiband imaging for scientific technical photography of art and cultural heritage: In 2005 a UV false-color method was developed (Aldrovandi, Buzzegoli, Keller and Kunzelman, 2005), followed in 2007 by the reported detection of Egyptian blue by visible-induced infrared luminescence (Verri, 2009). The widely used document *Multispectral Imaging in Reflectance and Photo-induced Luminescence modes: A User Manual* was published in 2013 (Dyer et al., 2013) and was followed by a report in 2015 by the Getty Conservation Institute's Organic Material in Wall Painting Project (Pique and Verri, 2015), and in 2017 by research on VIS luminescence (Dyer and Sotiropoulou, 2017). The combinations of illumination sources, detector, filters and targets used in the different imaging methods are shown in Table 1.

Naming conventions. The naming and the description of image information becomes more complex when the methods used to generate images expand. In order to assign clear names to images

Figura 1. En el desarrollo y la aplicación de imágenes multi-banda para fotografía científico-técnica del arte y el patrimonio cultural pueden destacarse varios logros: en 2005 se desarrolló el método de UV de falso color (Aldrovandi, Buzzegoli, Keller y Kunzelman, 2005), seguido en 2007 por la citada detección de azul egipcio por luminiscencia de infrarrojos inducida visible (Verri, 2009). El documento ampliamente utilizado *Imágenes Multiespectrales en Modo de Luminiscencia de Reflectancia y Fotoinducida: Manual de Usuario* se publicó en 2013 (Dyer et al., 2013) seguido de un informe en 2015 del Proyecto de Materiales Orgánicos en Pintura Mural del Getty Conservation Institute (Pique y Verri, 2015), y por una investigación sobre luminiscencia VIS en 2017 (Dyer y Sotiropoulou, 2017). La Tabla 1 muestra las combinaciones de fuentes de iluminación, detectores, filtros y objetivos empleados en los diferentes métodos de imagen.

Convenciones de nomenclatura. La denominación y la descripción de la información de la imagen se vuelve más compleja cuando se amplían los métodos utilizados para generar imágenes. Con el fin de designar de forma

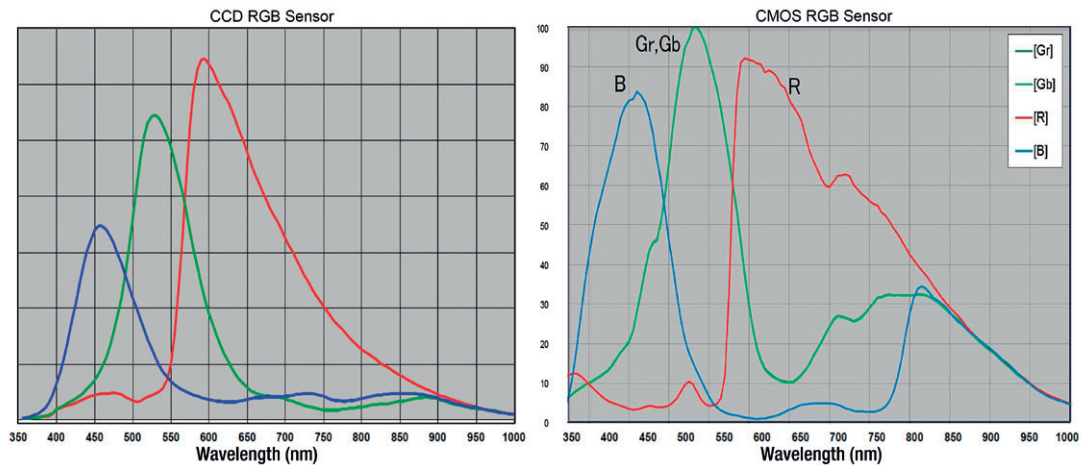


Figure 1 | Relative sensitivity and spectral resolution of CCD sensor (left panel) and CMOS sensor (right panel). Source: A. Keller.

Figura 1 | Sensibilidad relativa y resolución espectral del sensor CCD (panel izquierdo) y el sensor CMOS (panel derecho). Fuente: A. Keller.

based on reflection and luminescence and to specify the light source in the designation of the image information, the following definition sequence is proposed:

Recording spectral range - Type of signal recorded - Spectral range of the light source - Wavelength of excitation.

This results in an abbreviation, for example, for a recording of luminescence in the visible spectrum and the excitation using UV radiation with maximum at 365 nm: VIS-L_{UV-365}.

This naming convention is likewise important for LED light sources, which, due to their narrow-band emission, offer new excitation modalities for materials and thus expand the number of images that can be generated (see Tables 2 and 3).

A note on reflection and luminescence. Optical properties of pigments that are relevant for multi-band imaging include specular and diffuse reflection, transmission, absorption and luminescence. Pigments that appear similar in the visible part of the electromagnetic spectrum may have different reflection spectra in the UV and IR range, which can be imaged by CMOS detectors. For example, while a number of white pigments appear to be very similar in the visible range, they can be differentiated based on the radiation that is diffusely reflected in the UV due to their absorptions below 400 nm. For example, around 365 nm modern white pigments such as zinc white and titanium whites (rutile and anatase) show a lower UV reflection than lead white (Fig. 2). For the recording of IR-L_{UV-365} images of this phenomenon, a UV LED light source with a reported emission at 365 nm was used. Filters were placed in front of the LED light sources in order to allow longer exposure times; in the specific case of UV LED lamps

precisa las imágenes basadas en reflexión y en luminiscencia y poder especificar la fuente de luz en la información de la imagen, se propone la siguiente secuencia para su definición:

Rango espectral de grabación - Tipo de señal grabada - Rango espectral de la fuente de luz - Longitud de onda de excitación.

Esto da como resultado una abreviatura, por ejemplo, para un registro de luminiscencia en el espectro visible y la excitación utilizando radiación UV con un máximo a 365 nm: VIS-L_{UV-365}.

Esta convención en la nomenclatura es igualmente importante para las fuentes de luz LED, que, debido a su emisión de banda estrecha, ofrecen nuevas modalidades de excitación para los materiales ampliando por tanto la cantidad de imágenes que se pueden generar (Tablas 2 y 3).

Acerca de la reflexión y la luminiscencia. Las propiedades ópticas de los pigmentos que son relevantes para la obtención de imágenes multibanda incluyen la reflexión especular y difusa, transmisión, absorción y luminiscencia. Los pigmentos que aparecen de manera similar en la parte visible del espectro electromagnético pueden tener diferentes espectros de reflexión en el rango de UV e IR, que pueden ser captados por los detectores CMOS. Por ejemplo, aunque varios pigmentos blancos pueden parecer muy similares en el rango visible, pueden diferenciarse en función de la radiación que se refleja de manera difusa en el UV debido a sus absorciones por debajo de los 400 nm. Por ejemplo, alrededor de 365 nm, los pigmentos blancos modernos, como el blanco de zinc y el blanco de titanio (rutilo y anatasa) muestran una menor reflexión UV que el blanco de plomo (Fig. 2). Para la grabación de imágenes IR-L_{UV-365} de este fenómeno, se usó una fuente de luz UV LED con una emisión a 365 nm. Los filtros se colocaron delante de las fuentes de luz LED para permitir tiempos de exposición más largos; en el caso específico

Table 1 | Parameter multiband imaging (radiation sources, filters, sensor, and targets).

Imaging methods <i>Métodos de imagen</i>	Radiation sources <i>Fuentes de radiación</i>	Filters (Radiation source) <i>Filtros (Fuentes de radiac.)</i>	Sensor RGB <i>Sensor RGB</i>	Filters (Camera) <i>Filtros (Cámara)</i>	Target <i>Guía</i>
Reflected methods / <i>Métodos reflejados</i>					
Visible-reflected images <i>Imágenes reflejadas-visible</i>	Tungsten, LED, Flash			BG38	x-Rite ColorChecker, PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget
Infrared-reflected images <i>Imágenes reflejadas-infrarrojo</i>	Tungsten, LED, Flash		modified CMOS	RG830	PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget
UV-reflected images <i>Imágenes reflejadas-UV</i>	UV LEDs	UG11,MUG2	modified CMOS	UG1, BG38	PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget
Ranking light <i>Luz rasante</i>	Tungsten, LED, Flash			BG38	x-Rite ColorChecker, PTFE grayscale, Spydercube
Luminescence methods / <i>Métodos luminiscentes</i>					
Vis-induced IR luminescence <i>Luminiscencia Vis-IR inducido</i>	LEDs	BG38	modified CMOS	RG830 / RG1000	PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget
UV-induced IR luminescence <i>Luminiscencia UV-IR inducido</i>	LEDs	UG11, MUG2	modified CMOS	RG830 / RG1000	PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget
UV-induced Vis luminescence <i>Luminiscencia UV-Vis inducido</i>	LEDs	UG11, MUG2		UV-/IR-Cut Baader BG38	PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget
Vis-induced Vis luminescence <i>Luminiscencia Vis-Vis inducido</i>	LEDs				PTFE grayscale, Spydercube, Pigmenttarget

Tabla 1 | Parámetros de imágenes de multibanda (fuentes de radiación, filtros, sensores y objetivos).

with a maximum at 365 nm, a detectable emission above 400 nm was noted (Fig. 3a), which needed to be filtered out to allow UV induced luminescence capture, while for VIS LED light sources an emission above 700 nm (Fig. 3b) was detected and filtered out for IR emission capture. During the detection of IR emission, a suitable filter which transmits only infrared radiation was placed in front of the camera lens.

de las lámparas UV LED con un máximo de 365 nm, se observó una emisión detectable por encima de 400 nm (Fig. 3a), que debía filtrarse para permitir la captura de luminescencia inducida por UV, mientras que para las fuentes de luz VIS LED se detectó una emisión por encima de 700 nm (Fig. 3b) y se filtró para la captura de emisiones IR. Durante la detección de la emisión IR, se colocó un filtro adecuado que solo transmite radiación infrarroja delante de la lente de la cámara.

Image Calibration and Targets

Knowledge of the reflection and transmission behavior of filters and lenses, of the spectral

Calibración de imágenes y objetivos

El conocimiento del comportamiento de reflexión y transmisión de los filtros y lentes, de la sensibilidad

Table 2 | Naming components: detection spectral range, image type, induction of light source, emission spectral range of light source.

Tabla 2 | Componentes de la nomenclatura: rango espectral de detección, tipo de imagen, inducción de la fuente de luz, rango espectral de emisión de la fuente de luz.

Naming/Nomenclatura	Known as Conocido como	Detection spectral range Detecc. del rango espectral	Reflectance or Luminescence Reflectancia o Luminiscencia	Lightsources induction Inducción de fuentes de luz	Emission spectral range of the light source Rango de emisión espectral de la fuente de luz	Complete naming Nombre completo
Reflected methods / Métodos reflejados						
Vis-reflected images Imágenes reflejadas Vis	VIS	VIS	R	VIS	380 nm - 750 nm	VIS-R_VIS
IR-reflected images Imágenes reflejadas IR	IR, IRR	IR	R	IR	750nm - 1200nm, LED 860nm, LED 960nm	IR-R_IR
UV-reflected images Imágenes UV reflejadas	UVR	UV	R	UV	365 nm	UV-R_UV-365
Ranking light Luz rasante	RL	VISR	R	VIS	380 nm - 750 nm	VISR-R_VIS
Luminescence methods / Métodos luminiscentes						
Vis-induced IR luminescence Luminiscencia Vis-IR inducido	IRF, VIL	IR	L	VIS	380 nm - 750 nm	IR-L_VIS
UV-induced IR luminescence Luminiscencia UV-IR inducido		IR	L	UV	365nm	IR-L_UV-365
UV-induced Vis luminescence Luminiscencia UV-Vis inducido	UV FI., UVF, UVL	VIS	L	UV	365nm	VIS-L_UV-365
Vis-induced Vis luminescence Luminiscencia Vis-Vis inducido	VIVL	VIS	L	VIS	LED wavelenghts 430 nm, 585 nm, ...	VIS-L_VIS-430
False color images / Imágenes de falso color						
IR False color/Falso color IR	IRFC, IRRFC					IRFC
UV False color/Falso color UV	UVFC, UVRFC					UVFC

Table 3 | Naming includes emission spectral range and recorded spectral range.

Tabla 3 | La nomenclatura incluye el rango espectral de emisión y un rango espectral registrado.

Spectrum/Espectro	UV		VIS		IR		Naming / Nomenclatura
Reflectance / Reflectancia							
	UV ->	UV-R					UV-R_UV-365
			VIS ->	VIS-R			VIS-R_VIS
					IR ->	IR-R	IR-R_IR
Luminescence / Luminiscencia							
			VIS ->		IR		IR-L_VIS
	UV ->				IR		IR-L_UV-365
	UV ->		VIS				VIS-L_UV-365
			VIS ->	VIS-R			VIS-L_VIS-430

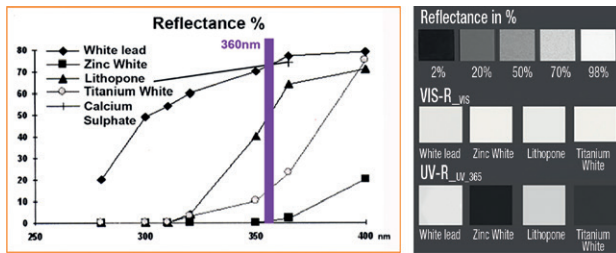


Figure 2 | (Left panel) Reflection spectra of white pigments between approx. 280 nm and 400 nm. Marked area 360 nm. Source: OPD Restauro 2005. (Right panel) multiband imaging VIS-R and UV-R of white pigments. Source: A. Keller.

Figura 2 | (Panel izquierdo) Espectros de reflexión de pigmentos blancos entre aprox. 280 nm y 400 nm. Área marcada 360 nm. Fuente: OPD Restauro 2005. (Panel derecho) Imágenes de banda múltiple VIS-R y UV-R de pigmentos blancos. Fuente: A. Keller.

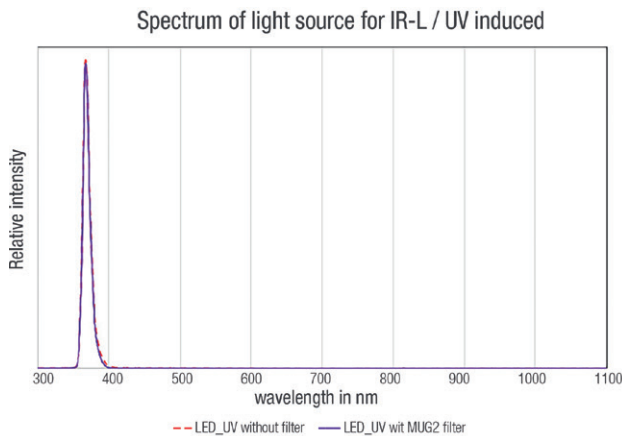


Figure 3 | Spectra of the light sources used for the IR-L recordings with and without filters, to optimize the recordings: a) spectrum of light source for IR-L/UV induced; b) spectrum of light source for IR-L/VIS induced. Source: R. Lenz.

sensitivity of the camera sensor and of the emission spectrum of the illumination source plays a central role in multiband imaging in this study of white pigments. Standardized processing needs to be performed for image verification and reproducibility, using suitable reflectance and luminescence targets.

The complete set for image capture is summarized in Table 1 and follows testing of equipment and environmental controls during recording experiments.

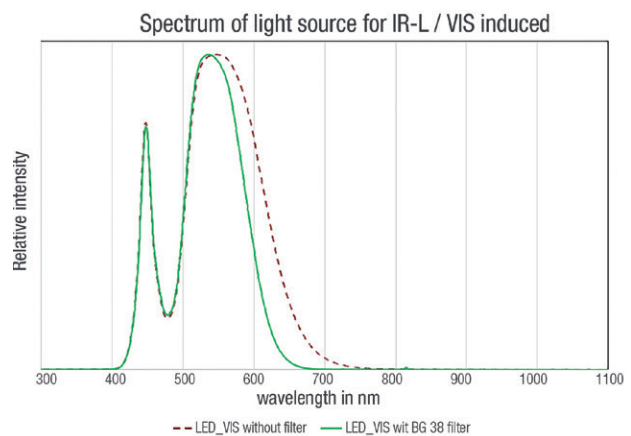


Figure 3 | Espectros de las fuentes de luz utilizadas para las grabaciones de IR-L con y sin filtros, para optimizar las grabaciones: a) espectro de fuente de luz para IR-L / UV inducido; b) Espectro de fuente de luz para IR-L / VIS inducido. Fuente: R. Lenz.

espectral del sensor de la cámara y del espectro de emisión de la fuente de iluminación desempeña un papel fundamental en las imágenes multibanda en este estudio de pigmentos blancos. Para una adecuada verificación y reproducibilidad de la imagen es necesario realizar el procesado estandarizado utilizando objetivos de reflectancia y luminiscencia adecuados.

El conjunto completo para la captura de imágenes se resume en la Tabla 1 y sigue las pruebas de los equipos y los controles ambientales durante los experimentos de registro.

Targets. For the control and calibration of images, a corresponding calibration with targets is required.

In principle, such targets should be able to fulfill three different tasks:

- To verify and optimize the performance of equipment (camera, light sources, filters), which is especially critical for luminescence
- The calibration of images (to ensure reproducibility)
- A comparison with reference materials like pigments and binders

Targets are useful to probe diffuse and specular reflection, absorption, luminescence and transmission. In the following, the materials used by the authors and the developed combinations are presented and related to capturing procedures:

Diffuse reflection is studied with optical polytetrafluoroethylene (PTFE)-based standards. These targets, made of PTFE optical granules, are available with different reflectivity (2% - 99% reflection in the 200 nm - 2500 nm range) thanks to the addition of different concentrations of carbon. Their reflection follows Lambert's law and they can therefore be detected at different angles of incidence of light. It is possible to estimate the reflectance values of the VIS- R_{VIS} , IR- R_{IR} , UV- R_{UV-365} images/data and the digitally generated ultraviolet false color (UVFC) and infrared false color (IRFC) images.

The 100% reflection target consists of a polished specular sphere that covers the full range of camera sensitivity (320 nm - 1150 nm). In all reflectance recordings, the position of the lamps but also of unwanted stray light can be documented.

Objetivos. Para el control y calibración de imágenes, es necesaria la correspondiente calibración con objetivos.

En principio, dichos objetivos deberían poder cumplir tres tareas diferentes:

- Verificar y optimizar el rendimiento del equipo (cámara, fuentes de luz, filtros), que es especialmente crítico para la luminiscencia.
- Calibrar las imágenes (para garantizar reproducibilidad).
- Permitir la comparación con materiales de referencia tales como pigmentos y aglutinantes.

Los objetivos son útiles para investigar la reflexión difusa y especular, la absorción, la luminiscencia y la transmisión. A continuación, se presentan los materiales utilizados por los autores y las combinaciones desarrolladas y se relacionan con los procedimientos de captura:

La reflexión difusa se estudia con estándares basados en politetrafluoroetileno óptico (PTFE, de sus siglas en inglés). Estos objetivos, hechos de gránulos ópticos de PTFE, están disponibles con diferente reflectividad (2% - 99% de reflexión en el rango de 200 nm - 2500 nm) gracias a la adición de diferentes concentraciones de carbono. Su reflexión sigue la ley de Lambert y, por lo tanto, pueden detectarse en diferentes ángulos de incidencia de la luz. Es posible estimar los valores de reflectancia de las imágenes / datos de VIS- R_{VIS} , IR- R_{IR} , UV- R_{UV-365} y las imágenes de color falso ultravioleta (UVFC) generadas digitalmente y de color falso infrarrojo (IRFC).

El objetivo de reflexión del 100% consiste en una esfera especular pulida que cubre todo el rango de sensibilidad de la cámara (320 nm - 1150 nm). En todas las grabaciones de reflectancia, se puede documentar la posición de las lámparas, pero también de la luz parásita no deseada.

For the almost 100% absorption, a light trap is used. Care should be taken to ensure that the absorption extends over the entire spectrum of the sensitivity of the camera. For measurements approximating 100% absorption, PTFE with 2% reflection is not suitable. For the evaluation of diffuse reflection, 100% reflection and 100% absorption, the authors prefer to use single targets (Fig. 4) which can be placed in the image as needed. Datacolor's commercially available SpyderCube (<http://www.datacolor.com>) performs similar tasks, but does not include well-defined optical PTFE or the small reflection sphere.

The calibration of UV and IR luminescence images on a purely physical basis is still a challenge. In order to use targets for the color calibration of the image, exact knowledge is necessary of the spectral transmission of the blocking filters in front of the camera and of the spectral radiation of the lamp. No excitation radiation reflected, for example, on non-luminescent surfaces, should pass through the camera-side filter. Only the transformed radiation (luminescence) may pass through the filter. This can be checked using the 100% reflective sphere. No reflections of the excitation radiation source on the sphere should be visible in the image.

After optimization of the individual device components (camera filter and the lamps with filter) it

Para la absorción de casi el 100%, se utiliza una trampa de luz. Se debe tener cuidado para garantizar que la absorción se extienda por todo el espectro de la sensibilidad de la cámara. Para mediciones aproximadas al 100% de absorción, el PTFE con 2% de reflexión no es adecuado. Para la evaluación de la reflexión difusa, el 100% de reflexión y el 100% de absorción, los autores prefieren usar objetivos individuales (Fig. 4) que se pueden colocar en la imagen según sea necesario. El SpyderCube (<http://www.datacolor.com>) disponible en el mercado de Datacolor realiza tareas similares pero no incluye PTFE óptico bien definido o la pequeña esfera de reflexión.

La calibración de imágenes de luminiscencia UV e IR sobre una base puramente física sigue siendo un desafío. Con el fin de utilizar los objetivos para la calibración de color de la imagen, es necesario conocer con exactitud la transmisión espectral de los filtros de bloqueo frente a la cámara y la radiación espectral de la lámpara. Ninguna radiación de excitación reflejada, por ejemplo, en superficies no luminiscentes, debe pasar a través del filtro del lado de la cámara. Solo la radiación transformada (luminiscencia) puede pasar a través del filtro. Esto se puede verificar utilizando la esfera reflectiva al 100%. No deben verse reflejos de la fuente de radiación de excitación en la esfera en la imagen.

Después de la optimización de los componentes individuales del dispositivo (filtro de cámara y las



Figure 4 | Arrangement of the targets used for image calibration. 1-5: diffuse reflection with optical PTFE of 2-99% reflection, 6: 100% absorption with light trap, 7: 100% reflection with polished, chromed metal sphere, 8: luminescence with white luminous pigment coating. Targets made by Roland Lenz, ABK Stuttgart.

Figura 4 | Disposición de los objetivos utilizados para la calibración de la imagen. 1-5: reflexión difusa con PTFE óptico de 2-99% de reflexión, 6: 100% de absorción con luz, 7: 100% de reflexión con pulido, esfera de metal cromado, 8: luminiscencia con recubrimiento de pigmento luminoso blanco. Objetivos realizados por Roland Lenz, ABK Stuttgart.

is possible to proceed to digital color matching of the VIS- L_{UV-365} . Color matching is performed with the digital white balance on the lightest PTFE target (99%). To adjust the relative brightness, luminescent pigments can be used (see Fig. 4, right). Nowadays, commercially available targets exist to adjust the white balance as well as the calibration of the brightness on a target with the mixture of different non-fluorescent and fluorescent pigments (UV Innovations™ ~ Ultraviolet Photography Color Standards for Visible Fluorescence, www.uvinnovations.com). However, the authors prefer the calibration method described above, based on one material for diffuse reflection and brightness, instead of target surfaces with a mixture of materials, because the former calibration method allows one to inspect physical properties of the analyzed surface

When taking images of infrared luminescence (IR- L_{VIS} and IR- L_{UV-365}), the color correction is omitted as images are displayed in greyscale. Nevertheless, the question arises as to how bright can it be calibrated in order to distinguish relevant and negligible signals. The use of the non-fluorescent PTFE targets is only feasible if the selection of the lamp and camera filters eliminates any excitation radiation. For this reason, additional targets are required, as shown in Figs. 5-7.

For this purpose, individual targets with selected pigments have been used, which can be integrated into the recording similar to the usual control surfaces. The pigment targets shown in this article were produced at the ABK Stuttgart in a one-off production. For IR- L_{VIS} these are Egyptian blue, cadmium red and cadmium yellow. For IR- L_{UV-365} these are also Egyptian blue and cadmium red and yellow (Cesaratto et al., 2014) as well as titanium dioxide (rutile, non-coated, sulfate process). In contrast to other databases, which allow correlation only

lámparas con filtro), es posible proceder a la coincidencia de color digital del VIS- L_{UV-365} . La coincidencia de color se realiza con el balance de blancos digital en el objetivo de PTFE más ligero (99%). Para ajustar el brillo relativo, se pueden usar pigmentos luminiscentes (ver Fig. 4, derecha). Hoy en día, existen objetivos en el mercado para ajustar el balance de blancos, así como la calibración del brillo en un objetivo con la mezcla de diferentes pigmentos no fluorescentes y fluorescentes (UV Innovations™ ~ Estándares de color de fotografía ultravioleta para fluorescencia visible, www.uvinnovations.com). Sin embargo, los autores prefieren el método de calibración descrito anteriormente, basado en un material para reflexión difusa y brillo, en lugar de superficies de objetivo con una mezcla de materiales, porque el método de calibración anterior permite inspeccionar las propiedades físicas de la superficie analizada.

Al tomar imágenes de luminiscencia infrarroja (IR- L_{VIS} e IR- L_{UV-365}), la corrección de color se omite cuando las imágenes se muestran en escala de grises. Sin embargo, surge la pregunta de cómo puede calibrarse el brillo para distinguir señales relevantes e inapreciables. El uso de los objetivos de PTFE no fluorescentes solo es factible si la selección de los filtros de la lámpara y la cámara elimina cualquier radiación de excitación. Por esta razón, se requieren objetivos adicionales, como se muestra en las Figuras 5-7.

Para este propósito, se han utilizado objetivos individuales con pigmentos seleccionados, que se pueden integrar en la grabación de manera similar a las superficies de control habituales. Los objetivos de pigmento que se muestran en este artículo se produjeron en el ABK Stuttgart en producción única. Para IR- L_{UV-365} , se emplearon azul egipcio, rojo y amarillo de cadmio (Cesaratto et al., 2014), así como dióxido de titanio (rutilo, proceso no recubierto, proceso de sulfato). A diferencia de otras bases de datos, que permiten la correlación solo después del experimento y por separado



Figure 5 | Egyptian blue pigment pattern, from left to right VIS-R_VIS, IR-R_IR, IRFC, UV-R_UV_365, UVFC, IR-L_VIS and IR-L_UV_365. Pigment Samples made by Roland Lenz, ABK Stuttgart. Source A. Keller.

Figura 5 | Patrón de pigmento azul egipcio, de izquierda a derecha VIS-R_VIS, IR-R_IR, IRFC, UV-R_UV_365, UVFC, IR-L_VIS, e IR-L_UV_365. Muestras de pigmentos hechas por Roland Lenz, ABK Stuttgart. Fuente A. Keller.

post-experiment and separately from the image, images can be directly calibrated relative to each other, as long as the images were acquired with the same environmental parameters (see Fig. 8, right).

Transmission of light by paint layers plays a critical role in imaging. In the study of paintings and surface coatings, excitation radiation usually penetrates through the paint layer and is reflected by the layer below or by the support. During the evaluation of luminescence it is important to consider the reflectivity of lower layers. Indeed the same pigment applied over different grounds may show different luminescence, depending on the paint layer thickness. Especially in the case of thin paint layers made with UV-transparent pigments (for example ultramarine blue and titanium dioxide-anatase), the lower layer plays an important role in the generation of the fluorescence. This is an important consideration for the interpretation of luminescence and for the comparison of luminescence generated by a sequence of paint layers.

The use of pigment targets is not a new invention and some are already available for purchase (for example, Pigment Checker of www.chsopensource.org). Despite recommendations to include targets in multiband images, many instances of imaging without targets are still published, inhibiting calibration and severely limiting the use of images for comparative purposes. Hence, we strongly recommend the use of pigment targets. Here, the innovation of the employed targets is that the pigments

de la imagen, las imágenes se pueden calibrar directamente entre sí, siempre que las imágenes se hayan adquirido con los mismos parámetros ambientales (ver Fig. 8, derecha).

La transmisión de la luz de las capas de pintura juega un papel crítico en la formación de imágenes. En el estudio de pinturas y recubrimientos superficiales, la radiación de excitación generalmente penetra a través de la capa de pintura y es reflejada por la capa inferior o por el soporte. Durante la evaluación de la luminiscencia, es importante considerar la reflectividad de las capas inferiores. De hecho, el mismo pigmento aplicado sobre diferentes imprimaciones puede mostrar diferente luminiscencia, dependiendo del grosor del estrato de pintura. Esto es especialmente cierto en el caso de finas capas de pintura realizadas con pigmentos transparentes a los rayos UV (por ejemplo, azul ultramarino y dióxido de titanio-anatasa), donde la capa inferior juega un papel importante en la generación de la fluorescencia. Esta es una consideración importante para la interpretación de la luminiscencia y para la comparación de la luminiscencia generada por una secuencia de capas pictóricas.

El uso de objetivos de pigmento no es un invento nuevo y algunos ya están disponibles para su compra (por ejemplo, Pigment Checker de www.chsopensource.org). A pesar de las recomendaciones para incluir objetivos en imágenes multibanda, todavía se publican muchos casos de imágenes sin objetivos, lo que inhibe la calibración y limita severamente el uso de imágenes con fines comparativos. Por lo tanto, recomendamos encarecidamente el uso de objetivos de pigmento. Aquí, la innovación de los objetivos empleados es que los pigmentos se aplican en



Figure 6 | Blaubeuren, detail of the painting by Wilhelm Geyer in the Church Mariä Heimsuchung in the choir arch. Source: R. Lenz.

Figura 6 | Blaubeuren, detalle de la pintura de Wilhelm Geyer en la iglesia Mariä Heimsuchung en el arco del coro. Fuente: R. Lenz.

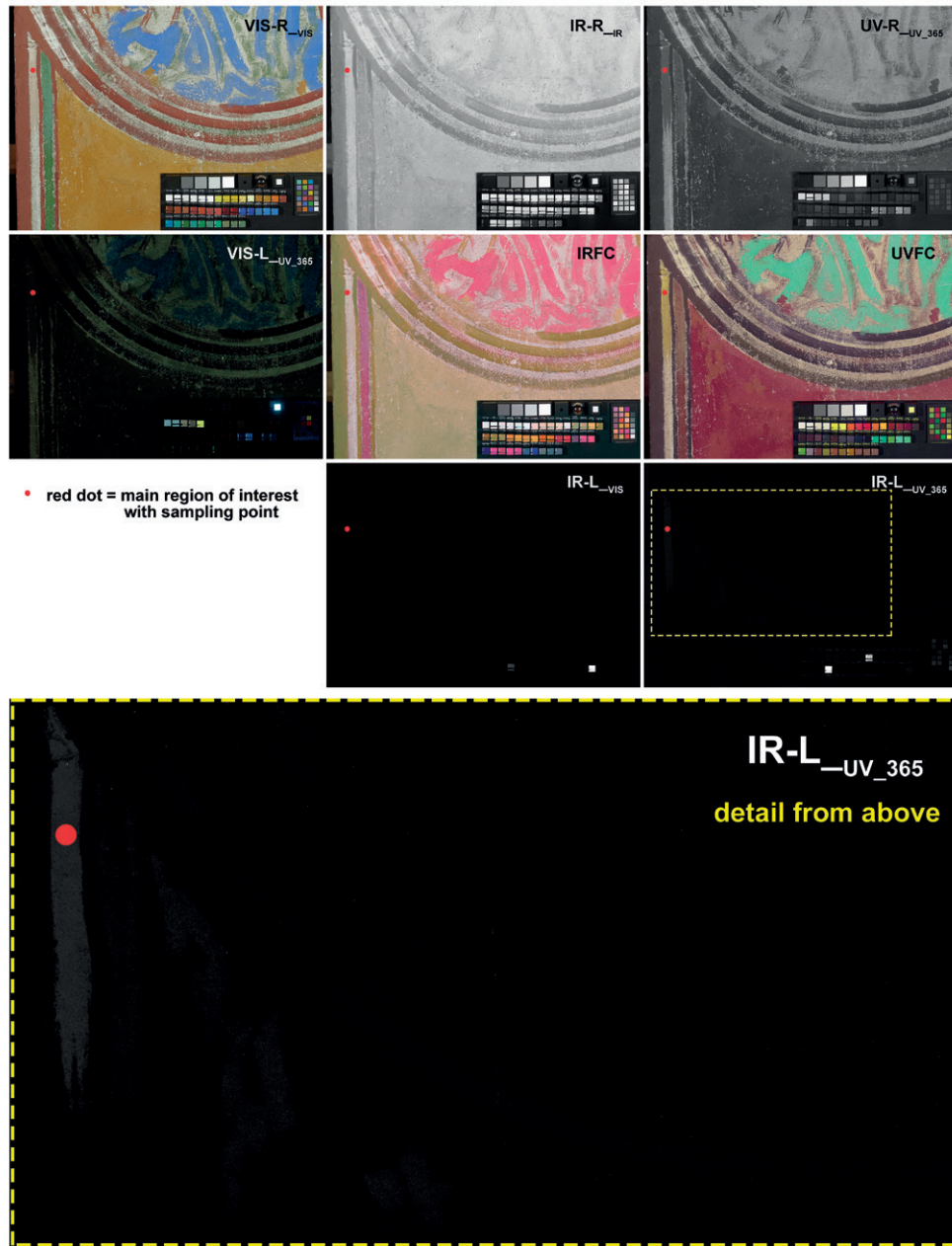


Figure 7 | Blaubeuren, detail of the wall painting by Wilhelm Geyer in the Church of Mariä Heimsuchung. Complete multiband imaging set. The red dot marks the area of sampling. The large figure below shows a detail of the relevant IR luminescence induced by UV radiation. Source: R. Lenz.

Figura 7 | Blaubeuren, detalle de la pintura mural de Wilhelm Geyer en la iglesia de Mariä Heimsuchung. Set completo de imágenes multi-banda. El punto rojo marca el área de muestreo. La gran figura a continuación muestra un detalle de la luminiscencia IR relevante inducida por la radiación UV. Fuente: R. Lenz.

are applied in individual patterns. As stated above, the substrate and the respective binder play an important role - especially in the evaluation of fluorescence. In future, different binding media could be investigated. There is considerable flexibility in the choice of pigments used in targets, and their combination. Through the design of small patterns, the pigments that are relevant for examination can be included in the image without unnecessarily minimizing the area under investigation. For a later assessment and evaluation of the images, the pigments are thus integrated into the respective RAW image for comparison purposes.

The pigment-based targets used by the authors for the studies presented have been prepared as described below:

- Ground made of calcium carbonate, bound with Tylose MH 300¹ 5 % in water and a small amount of pure acrylic dispersion K9.²
- Black line of charcoal black, bound with Tylose MH 300 5 % in water and a small amount of pure acrylic dispersion K9 dispersion.
- Pigment pattern, bound with Tylose MH 300 5 % in water: ¼ glazed, ¾ opaque.

The individual pigment patterns are placed on a magnetic substructure. The above-mentioned targets (PTFE, light trap, luminescent pigment and reflection sphere) have also been equipped with magnets. As a result, each target can be individually assembled on a magnetic board as required by the conditions and integrated into image capture (see Fig. 6).

Methods of evaluation: Possibilities and limitations. Multiband imaging is based on the acquisition of a series of images in different wavelength ranges

patrones individuales. Como se indicó anteriormente, el sustrato y el aglutinante respectivo juegan un papel importante, especialmente en la evaluación de la fluorescencia. En el futuro, deberían de estudiarse diferentes aglutinantes. Existe una considerable flexibilidad en la elección de los pigmentos utilizados en los objetivos y su combinación. A través del diseño de pequeños patrones, los pigmentos que son relevantes para el examen pueden incluirse en la imagen sin minimizar innecesariamente el área que se está estudiando. Para la comprobación posterior y la evaluación de las imágenes, los pigmentos se integran en la correspondiente imagen RAW para su comparación.

Los objetivos basados en pigmentos utilizadas por los autores para los estudios presentados se han preparado como se describe a continuación:

- Tierra hecha de carbonato de calcio, aglutinada con Tylose MH 300¹ al 5% en agua y una pequeña cantidad de dispersión acrílica pura K9.²
- Línea negra de carbón negro, aglutinada con Tylose MH 300 5% en agua y una pequeña cantidad de dispersión acrílica pura Dispersión K9.
- Patrón de pigmento, aglutinada con Tylose MH 300 5% en agua: ¼ vidriado, ¾ opaco.

Los patrones de pigmento individuales se colocan en una subestructura magnética. Los objetivos mencionados anteriormente (PTFE, trampa de luz, pigmento luminescente y esfera de reflexión) también han sido equipados con imanes. Como resultado, cada objetivo se puede ensamblar individualmente en un tablero magnético según lo requieran las condiciones e integrarse en la captura de imágenes (ver Fig. 6).

Métodos de evaluación: posibilidades y limitaciones. Las imágenes multibanda se basan en la adquisición

¹ Source: Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Aichstetten, Germany.

² *ibid.*

¹ Fuente: Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Aichstetten, Germany.

² *ibid.*



Figure 8 | Overview of the multiband images for testing the titanium dioxide samples. On the left, the titanium dioxide samples are applied as a powder on a multiband imaging inert background. On the right the currently available pigment targets are shown. In the targets, the titanium dioxide powders from the left side are made as spreads. In the bottom line with the VIS-R_{VIS} the titanium dioxides are marked with the anatase modification with a green "A", with rutile modification with a red "R". When taking pictures of the painted targets on the right, it becomes clear that different pigments show IR luminescence in the IR-L images and can therefore be used for the relative calibration of the images. Source: R. Lenz.

Figura 8 | Descripción general de las imágenes multibanda para analizar las muestras de dióxido de titanio. A la izquierda, las muestras de dióxido de titanio se aplican como un polvo sobre un fondo inerte de imágenes multibanda. A la derecha, se muestran los objetivos de pigmento disponibles actualmente. En los objetivos, los polvos de dióxido de titanio del lado izquierdo se disponen esparcidos. En la línea inferior con el VIS-R_{VIS}, los dióxidos de titanio están marcados con la modificación de la anatasa con una "A" verde, con la modificación del rutilo con una "R" roja. Al tomar imágenes de los objetos pintados a la derecha, queda claro que diferentes pigmentos muestran luminiscencia IR en las imágenes IR-L y, por lo tanto, se pueden usar para la calibración relativa de las imágenes. Fuente: R. Lenz.

(350 nm – 1150 nm). After calibration and editing, the whole resulting recorded set, in the current experiment consisting of 9 images, has to be evaluated and compared to the targets used during image capture. Even one erroneously calibrated image can lead to the misidentification of a pigment or other material. The use of targets in each image ensures that all conditions of capture, such as lighting and light emission, exposure and filter-transmission are comparable. Known pigments and materials are used for comparison (Aldrovandi et al., 2005).³

By using well-characterized pigments it is possible to compare reflectance, transmission and hue as well as luminescence with CIE L* a* b* 1976 color space values. This is particularly relevant in textiles that have undergone one or more rinsing treatments (Conti and Keller, 2010).

Caution is required when comparing pigment targets with pigments found on the object, because of the temptation to use targets to analyze or determine specific pigments. Based on experience, authors suggest that, while an indication of a material can be provided by the method described, it should always be confirmed with other scientific methods. In addition, material mixtures, binders

de una serie de imágenes en diferentes rangos de longitud de onda (350 nm - 1150 nm). Después de la calibración y la edición, todo el conjunto grabado resultante, en el experimento actual que consta de 9 imágenes, debe evaluarse y compararse con los objetivos utilizados durante la captura de imágenes. Incluso una imagen calibrada erróneamente puede llevar a la identificación errónea de un pigmento u otro material. El uso de objetivos en cada imagen garantiza que todas las condiciones de captura, como la iluminación y la emisión de luz, la exposición y la transmisión de filtro sean comparables. Se usan pigmentos y materiales conocidos para comparación (Aldrovandi et al., 2005).³

Al utilizar pigmentos bien caracterizados, es posible comparar la reflectancia, la transmisión y el tono, así como la luminiscencia con los valores de espacio de color CIE L* a* b* 1976. Esto es particularmente relevante en los textiles que se han sometido a uno o más tratamientos de lavado (Conti y Keller, 2010).

Debido a la tentación de usar objetivos para analizar determinados pigmentos, se recomienda precaución al comparar objetivos de pigmento con pigmentos encontrados en el objeto. Según la experiencia de los autores, éstos sugieren que, si bien el método descrito puede indicar un material, éste siempre debe confirmarse con otros

³ CHSOS pigment checker, <https://chsopensource.org/pigments-checker/>

³ CHSOS pigment checker, <https://chsopensource.org/pigments-checker/>

and the effects of aging can greatly alter the spectral behavior of the luminescence of the investigated materials.

The great advantage of multiband imaging is that surfaces may present similar reflectance and/or luminescence in the visible range but may behave differently in the IR and UV ranges. Specific questions and areas of a painting which warrant further scientific investigations can be formulated after the interdisciplinary evaluation of imaging results, and consequentially sampling can be reduced to a minimum (Casini, Lotti, Picollo Stefani and Buzzegoli, (1999); Fischer and Kakoulli, 2006; Cucci, Delaney and Picollo, 2016). In summary: questions can be narrowed down and new questions emerge out of multiband imaging results. These usually require further research, interdisciplinary exchange, and new approaches to image interpretation.

An example of this is given in the following case study, in which a concrete question was raised based on the results of multiband imaging, which prompted subsequent instrumental analysis of titanium dioxide pigments in order to provide an explanation of luminescence phenomena observed.

Case Study

The starting point for a more intensive study of IR luminescence was a series of projects in which standard IR luminescence was explored with different excitation wavelengths.

This study of a wall painting by Wilhelm Geyer in the Church Mariä Heimsuchung of 1946 was decisive for insight into the luminescence behavior of titanium dioxide (Fig. 6) (Kolar, 2018). This wall

métodos científicos. Además, las mezclas de materiales, los aglutinantes y los efectos del envejecimiento pueden alterar en gran medida el comportamiento espectral de la luminiscencia de los materiales estudiados.

La gran ventaja de las imágenes multibanda es que las superficies pueden presentar una reflectancia y / o luminiscencia similares en el rango visible, pero pueden comportarse de manera diferente en los rangos de IR y UV. Una vez se han evaluado de forma interdisciplinar los resultados de la imagen, es posible que surjan otras cuestiones o que determinadas áreas de una pintura requieran una mayor investigación científica y en consecuencia el muestreo puede reducirse al mínimo (Casini, Lotti, Picollo Stefani y Buzzegoli, (1999); Fischer y Kakoulli, 2006; Cucci, Delaney y Picollo, 2016). En resumen: las preguntas pueden reducirse y surgen nuevas preguntas a partir de los resultados de imágenes multibanda. Por lo general, esto requiere más investigación, intercambio interdisciplinar y nuevos enfoques para la interpretación de imágenes.

Para ejemplificar esto, en el siguiente caso de estudio se planteó una pregunta concreta basada en los resultados de las imágenes multibanda, que llevaron a un posterior análisis instrumental de los pigmentos de dióxido de titanio para proporcionar una explicación de los fenómenos de luminiscencia observados.

Caso de estudio

El punto de partida para un estudio más profundo de la luminiscencia IR fue una serie de proyectos en los que se exploró la luminiscencia IR estándar con diferentes longitudes de onda de excitación.

Este estudio de una pintura mural de Wilhelm Geyer en la Iglesia Mariä Heimsuchung de 1946 fue decisivo para comprender el comportamiento de la luminiscencia

painting is painted both in fresco and with organic additives.⁴

Figure 7 shows the results of multiband imaging and the false color images.

Areas of retouching and corrections by the artist (for example at the red dot) are clearly visible and these are interpreted as titanium white on the basis of the VIS_{UV-365} and the UVFC images, as described below. Indeed, in areas of retouching, the IR-L_{VIS} recording gave no readable images, whereas detectable signals were present in IR-L_{UV-365} images.

To clarify the proposed material identification in retouching areas, reference material samples made of anatase and rutile (the two TiO₂ polymorphs) were analyzed. Both titanium dioxide polymorphs were used as pigments in 1946, since anatase came on the market at the beginning of the 20th century followed by rutile in the 1940s. Analysis of reference samples should allow us to clarify whether the signal measured is due to anatase or rutile.

Furthermore, a stratigraphic micro-sample⁵ was taken from the area marked with the red dot and compared with the multiband imaging results. The results are shown in the Microsample Analysis section.

Investigations on Titanium White

While titanium white exists in nature, in both the anatase and rutile polymorphs, this inorganic

del dióxido de titanio (Fig. 6) (Kolar, 2018). Esta pintura mural está realizada al fresco y con aditivos orgánicos.⁴

La Figura 7 muestra los resultados de las imágenes multibanda y las imágenes de falso color.

Las áreas de retoque y correcciones realizadas por el artista (por ejemplo, en el punto rojo) son claramente visibles y se interpretan como blanco de titanio en base a las imágenes VIS_{UV-365} y UVFC, como se describe a continuación. De hecho, en las áreas de retoque, la grabación IR-L_{VIS} no proporcionó imágenes legibles, mientras que las señales detectables estaban presentes en las imágenes IR-L_{UV-365}.

Para clarificar la identificación del material propuesto en las áreas de retoque, se analizaron muestras de material de referencia de anatasa y rutilo (los dos polimorfos de TiO₂). Ambos polimorfos de dióxido de titanio se utilizaron como pigmentos en 1946, ya que la anatasa salió al mercado a principios del siglo XX, seguida de rutilo en la década de 1940. El análisis de las muestras de referencia debe permitirnos aclarar si la señal medida se debe a anatasa o rutilo.

Además, se tomó una micro muestra estratigráfica⁵ del área marcada con el punto rojo y se comparó con los resultados de imágenes multibanda. Los resultados se muestran en la sección Análisis de Micro-muestras.

Investigaciones sobre titanio blanco

Si bien el blanco de titanio existe en la naturaleza tanto en los polimorfos de anatasa como en los de rutilo,

⁴ A basic study of the painting took place in 2017-18 by Teresa Kolar. The scientific investigation of the original painting (not the retouching) was carried out by the laboratory Ursula and Reiner Drewello on material samples: analysis result AN 3123, Blaubeuren; Cath. Church Mariä Heimsuchung, paint samples, report from 23.09.2017.

⁵ With the permission of the Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg, Dr. Dipl.-Rest. Dörthe Jakobs.

⁴ En 2017-18 Teresa Kolar realizó un estudio básico de la obra. La investigación científica de la pintura original (no del retoque) fue realizada por el laboratorio de Ursula and Reiner Drewello sobre muestras de material: Resultados del análisis AN 3123, Blaubeuren; Cath. Muestras de pintura de la iglesia Mariä Heimsuchung, informe del 23.09.2017.

⁵ Con el permiso de Landesamt für Denkmalpflege Baden-Württemberg, Dr. Dipl.-Rest. Dörthe Jakobs.

pigment with very high opacity was first manufactured as a synthetic pigment in the industry 1910s as anatase (Laver, 1997) and has since then become a frequently used artists' pigment. The anatase-based pigment was gradually replaced in the 1940s by the more stable rutile, which is today still used as an artists' pigment. Besides the crystal forms, the properties of the pigments are also determined by the manufacturing process and surface treatments. Anatase and rutile were initially produced in the so-called sulfate process – with rutile later being made in the environmentally friendly chloride process. Through optional surface treatments with organic or inorganic coatings, both photochemical and working properties can be adjusted.

In the literature, often little distinction is made between anatase and rutile titanium white. On the other hand, results of non-invasive identification of white pigments with fiber optic reflectance spectroscopy indicated important differences between anatase and rutile in their optical properties (Bacci, Picollo, Trumpy, Tsukada and Kunzelman, 2007).

To test the behavior of well-characterized titanium whites, coated samples of various grades and of both polymorphs, and made using different manufacturing processes were collected.⁶ Table 4 lists all pigments studied in the tests. The sample with the code "MERCK" is from the collection of ABK Stuttgart and is listed there as titanium dioxide.

este pigmento inorgánico con una opacidad muy alta se fabricó industrialmente como pigmento sintético anatasa por primera vez en la década de 1910 (Laver, 1997) y desde entonces se ha convertido en un pigmento de uso frecuente por los artistas. En la década de 1940, el pigmento basado en anatasa fue reemplazado gradualmente por el de rutilo, más estable, que todavía hoy se usa como pigmento por los artistas. Además de las formas cristalinas, las propiedades de los pigmentos también están determinadas por el proceso de fabricación y los tratamientos de superficie. La anatasa y el rutilo se produjeron inicialmente en el llamado proceso de sulfato, mientras que el rutilo se produjo posteriormente en el proceso de cloruro, respetuoso con el medio ambiente. Las propiedades fotoquímicas y de manipulación pueden ajustarse a través de tratamientos opcionales de superficie con recubrimientos orgánicos o inorgánicos,

En la literatura, a menudo no se hace distinción entre blanco de titanio de anatasa y de rutilo. Si bien por otra parte, los resultados de la identificación no invasiva de pigmentos blancos con espectroscopía de reflectancia de fibra óptica han evidenciado diferencias importantes entre anatasa y rutilo en sus propiedades ópticas (Bacci, Picollo, Trumpy, Tsukada y Kunzelman, 2007).

Para comprobar el comportamiento de los blancos de titanio bien caracterizados, se tomaron muestras recubiertas de diversos grados y de ambos polimorfos, producidas con diferentes procesos de fabricación.⁶ La Tabla 4 enumera todos los pigmentos estudiados en las pruebas. La muestra con el código "MERCK" pertenece a la colección de ABK Stuttgart, donde figura como dióxido de titanio.

⁶ For advice and for the provision of pigment samples, we thank KRONs INTERNATIONAL, Inc., Dusseldorf (Germany) and its sales company Harold Scholz & Co. GmbH, Recklinghausen (Germany). We also thank Dr. Ing. Georg Kremer (Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Aichstetten, Germany) for information on the supplier of Kremer's marketed titanium white.

⁶ Agradecemos a KRONs INTERNATIONAL, Inc., Dusseldorf (Germany) y a sus distribuidores Harold Scholz & Co. GmbH, Recklinghausen (Germany) sus consejos y el suministro de muestras de pigmentos. También agradecemos al Dr. Ing. Georg Kremer (Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Aichstetten, Germany) la información compartida sobre los materiales de Kremer etiquetados como blanco de titanio.

Table 4 | Overview of titanium dioxide samples available for investigation.

Code Código	Product name Nombre del producto	Modification Modificación	Process Proceso	Coating Recubrimiento	Manufacturer Fabricante	Source of supply Suministrador	Year Año
K 1001	KRONOS 1001	anatase	Sulfat	none	KRONOS	Harold Scholz	2017
K 1002	KRONOS 1002	anatase	Sulfat	none	KRONOS	KRONOS Leverkusen	2018
K1071	KRONOS 1071	anatase	Sulfat	Al/Si	KRONOS	Harold Scholz	2018
K 2900	KRONOS 2900	rutile	Sulfat	none	KRONOS	KRONOS Leverkusen	2018
K 2056	KRONOS 2056	rutile	Sulfat	Al/Si	KRONOS	Harold Scholz	2017
K2310	KRONOS 2310	rutile	Chlorid	Al/Si/Zr	KRONOS	Harold Scholz	2017
K2360	KRONOS 2360	rutile	Chlorid	Al / Si	KRONOS	KRONOS Leverkusen	2018
46200	DuPont™ Ti-Pure® R-960	rutile	Chlorid	Al / Si	DU PONT	KREMER Pigmente	2017
MERCK	Titandioxid	unknown	unknown	unknown	MERCK	MERCK Düsseldorf	n/a

Tabla 4 | Descripción general de las muestras de dióxido de titanio disponibles para investigación.

Execution and evaluation of the tests with multiband imaging. Multiband imaging⁷ was carried out on samples listed in Table 4; both pigment powders and paints spread outs on prepared targets were studied. All available pigment targets were placed in captured images. As discussed above, targets for the physical characteristics (diffuse reflection, 100% reflection, 100% absorption and fluorescence) were also included in the imaged area.

Ejecución y evaluación de las pruebas con imágenes multibanda. Las imágenes multibanda⁷ se llevaron a cabo en las muestras enumeradas en la Tabla 4; Se estudiaron tanto pigmento en polvo como muestras de pintura preparadas. Todos los objetivos de pigmento disponibles se colocaron en imágenes capturadas. Tal y como se ha explicado anteriormente, los objetivos para las características físicas (reflexión difusa, 100% de reflexión, 100% de absorción y fluorescencia) también se incluyeron en el área de la imagen.

The following images were captured:

- VIS-R_{VIS}
- IR-R_{IR}
- UV-R_{UV-365}
- VIS-L_{UV-365}
- IR-L_{VIS}
- IR-L_{UV-365}
- IRFC (digitally created from VIS-R_{VIS} and IR-R_{IR})
- UVFC (digitally created from VIS-R_{VIS} and UV-R_{UV-365})

Se realizaron las siguientes imágenes:

- VIS-R_{VIS}
- IR-R_{IR}
- UV-R_{UV-365}
- VIS-L_{UV-365}
- IR-L_{VIS}
- IR-L_{UV-365}
- IRFC (creado digitalmente desde VIS-R_{VIS} y IR-R_{IR})
- UVFC (creado digitalmente a partir de VIS-R_{VIS} y UV-R_{UV-365})

⁷ The measurements were performed on 20.03.2018 by Annette Keller and Roland Lenz.

⁷ Las mediciones se realizaron el 20.03.2018 por Annette Keller y Roland Lenz.

Details on filter and lamp selection are shown in Table 2.

Figure 8 shows the anatase and rutile pigments under different illuminations and acquisition modes. The images of the luminescence induced by VIS and IR show no differences between anatase and rutile pigments. Differences between anatase and rutile are evident, however, in the UV reflectance (UV-R_{UV-365}), UVFC, and IR emission induced by UV radiation (IR-L_{UV-365}) images.

The UV-R_{UV-365} image reveals that the anatase pigments have a higher reflectance than the rutile pigments. This results in correspondingly different intensities in the UVFC images, from light yellow for the anatase pigments to dark yellow for the rutile pigments.

For the anatase samples only, we noted some differences between the pure pigment powders and the painted pigments in the VIS-L_{UV-365} images. The anatase pigments show reddish luminescence in the powder samples, while anatase paints show pale greenish and brownish luminescence, likely due to the partial UV-transmittance⁸ of anatase. As a result, the visible luminescence of anatase paint is due to a combination of luminescence of the support and the partial absorption of the UV radiation by the anatase pigments. No rutile pigments show VIS-L under UV radiation.

The clearest differences between the anatase and rutile pigments are observed in the IR-L_{UV-365} image. With one exception, all rutile pigments, regardless of the manufacturing process and the coating, display different degrees of IR luminescence. (The exception is rutile sample 46200, which

La Tabla 2 muestra los detalles sobre la selección del filtro y la lámpara.

La Figura 8 muestra los pigmentos de anatasa y rutilo bajo diferentes modos de iluminación y adquisición. Las imágenes con luminiscencia inducida por VIS e IR no muestran diferencias entre los pigmentos de anatasa y rutilo. Sin embargo, las diferencias entre anatasa y rutilo sí son evidentes en las imágenes de reflectancia UV (UV-R_{UV-365}), UVFC e IR inducidas por radiación UV (IR-L_{UV-365}).

La imagen UV-R_{UV-365} revela que los pigmentos anatasa tienen una mayor reflectancia que los pigmentos de rutilo. Esto resulta en intensidades diferentes en las correspondientes imágenes UVFC, desde amarillo claro para los pigmentos de anatasa hasta amarillo oscuro para los pigmentos de rutilo.

Solo en el caso de las muestras de anatasa se percibieron algunas diferencias en las imágenes VIS-L_{UV-365} entre el pigmento puro en polvo y la pintura realizada con dichos pigmento. Los pigmentos anatasa muestran una luminiscencia rojiza en las muestras en polvo, mientras que las pinturas de anatasa muestran una luminiscencia de color verdoso y amarronado, probablemente debido a la transmisión parcial de UV⁸ de anatasa. Como resultado, la luminiscencia visible de la pintura de anatasa se debe a una combinación de la luminiscencia del soporte y la absorción parcial de la radiación UV por los pigmentos de anatasa. Ningún pigmento de rutilo muestra VIS-L bajo radiación UV.

Las diferencias más claras entre los pigmentos de anatasa y rutilo se observan en la imagen IR-L_{UV-365}. Todos los pigmentos de rutilo, independientemente del proceso de fabricación y del recubrimiento, muestran diferentes grados de luminiscencia IR. Solo hay una

⁸ Oral communication (February 2018) from Dr. Volker Schmitt, KRONOS INTERNATIONAL, Inc., Product Application Management, Düsseldorf (Germany)

⁸ Comunicación oral (febrero 2018) del Dr. Volker Schmitt, KRONOS INTERNATIONAL, Inc., Product Application Management, Düsseldorf (Alemania)

has no IR luminescence.) The anatase pigments generally show no IR luminescence. Only sample K1002 shows a low signal.

In the IR-L_{VIS} recording, neither anatase nor rutile pigments show IR luminescence.

These results indicate that it is possible to distinguish between anatase and rutile titanium white by means of multiband imaging. According to the measurements, the unknown sample MERCK behaves like anatase. Furthermore, the suspected titanium dioxide in the abovementioned wall painting matched the luminescence characteristics of rutile.

Time-resolved photoluminescence (TRPL) spectroscopy. To complement the results obtained by multiband imaging, further scientific analyses were carried out with the aid of time-resolved photoluminescence spectroscopy (TRPL) for the in-depth investigation of the luminescence emission under UV excitation. These studies were conducted on both the known and unknown samples from the test series, as well as on the MERCK sample mentioned above.

The TRPL system used in this work is based on a pulsed laser and on a fast-gated intensified camera coupled to an imaging spectrometer (Artesani et al., 2016). The camera is capable of high-speed gating to capture the decay kinetic of photoluminescence (PL) emission spectra. Excitation of PL is provided by a Q-switching Nd:YAG laser, emitting sub-nanosecond pulses at 355 nm, while detection of PL emission is collected by the camera mounted at the exit port of the spectrometer. The time-gated detector features an acquisition gate adjustable from 3 ns to continuous mode with a temporal jitter of less than 500 ps.

excepción (La excepción es la muestra de rutilo 46200, que no tiene luminiscencia IR). Los pigmentos anatasa generalmente no muestran luminiscencia IR. Solo la muestra K1002 muestra una señal baja.

En el registro de IR-L_{VIS}, ni los pigmentos de anatasa ni de rutilo muestran luminiscencia IR.

Estos resultados indican que es posible distinguir el blanco de titanio anatasa del blanco de titanio rutilo por medio de imágenes multibanda. Según las mediciones, la muestra desconocida MERCK se comporta como anatasa. Además, el presunto dióxido de titanio en la pintura mural antes mencionada coincidía con las características de luminiscencia del rutilo.

Espectroscopía de fotoluminiscencia de resolución temporal (TRPL, de sus siglas en inglés). Para complementar los resultados obtenidos mediante imágenes multibanda, se llevaron a cabo análisis científicos adicionales con la ayuda de espectroscopía de fotoluminiscencia de resolución temporal (TRPL) y se realizó una investigación en profundidad de la emisión de luminiscencia bajo excitación UV. Estos estudios se realizaron tanto en las muestras conocidas como en las desconocidas de la serie de pruebas, así como en la muestra MERCK mencionada anteriormente.

El sistema TRPL utilizado en este trabajo se basa en un láser pulsado y en una cámara intensificada de salida rápida acoplada a un espectrómetro de imágenes (Artesani et al., 2016). La cámara puede utilizar compuertas de alta velocidad para capturar la cinética de decaimiento de los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL). La excitación de PL la proporciona un láser Nd:YAG de conmutación Q, que emite pulsos de sub-nanosegundos a 355 nm, mientras que la detección de la emisión de PL es recogida por la cámara montada en el puerto de salida del espectrómetro. El detector temporizado cuenta con una puerta de adquisición ajustable desde 3 ns hasta modo continuo con una fluctuación temporal de menos de 500 ps.

The measurement procedure is based on the detection of a sequence of PL gated spectra at different delays after pulsed excitation. On the basis of recent studies on the optical emission of modern pigments, we have probed nanosecond and microsecond emissions of titanium white, which is useful for discriminating between the two TiO_2 polymorphs (van Driel et al., 2018). In detail, in this work we have collected gated spectra:

- at the nanosecond timescale using a gate width of 10 ns at zero delay after laser excitation.
- at the microsecond timescale using a gate width of 10 μs at a delay of 0.2 μs after laser excitation.

PL gated spectra are shown following correction for the instrumental efficiency and normalization at emission maximum.

Figure 9 shows PL gated spectra obtained from powder samples, and demonstrate that the emission from the analyzed samples are in very good agreement with data reported in the literature. Indeed, all samples appear to be based on the mineral reported by the supplier, while the unknown sample (MERCK) is made of anatase.

In fact, most rutile-based pigments are characterized by an emission in the blue region (B-PL), peaked around 420 nm and occurring at the nanosecond timescale, and an infrared emission (NIR-PL) band - with a maximum at 850 nm - occurring at the microsecond timescale. In agreement with findings provided by multiband imaging, the Kremer 46200 sample does not show any infrared emission (NIR-PL). We suppose that this behavior is linked to the peculiar SiO_2 coating of this pigment that could give rise to a quenching of the NIR emission.

El procedimiento de medición se basa en la detección de una secuencia de espectros regulados por PL a diferentes retardos después de la excitación pulsada. Sobre la base de estudios recientes sobre la emisión óptica de pigmentos modernos, se han investigado las emisiones de nanosegundos y microsegundos de titanio blanco, que es útil para discriminar entre los dos polimorfos de TiO_2 (van Driel et al., 2018). En detalle, en este estudio se han recogido espectros cerrados:

- en la escala de tiempo de nanosegundos usando un ancho de compuerta de 10ns con cero demoras después de la excitación del láser.
- en la escala de tiempo de microsegundos utilizando un ancho de puerta de 10 μs con un retraso de 0.2 μs después de la excitación con láser.

Los espectros controlados por PL se muestran después de la corrección de la eficacia instrumental y la normalización en el máximo de emisión.

La Figura 9 muestra los espectros controlados por PL obtenidos de muestras en polvo, y evidencia que la emisión de las muestras analizadas concuerda muy bien con los datos publicados en la literatura. De hecho, todas las muestras parecen estar basadas en el mineral indicado por el proveedor, mientras que la muestra desconocida (MERCK) está hecha de anatasa.

De hecho, la mayoría de los pigmentos basados en rutilo se caracterizan por la emisión en la región azul (B-PL), que alcanzó su punto máximo alrededor de 420nm y se produjo en la escala de tiempo de nanosegundos, y una banda de emisión infrarroja (NIR-PL), con un máximo de 850 nm, que se produjo en la escala de tiempo de microsegundos. De acuerdo con los hallazgos proporcionados por las imágenes multibanda, la muestra Kremer 46200 no muestra ninguna emisión de infrarrojos (NIR-PL). Suponemos que este comportamiento está relacionado

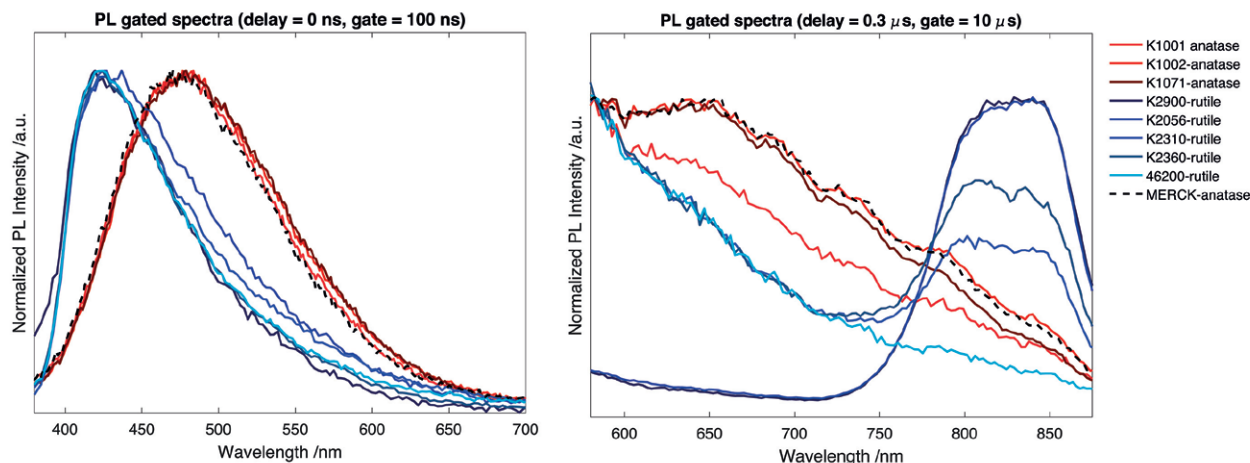


Figure 9 | Time gated photo-luminescence spectra achieved following pulsed laser excitation at 355 nm from the powder titanium dioxide samples, occurring at the nanosecond (left panel) and microsecond (right panel) timescales.

Figura 9 | Espectros de fotoluminiscencia programados en el tiempo alcanzados después de la excitación con láser pulsado a 355 nm de las muestras de dióxido de titanio en polvo, que ocurren en escalas de tiempo de nanosegundos (panel izquierdo) y microsegundos (panel derecho).

Anatase-based pigments are characterized by a broad photoluminescence emission, centered in the green region (G-PL) and with a lifetime of few ns, and a faint red emission (R-PL) at the microsecond timescale. An IR emission band around 850 nm can be used as a marker of the presence of traces of rutile in anatase pigments.

Microsample Analysis. TRPL microscopy and micro-Raman spectroscopy were employed for the material characterization of the stratigraphic micro-sample taken from the wall painting by Wilhelm Geyer.

In brief, the Raman spectroscopy device (Mosca et al., 2016) employs a 785 nm laser excitation and allows for the analysis of selected points of the microsample of 50 μm in diameter size. The TRPL microscopy, fully described elsewhere (Comelli et al., 2017), is based on the same

con el recubrimiento peculiar de SiO_2 de este pigmento que podría dar lugar a una extinción de la emisión de NIR.

Los pigmentos basados en anatasa se caracterizan por una emisión de fotoluminiscencia amplia, centrada en la región verde (G-PL), con una vida útil de pocos ns, y una emisión roja tenue (R-PL) en la escala de tiempo de microsegundos. Se puede usar una banda de emisión de IR alrededor de 850 nm como marcador de la presencia de trazas de rutilo en los pigmentos de anatasa.

Análisis de micro-muestras. La microscopía TRPL y la espectroscopía micro-Raman se emplearon para la caracterización del material de la micro-muestra estratigráfica tomada de la pintura mural de Wilhelm Geyer.

En resumen, el dispositivo de espectroscopía Raman (Mosca et al., 2016) emplea una excitación con láser de 785 nm y permite el análisis de puntos seleccionados de la micro muestra de 50 μm de diámetro. La microscopía

pulsed laser excitation and time-gated image detector employed in the TRPL spectroscopy system described above. The system, exploiting also the use of a variable filter wheel in the detection path, allows to detect the spatial distribution of the PL emission of the microsample with both spectral and lifetime sensitivity. By using a time-gated approach it becomes possible to reconstruct

TRPL descrita en su totalidad en otro lugar (Comelli et al., 2017) se basa en la misma excitación con láser pulsado y el detector de imágenes programado en el tiempo empleado en el sistema de espectroscopía TRPL descrito anteriormente. El sistema, aprovechando también el uso de una rueda de filtro variable en la ruta de detección, permite detectar la distribución espacial de la emisión de PL de la micro muestra con sensibilidad

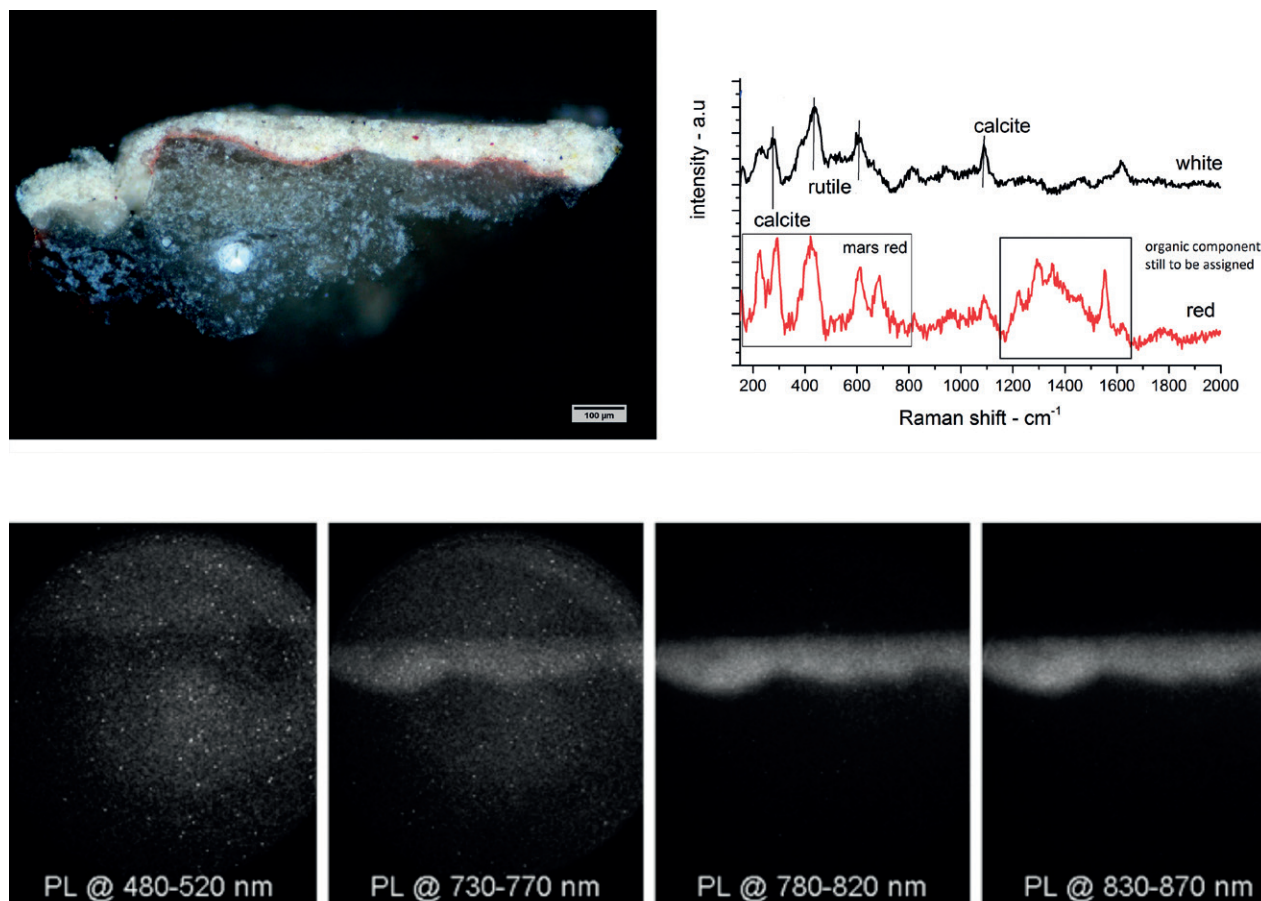


Figure 10 | Color image of the stratigraphic microsample. Raman spectra detected in the top white layer (black curve) and in the red layer (red curve). Multispectral dataset of the time-gated PL images of the emission detected in the sample in the time-interval between 0.5 and 10 µs.

Figura 10 | Imagen en color de la micro muestra estratigráfica. Espectros Raman detectados en la capa superior blanca (curva negra) y en la capa roja (curva roja). Conjunto de datos multispectrales de las imágenes PL controladas por tiempo de la emisión detectada en la muestra en el intervalo de tiempo entre 0.5 y 10 µs.

multi-spectral images of the PL emission from the microsample, occurring either at the nanosecond or microsecond timescales.

The stratigraphic micro-sample (Fig. 10) is made of a white top layer -identified as *calcium carbonate* (CaCO_3) with minor amounts of rutile by Raman spectroscopy- over a thin red layer made of *Mars red* (Fe_2O_3) and an unidentified organic component. In agreement with these findings, TRPL microscopy reveals a PL emission from the top white layer occurring at the microsecond timescale and peaked at 850 nm, an indication of the presence of rutile.

Example of the identification of anatase and rutile in mural paintings. In February 2018, the wall painting of the altarpiece in the Peter and Paul chapel in Freiburg Minster⁹ was studied with multi-band imaging during conservation.

The examination of the retouching shows the following results and thus the performance of the supplementary IR-L_{UV-365} images. Fig. 11 shows a rectangular area of about 40 cm×50 cm of the artwork, the detail analyzed by the multiband imaging methodology defined by the authors, as shown in Fig. 12.

In this examination of areas of retouching in the wall painting, the images were calibrated by PTFE, a 100 % absorption target and a 100 % reflection target. The targets were integrated in images during the recording process to allow calibration but were cropped in the images shown.

tanto de espectro como duración. Mediante el uso de un enfoque programado en el tiempo, es posible reconstruir imágenes multispectrales de la emisión de PL de la micromuestra, que se producen en escalas de tiempo de nanosegundos o de microsegundos.

La micro-muestra estratigráfica (Fig. 10) está hecha de una capa superior blanca, identificada por espectroscopía Raman como *carbonato de calcio* (CaCO_3) con pequeñas cantidades de rutilo, sobre una capa roja delgada hecha de rojo de Marte (Fe_2O_3) y una sustancia orgánica no identificada. De acuerdo con estos hallazgos, la microscopía TRPL revela una emisión de PL de la capa blanca superior que se produce en la escala de tiempo de microsegundos y alcanzó un máximo de 850 nm, una indicación de la presencia de rutilo.

Ejemplo de identificación de anatasa y rutilo en pinturas murales. En febrero de 2018, la pintura mural del retablo en la capilla de Peter y Paul en Freiburg Minster⁹ se estudió con imágenes multibanda durante la restauración.

El examen del retoque muestra los siguientes resultados y, por lo tanto, el rendimiento de las imágenes IR-L_{UV-365} suplementarias. La Figura 11 muestra un área rectangular de aproximadamente 40 cm×50 cm de la obra de arte, detalle analizado por la metodología de imágenes multibanda definida por los autores, tal y como se muestra en la Figura 12.

En el examen de las áreas retocadas en la pintura mural, las imágenes se calibraron con PTFE, un objetivo de absorción del 100% y un objetivo de reflexión del 100%. Los objetivos se integraron en las imágenes durante el proceso de grabación para permitir la calibración, pero se recortaron en las imágenes que se muestran.

⁹ Project Freiburger Münster, Peter und Paul Kapelle, Interdisciplinary Team: Landesamt für Denkmalpflege Regierungspräsidium Stuttgart Dipl.-Rest. A. Menrad, Erzbischöfliches Bauamt Freiburg L. Gründler M.A., restorers E. Grether, S. Keller, C. Lang, technical photographer A. Keller (artIMAGING).

⁹ El Proyecto Freiburger Münster, Peter y Paul Kapelle, Equipo interdisciplinar: Landesamt für Denkmalpflege Regierungspräsidium Stuttgart Dipl.-Rest. A. Menrad, Erzbischöfliches Bauamt Freiburg L. Gründler M.A., restauradores E. Grether, S. Keller, C. Lang, Fotógrafo técnico A. Keller (artIMAGING).



Figure 11 | Overview (40 cm×50 cm) of a part of the wall painting in VIS-R_VIS (Germany) Source: A. Keller.

Figura 11 | Descripción general (40 cm×50 cm) de una parte de la pintura mural en VIS-R_VIS (Alemania) Fuente: A. Keller.

The multiband imaging set (Fig. 12) shows targets of both anatase and rutile pigments (powders) which were added to the images during their post processing.

The spectral images, especially UV-R_UV-365 together with IR-L_UV-365, reveal rutile in different areas of the images.

Summary and Perspectives on IR-L_UV-365

Thanks to the interdisciplinary cooperation between technical photographers, conservators and scientists, the distribution of rutile could be detected by multiband imaging and it could be distinguished from anatase. The extent to which the present data will help to isolate anatase using multiband imaging needs to be verified on objects with appropriate pigmentation.

The integration of pigment targets into the image is a very good way to connect calibration information with the image. For the calibration of IR-L

El conjunto de imágenes multibanda (Fig. 12) muestra los objetivos de los pigmentos de anatasa y rutilo (polvos) que se agregaron a las imágenes durante el post-procesado.

Las imágenes espectrales, especialmente UV-R_UV-365 junto con IR-L_UV-365, revelan rutilo en diferentes áreas de las imágenes.

Resumen y perspectivas sobre IR-L_UV-365

Gracias a la cooperación interdisciplinar entre fotógrafos técnicos, conservadores-restauradores y científicos, la distribución del rutilo se puede detectar mediante imágenes multibanda y se puede diferenciar de la anatasa. La medida en que los datos actuales ayudarán a aislar la anatasa mediante el uso de imágenes multibanda se debe verificar en objetos con la pigmentación adecuada.

La integración de objetivos de pigmento en la imagen es una muy buena manera de conectar la información de calibración con la imagen. Para la calibración de imágenes IR-L, los objetivos no se pueden omitir, ya que

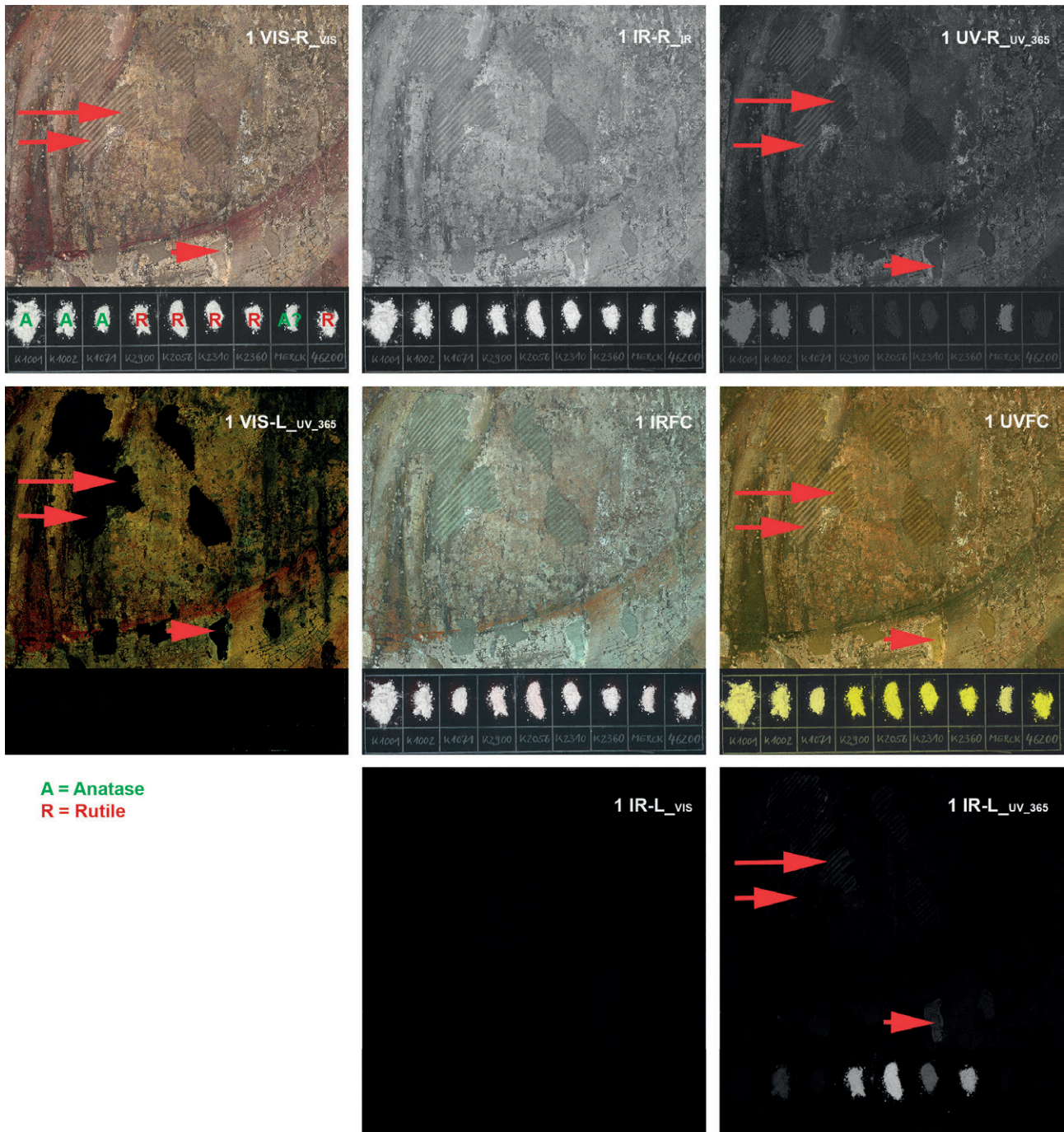


Figure 12 | Detail of the multiband imaging series in Freiburg (Germany) Source: A. Keller.

Figura 12 | Detalle de la serie de imágenes multibanda en Friburgo (Alemania) Fuente: A. Keller.

images, targets cannot be omitted since without them no traceable and reproducible calibration is possible. In addition, targets can also be used to document the $L^* a^* b^*$ values in the image, which is appropriate for better clarification and interpretation of very weak signals.

A larger selection of pigments used on the targets will be tested in the future. Multiband imaging in IR-L needs to be further evaluated by LED-radiation using various narrowband excitations (B-> 430nm, G-> 580nm, R-> 630nm)

As this study has shown, the term titanium dioxide is too unspecific to formulate a precise question about the pigment. The question must be: Anatase or Rutile. It is noted that more recent pigments, with appropriately optimized coatings, demonstrate other optical properties than pigments from older productions. Further investigations of the paint samples proved that even very small rutile impurities are sufficient to yield significant IR luminescence with multiband imaging. It is noted here that titanium dioxide pigments are not the only emitters in the IR. Indeed, extensive investigations into other groups of substances which have IR-L_{UV-365} are still needed. Authors have noted emissions from glass and organic binders, including shellac.

Our work demonstrates how multiband imaging can reveal areas which have different luminescence, areas where compositional differences in our specific cases were confirmed with spectroscopic analysis.

Selected analytical studies complement and enrich our understanding of the luminescence of materials, allowing a useful and effective interpretation of data from non-invasive multiband imaging.

sin ellos no es posible realizar una calibración trazable y reproducible. Además, los objetivos también se pueden utilizar para documentar los valores $L^* a^* b^*$ en la imagen, lo cual es conveniente para una mejor interpretación de señales muy débiles.

En el futuro se probará una selección más amplia de los pigmentos utilizados en los objetivos. Las imágenes multibanda en IR-L deben evaluarse más a fondo mediante la radiación de LED utilizando varias excitaciones de banda estrecha (B-> 430 nm, G-> 580 nm, R-> 630 nm)

Como ha demostrado este estudio, el término dióxido de titanio es demasiado inespecífico para formular una pregunta precisa sobre el pigmento. La pregunta debe ser: Anatasa o Rutilo. Se observa que los pigmentos más recientes, con recubrimientos apropiadamente optimizados, demuestran propiedades ópticas diferentes a las de los pigmentos producidos con anterioridad. Investigaciones posteriores con las muestras de pintura demostraron que incluso unas pequeñas impurezas de rutilo son suficientes para producir una luminiscencia IR significativa con imágenes multibanda. Aquí se señala que los pigmentos de dióxido de titanio no son los únicos emisores en el IR. De hecho, se hace necesario investigar otros grupos de sustancias con IR-L_{UV-365} de forma exhaustiva. En este sentido, los autores han observado emisiones en vidrio y en aglutinantes orgánicos, incluida la gomalaca.

El presente trabajo pone de relieve cómo las imágenes multibanda pueden revelar áreas que tienen diferente luminiscencia, áreas donde las diferencias de composición en nuestros casos específicos se confirmaron con el análisis espectroscópico.

Los estudios analíticos seleccionados complementan y enriquecen la comprensión de la luminiscencia de los materiales, haciendo posible una interpretación útil y eficaz de los datos de imágenes multibanda no invasivas.

References | Bibliografía

- Aldrovandi, A., Buzzegoli, E., Keller, A.T., and Kunzelman, D. (2005). *Investigation of painted surfaces with a reflected UV false color technique*. In art'05, 8th International Conference on Non Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage Lecce, Italy.
- Artesani, A., Bellei, S., Capogrosso, V., Cesaratto, A., Mosca, S., Nevin, A., Valentini, G., and Comelli, D. (2016). Photoluminescence properties of zinc white: an insight into its emission mechanisms through the study of historical artist materials. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 122(12), p. 1053. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0578-6>
- Bacci, M., Picollo, M., Trumpy, G., Tsukada, M., and Kunzelman, D. (2007). Non-invasive identification of white pigments on 20th-century oil paintings by using fiber optic reflectance spectroscopy. *Journal of the American Institute for Conservation*, 46(1), pp. 27-37. <https://doi.org/10.1179/019713607806112413>
- Bridgman, C. F., and Gibson, L. H. (1963). Infrared Luminescence in the Photographic Examination of Paintings and Other Art Objects. *Studies in Conservation*, 8(3), pp. 77-83. <https://doi.org/10.1179/sic.1963.012>
- Casini, A., Lotti, F., Picollo, M., Stefani, L., and Buzzegoli, E. (1999). Image Spectroscopy mapping technique for non-invasive analysis of paintings. *Journal of Studies in Conservation*, 44(1), pp. 39-48. <https://doi.org/10.2307/1506694>
- Cesaratto, A., D'Andrea, C., Nevin, A., Valentini, G., Tassone, F., Alberti, R., Frizzi, R., and Comelli, D. (2014). Analysis of cadmium-based pigments with time-resolved photoluminescence. *Analytical Methods*, 6(1), pp. 130-138. <https://doi.org/10.1039/C3AY41585F>
- Comelli, D., Artesani, A., Nevin, A., Mosca, S., Gonzalez, V., Eveno, M., and Valentini, G. (2017). Time-Resolved Photoluminescence Microscopy for the Analysis of Semiconductor-Based Paint Layers. *Materials (Basel)*, 10(11), p. 1-16. <https://doi.org/10.3390/ma10111335>
- Conti, S., and Keller, A.T. (2010). Il colore nei materiali tessili antichi: standard di riferimento e caratterizzazione dei coloranti per mezzo di indagini ottiche. In M. Ciatti and S. Conti. (Ed.), *Il Restauro dei Materiali Tessili (Le antologie di 'OPD Restauro'. 7)*. Florence, Italy: Centro Di.
- Cucci, C., Delaney, J.K., and Picollo, M. (2016). Reflectance Hyperspectral Imaging for Investigation of Works of Art: Old Master Paintings and Illuminated Manuscripts. *Acc. Chem. Res.*, 49(10), pp. 2070-2079. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00048>
- van Driel, B., Artesani, A., van den Berg, K.J., Dik, J., Mosca, S., Rossenaar, B., Hoekstra, J., Davies, A., Nevin, A., Valentini, G., and Comelli, D. (2018). New insights into the complex photoluminescence behaviour of titanium white pigments. *Dyes and Pigments*, 155, pp. 14-22. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.012>
- Dyer, J., Verri, G., and Cupitt, J. (2013). *Multispectral imaging in reflectance and photo-induced luminescence modes: a user manual*. London: The British Museum. Retrieved from <http://www.britishmuseum.org/pdf/charisma-multispectral-imaging-manual-2013.pdf>
- Dyer, J., and Sotiropoulou, S. (2017). A technical step forward in the integration of visible induced luminescence imaging methods for the study of ancient polychromy. *Herit Sci*, 5, p. 24. <https://doi.org/10.1186/s40494-017-0137-2>
- Fischer, C., and Kakoulli, I. (2006). Multispectral and hyperspectral imaging technologies in conservation: current research and potential applications. *Reviews in Conservation*, 7, pp. 3-16. <https://doi.org/10.1179/sic.2006.51.Supplement-1.3>
- Kolar, T. (2018). Expressiver Realismus im sakralen Raum Wandmalereien von Wilhelm Geyer in Blaubeuren. In *Denkmalpflege in Baden-Württemberg Stuttgart*, 47(3), pp. 184-190.
- Laver, M. (1997). Titanium white. In E. West FitzHugh. (Ed.), *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, Volume 3, pp. 295-355. Washington D. C.: National Gallery of Art, vol. 3.

- Mosca, S., Frizzi, T., Pontone, M., Alberti, R., Bombelli, L., Capogrosso, V., Nevin, A., Valentini, G., and Comelli, D. (2016). Identification of pigments in different layers of illuminated manuscripts by X-ray fluorescence mapping and Raman spectroscopy. *Microchemical Journal*, 124, pp. 775–784. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.038>
- Pique, F., and Verri, G. (2015). *Project Report. Organic Materials in Wall Paintings*. The Getty Conservation Institute. Retrieved from http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/omwp_report.pdf
- Thoury, M., Delaney, J.K., Rie, E.R., Palmer, M., Morales, K., and Krueger, J. (2011). Near-infrared luminescence of cadmium pigments: in situ identification and mapping in paintings. *Appl Spectrosc*, 65(8), pp. 939-951. <https://doi.org/10.1366/11-06230>
- Verri, G. (2009). The spatially resolved characterisation of Egyptian blue, Han blue and Han purple by photo-induced luminescence digital imaging. *Anal Bioanal Chem*, 394(4), pp.1011-1021. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2693-0>

REDISCOVERING LOST DECORATIONS OF 15TH CENTURY WALL PAINTINGS IN THE CHAPEL OF OUR LADY OF THE FOUNTAINS (LA BRIGUE, FRANCE) BY MEANS OF UV-VIS LUMINESCENCE IMAGING

REDESCUBRIMIENTO DE DECORACIONES PERDIDAS EN PINTURAS MURALES DEL SIGLO XV EN LA CAPILLA DE NUESTRA SEÑORA DE LAS FUENTES (LA BRIGUE, FRANCIA) MEDIANTE FOTOGRAFÍA DE LUMINISCENCIA UV-VIS

Sarah Boularand^a, Odile Guillon^a, Fanny Bauchau^a, Jean-Marc Vallet^a

^a*Interdisciplinary Center for Conservation and Restoration of Cultural Heritage – CICRP, France.*

sarahdboularand@gmail.com

Abstract: a study was carried out of 15th century wall paintings in the chapel of Our Lady of the Fountains in La Brigue (France) by means of technical imaging and chemical analyses of paint micro-samples. The combination of both methods enabled the identification of the color range, pigments and techniques of both Italian painters involved in the decoration of the chapel, Giovanni Baleison and Giovanni Canavesio. Degradation processes of pictorial materials were also studied in order to understand the original appearance of the decoration before ageing. Tin foil oxidation and loss of azurite blue particles are some of the degradation processes which were pointed out in this study. UV induced luminescence imaging has provided unexpected information as it led to the rediscovery of a

Resumen: este capítulo presenta el estudio realizado sobre las pinturas murales del siglo XV localizadas en la capilla de Nuestra Señora de las Fuentes en La Brigue (Francia), mediante el uso de fotografía técnica y la realización de análisis químicos de micro-muestras de pintura. La combinación de ambos métodos permitió la identificación de la paleta de colores, pigmentos y técnicas de los pintores italianos Giovanni Baleison y Giovanni Canavesio, involucrados en la decoración de la capilla. El artículo también presenta el estudio de los procesos de degradación de los materiales pictóricos presentes en la pintura mural, con el objetivo de comprender el aspecto original de la obra previo a su envejecimiento. La oxidación de las láminas de estaño y la pérdida de partículas de azurita son algunos de los procesos de degradación identificados en este estudio. Además, la fotografía con luminiscencia UV inducida proporcionó información

disappeared decoration, thanks to the luminescence of residues of the blue layer.

Keywords: 15th century wall painting; azurite degradation; tin foil; gilding; technical imaging; UV luminescence.

Introduction

The chapel of Our Lady of the Fountains is located in La Brigue, in south-east France. More than 220 square meters of wall paintings from the 15th century cover its nave and its apse, thanks to two Italian painters. A painting depicting the life of the Virgin Mary decorates the apse of the chapel and is attributed to Italian artist Giovanni Baleison (Fig. 1). Giovanni Canavesio, an Italian artist contemporary of Baleison, produced the cycle of the Passion of Christ and the Final Judgement that cover the walls of the nave (Fig. 2). According to a cartouche in the nave, the “priest and painter” Canavesio completed the decoration on October 14, 1492 thanks to the donations of pilgrims. Although no historical documentation exists for the apse’s decoration, specialists agree on a date before Canavesio’s paintings, around 1460-75 (Briez, Kovalevsky, Léonelli, and Piau, 1995; Thevenon, and Kovalesky, 1990; Weymuller-Kovalesky, 1985; Roque, 1990; Roques, 1961).

As part of the MONUMENTUM and FIATLUX projects [respectively digital modelling and data management for the conservation of masonry structures¹ and fusion of imaging and time-tracking

inesperada, ya que condujo al redescubrimiento de una decoración desaparecida gracias a la luminiscencia de los restos de la capa pictórica azul.

Palabras clave: pintura mural del siglo XV; degradación de azurita; lámina de estaño; dorado; fotografía técnica; luminiscencia UV.

Introducción

La capilla de Nuestra Señora de las Fuentes se encuentra en La Brigue, en el sureste de Francia. Este santuario cuenta con más de 220 metros cuadrados de pinturas murales que cubren la nave y el ábside y que fueron realizadas en el siglo XV por dos pintores italianos. Por un lado, las pinturas localizadas en el ábside, y que representan la vida de la Virgen María, están atribuidas al artista italiano Giovanni Baleison (Fig. 1). Por otro lado, se sabe que Giovanni Canavesio, contemporáneo a Baleison, produjo el ciclo de pinturas de la Pasión de Cristo y el Juicio Final que cubren las paredes de la nave (Fig. 2). Según una inscripción localizada en la nave, el “sacerdote y pintor” Canavesio completó la obra el 14 de octubre de 1492 gracias a las donaciones de peregrinos. Aunque no existe documentación histórica que date la decoración del ábside, algunos especialistas datan ésta antes de las pinturas de Canavesio, alrededor de 1460-75 (Briez, Kovalevsky, Léonelli y Piau, 1995; Thevenon y Kovalesky, 1990; Weymuller-Kovalesky, 1985; Roque, 1990; Roques, 1961).

Como parte de los proyectos MONUMENTUM y FIATLUX (respectivamente: *Modelización digital y gestión de datos para la conservación de estructuras de mampostería*¹, y *Fusión de imágenes y seguimiento temporal para el estudio de pinturas de geometría compleja*²), un equipo

¹ For more information see the websites: <http://www.agence-nationale-recherche.fr/Project-ANR-13-CORD-0019> and <http://www.monumentum.map.cnrs.fr/>

¹ Para más información, visitar: <http://www.agence-nationale-recherche.fr/Project-ANR-13-CORD-0019> y <http://www.monumentum.map.cnrs.fr/>

² Para más información, visitar: http://www.fiatlux.gamsau.archi.fr/?page_id=12



Figure 1 | View of the apse of the chapel Our Lady of the Fountains in La Brigue (France) painted by Giovanni Baleison in the 15th century.

Figura 1 | Vista del ábside de la capilla Nuestra Señora de las Fuentes en La Brigue (Francia) pintada por Giovanni Baleison en el siglo XV.

for the study of geometrically complex paintings²], a thorough study was carried out of these wall paintings by an interdisciplinary team representing fields such as chemistry, geology, photography, architecture, engineering, mechanics, informatics, conservation-restoration, history and art history. This chapter presents some of the results that

multidisciplinar completó un estudio exhaustivo de las pinturas murales presentadas en este estudio. Este equipo contaba con especialistas en los campos de la química, geología, fotografía, arquitectura, ingeniería, mecánica, informática, conservación-restauración, historia e historia del arte. El objetivo de este capítulo es presentar algunos de los resultados que demuestran la utilidad y aplicación de la luminiscencia UV-VIS en la investigación de pinturas murales.

² For more information see the website:
http://www.fiatlux.gamsau.archi.fr/?page_id=12



Figure 2 | View of the nave of the chapel Our Lady of the Fountains in La Brigue (France) painted by Giovanni Canavesio in 1492.

Figura 2 | Vista de la nave de la capilla Nuestra Señora de las Fuentes en La Brigue (Francia) pintada por Giovanni Canavesio en 1492.

demonstrate the usefulness and application of UV-VIS Luminescence for the investigation of wall paintings.

Methods

This paper presents the results coming from the study of two scenes in the apse, *Reproaches to Saint Thomas* and *Virgin Mary's funeral* attributed to

Métodos

Los métodos de estudio aplicados, así como los resultados, se centran en dos escenas pictóricas localizadas en el ábside, *Los reproches a Santo Tomás* y *El funeral de la Virgen María* atribuidas a Baleison, y dos escenas localizadas en la nave, *La negación de San Pedro* y *El Juicio Final*, realizadas por Canavesio. Los métodos contaron con la realización de fotografías técnicas, seguidas de análisis físico-químicos de muestras, en las que se empleó una

Baleison, and two in the nave, *Denial of Saint Peter* and the *Final Judgment*, attributed to Canavesio. Technical images were taken, followed by physical-chemical analyses of micro samples using a large range of analytical techniques in order to characterize the materials and the techniques used by both painters. Degradation processes of pictorial materials were also studied in order to understand the original appearance of the paintings before ageing.

Technical imaging. Each technical imaging technique helps document and reveal specific and precious information leading to an increased understanding or retrieval of the painting layout and history:

- Visible (VIS) is the most common imaging technique and enables the reproduction of fine details thanks to the high resolution of digital sensors.
- Semi raking-light (SRAK) is obtained by a light source set at an oblique angle to the object (from 25° to almost parallel to a surface) to highlight surface features such as retouches, paint losses and brushstrokes, providing information on the layering or painting technique.
- Ultraviolet induced visible luminescence (UVL) is captured by sending UV radiation to the surface of the painting and acquiring the radiation emitted by the painting in the visible region using a filter (barrier filter) to avoid the reflected UV radiation from reaching the camera sensor. It is used to detect and map the distribution of materials with different chemical composition (e.g. inpainting, varnishes, etc.) (Mairinger, 2000).

amplia gama de técnicas analíticas para la caracterización de los materiales constitutivos y de las técnicas utilizadas por ambos pintores. También se contó con el estudio de los procesos de degradación de los materiales pictóricos para comprender el aspecto original de las pinturas antes del envejecimiento.

Fotografía técnica. Cada una de las técnicas de fotografía ayuda a documentar y revelar información específica y valiosa que permite una mayor comprensión de las obras a estudiar, así como recuperar el diseño original y la historia de las pinturas.

- Fotografía con luz visible (VIS), es la técnica de imagen más común y permite la reproducción de detalles gracias a la alta resolución de los sensores digitales.
- Fotografía con luz rasante (SRAK), se obtiene mediante una fuente de luz configurada en un ángulo oblicuo al objeto (de 25° a casi paralelo a una superficie) para resaltar las características de la superficie, como repintes, pérdidas de pintura y pinceladas, proporcionando información sobre la superposición de las capas o la técnica pictórica.
- Fotografía con luminiscencia visible inducida por ultravioleta (UVL), se captura enviando radiación UV a la superficie de la pintura y adquiriendo la radiación emitida por la pintura en la región visible utilizando un filtro (barrera) para evitar que la radiación UV reflejada llegue al sensor de la cámara. Esta técnica es muy útil para detectar y localizar la distribución de materiales con diferente composición química (por ejemplo: reintegraciones, barnices, etc.) (Mairinger, 2000).
- Fotografía infrarroja (IR), se obtiene al iluminar el objeto con una fuente de luz que emite en el espectro IR en combinación con un filtro específico en la lente de la cámara que bloquea la radiación

- Photographic infrared (IR) images are acquired by illuminating the object with a light source that emits in the IR domain in combination with a filter on the lens of the camera that blocks reflected visible radiation. This technique is used mainly to reveal underdrawings.
- False color imaging techniques (IRfc, UVfc, etc.) are composite images digitally computed by swapping RGB layers in between IR, UV, and VIS regions to discriminate between materials that have the same color but present different spectral behaviors in for instance the IR.

A 36M pixels 24x36 camera without any IR blocking filter was used in order to perform the technical imaging. A lighting system composed of studio flash lights and umbrellas was set up and managed to obtain a homogeneous render for VIS and IR acquisition and to discard any interference of the ambient light. Colorimetric calibration was performed using a color checker in a preliminary picture before each spectral acquisition. UVL images were acquired using UV illuminators consisting of 16 tubes (Philips TL-D 36W BLB) that were placed in 2 ramps of 8 tubes.

A BG39 band-pass filter was placed in front of the lens for VIS and SRAK acquisitions and a Wratten or Lee 87 enabled NIR acquisitions. A BG39 band-pass filter and a Wratten 2E filter were used for UVL acquisitions.

Sample preparation. Micro-fragments were embedded in a clear-casting polyester resin (Sody 33K, Escil) and cut in order to prepare cross-sections. Their surface was polished using 1200 and 2400 silicon carbide grits. The final polishing was carried out using 6000, 8000 and 12000-mesh Micromesh® polishing clothes.

visible reflejada. Esta técnica se utiliza principalmente para revelar dibujos preparatorios localizados bajo el estrato pictórico.

- Las técnicas de imágenes en falso color (IRfc, UVfc, etc.) son imágenes compuestas digitalmente calculadas intercambiando capas RGB entre las regiones IR, UV y VIS para discriminar entre materiales que tienen el mismo color pero presentan comportamientos espectrales diferentes, por ejemplo, en el infrarrojo.

En el proceso de obtención de las fotografías técnicas, se empleó una cámara de 36M píxeles 24x36 sin ningún filtro-barrera infrarrojo. Se instaló un sistema de iluminación compuesto por luces de flash de estudio y sombrillas, que logró obtener una reproducción homogénea para la adquisición inicial de fotografías VIS e IR y descartar cualquier interferencia de la luz ambiental. La calibración colorimétrica se realizó usando una carta de color en una imagen preliminar antes de cada adquisición espectral. Las imágenes UVL se realizaron utilizando lámparas UV compuestas por 16 tubos (Philips TL-D 36W BLB) colocados en 2 rampas de 8 tubos cada una.

Por último, se colocó un filtro de paso de banda BG39 delante de la lente de la cámara para la obtención de fotografías VIS y SRAK, y un filtro Wratten o Lee 87 permitió la adquisición NIR. En el caso de la adquisición UVL, se utilizó un filtro de paso de banda BG39 y un filtro Wratten 2E.

Preparación de muestras. Los micro-fragmentos se englobaron en una resina de poliéster transparente (Sody 33K, Escil) y se cortaron para su examen estratigráfico. Su superficie se pulió con discos abrasivos de papel de carburo de silicio (tamaño de grano: 1200 y 2400). El pulido final se realizó con tejido de pulido Micromesh® de 6000, 8000 y 12000 microns.

Cross-sections were examined under visible and ultraviolet illumination (mercury vapour lamp with a FITC filter) on an Olympus BX60 microscope equipped with an Olympus UC30 camera.

Apparatus and experimental conditions. The cross-sections were imaged and analyzed under low vacuum with the FEI XL 30 Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) of the Plateforme de Recherche Analytique Technologique et Imagerie (PRATIM, Aix-Marseille University, France), equipped with a LaB₆ filament and Energy Dispersive X-Ray analysis (EDAX Genesis equipped with an Apollo 10 SDD detector). The analytical settings used were: 20 keV; back-scattered electron mode; no carbon-coating; pressure of 0.2 Torr.

Two methods were employed for gas-chromatography mass-spectrometry (GC-MS) analyses. In order to determine the presence of natural resins, lipids and waxes, a first set of the samples were treated with a 1:1 solution of Meth-Prep II (TMTFTH: m-(trifluoromethyl) phenyltrimethylammonium hydroxide, 0.2 M in methanol) and toluene (method developed by White, Pilc, Kirby, 1998). To determine the proteinaceous content, a second set of the samples were first subjected to acidic hydrolysis with 6N hydrochloric acid and then treated with a 30% solution of N-tert-butyldimethylsilyl-N-methyltrifluoroacetamide (MTBSTFA) containing 1% *tert*-butyldimethylchlorosilane (TBDMCS) in pyridine (method developed by Colombini, Modugno, Ambrogio, 1999). The derivatized extracts were analyzed with a Thermo Electron Trace gas chromatograph (GC), equipped with a split/splitless injector and a DSQII quadrupole mass spectrometer (MS) detector (electron impact: 70 eV). Chromatographic separations were performed using a DB-5ms capillary column (Agilent, 0.25 mm×0.25 mm×30 m), connected to a 2-m-long deactivated fused silica capillary precolumn.

Las secciones transversales se examinaron con iluminación visible y ultravioleta (lámpara de vapor de mercurio con un filtro FITC) en un microscopio Olympus BX60 equipado con una cámara Olympus UC30.

Instrumentos y condiciones experimentales. Las secciones estratigráficas se observaron y analizaron en vacío en el microscopio electrónico de barrido ambiental FEI XL 30 (ESEM) de la Plateforme de Recherche Analytique Technologique et Imagerie (PRATIM, Universidad Aix-Marseille, Francia), equipado con un filamento LaB₆ y un detector de rayos X por dispersión de energía (EDAX Genesis equipado con un detector SDD Apollo 10). Los ajustes analíticos empleados fueron: 20 keV; modo de electrones retrodispersados; sin revestimiento de carbono; presión de 0,2 Torr.

Se emplearon dos métodos para los análisis de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS). Para determinar la presencia de resinas naturales, lípidos y ceras, un primer conjunto de muestras fueron pretratadas con una solución 1:1 de Meth-Prep II (TMTFTH: m-(trifluorometil) feniltrimetilamonio hidróxido, 0,2 M en metanol) y tolueno (método desarrollado por White, Pilc, Kirby, 1998). Para determinar el contenido proteico, un segundo conjunto de muestras se sometió primero a hidrólisis ácida con ácido clorhídrico 6N y luego se trató con una solución al 30% de N-terc-butildimetilsilil-N-metiltrifluoroacetamida (MTBSTFA) que contenía 1% de terc-butildimetilclorosilano (TBDMCS) en piridina (método desarrollado por Colombini, Modugno, Ambrogio, 1999). Posteriormente, las muestras pretratadas se analizaron con un cromatógrafo de gases Thermo Electron Trace (GC), equipado con un inyector con/sin divisor de flujo (modo "split/splitless") y un detector de espectrometría de masas cuadrupolo DSQII (MS) (impacto de electrones: 70 eV). Las separaciones cromatográficas se realizaron utilizando una columna capilar DB-5ms (Agilent, 0,25 mm×0,25 mm×30 m), conectada a una precolumna capilar de sílice fundida desactivada de 2 m de longitud.

Analyses were also performed using:

- Fourier-Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy with a Spotlight 400 FT-IR Imaging System of Perkin Elmer (analytical parameters: transmission mode; resolution: 4 cm^{-1} ; acquisition range: $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$).
- Raman microspectrometry with an In Via Renishaw instrument equipped with a 785 nm laser, a $\frac{1}{2}$ inch CCD detector and a Leica microscope (magnification: $\times 50$ to $\times 1000$).
- X-Ray Diffraction (XRD) with a D8 Advance (powder method) by Bruker (experimental parameters: θ - 2θ configuration; Co tube; 35 KV-40 mA; angular range: $5\text{--}45^\circ 2\theta$; step size: $0.01^\circ 2\theta$; time per step: 4 s; Si crystal; rotation speed: 0.25 rps).

Los análisis también se realizaron con:

- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) con un sistema de imágenes Spotlight 400 FT-IR de Perkin Elmer (parámetros analíticos: modo de transmisión; resolución: 4 cm^{-1} ; rango de adquisición: $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$).
- Microespectrometría Raman con un instrumento In Via Renishaw equipado con un láser de 785 nm, un detector CCD de $\frac{1}{2}$ pulgada y un microscopio Leica (aumento: $\times 50$ a $\times 1000$).
- Difracción de rayos X (DRX) con un D8 Advance (en método de polvo) de Bruker (parámetros experimentales: configuración θ - 2θ ; tubo Co; 35 KV-40 mA; rango angular: $5\text{--}45^\circ 2\theta$; tamaño del paso: $0.01^\circ 2\theta$; tiempo por paso: 4 s; cristal de Si; velocidad de rotación: 0.25 rps).

Results and Discussion

Combining technical images and chemical analyses allows for a better understanding of a painting's technique and material degradation processes. This approach has been carried out on the four scenes studied.

Materials and pictorial techniques. Sixteen micro-samples were collected from Baleison's paintings. The identified pigments were: azurite, red ochre, yellow ochre, brown ochre, green earth, hematite, charcoal black, calcium carbonate (as calcite coming from lime). Tin foil was also identified. All these pigments charcoal black excepted have natural mineral origins and were commonly used in the Middle Ages and in the Renaissance. Baleison mainly used a fresco technique for the scene *Reproaches to Saint Thomas* (Fig. 3), but some local finishes were applied using an organic binder. An animal glue was used to paint the black trees in the background.

Resultados y discusión

La combinación de la fotografía técnica y los análisis químicos permitió una mejor comprensión de las técnicas pictóricas y los procesos de degradación de los materiales, por lo que este fue el enfoque empleado en las cuatro escenas estudiadas.

Materiales y técnicas pictóricas. Dieciséis micro-muestras fueron extraídas de las pinturas de Baleison. Los pigmentos identificados en las muestras fueron: azurita, ocre rojo, ocre amarillo, ocre marrón, tierra verde, hematita, negro de carbón, carbonato de calcio (como calcita proveniente de la cal). También se identificó lámina de estaño. Todos estos pigmentos, excepto el negro de carbón, tienen origen mineral natural y se usaban comúnmente en la Edad Media y en el Renacimiento. Baleison usó principalmente la técnica del fresco para la escena *Reproches a Santo Tomás* (Fig. 3), pero aplicó algunos retoques a seco usando un aglutinante orgánico. Se utilizó una cola animal para pintar los árboles negros



Figure 3 | Visible light photograph of the scene *Reproaches to Saint Thomas* painted by Baleison.

Figura 3 | Fotografía con luz visible de la escena *Reproches a Santo Tomás* pintada por Baleison.

The same binder, with azurite pigment, was probably used to achieve the blue sky.³ However, in other scenes from the apse, the examination of the samples shows that the lime-based preparation was already dry when the pictorial layers with lime binder were applied. So, G. Baleison also used a lime paint technique.

en el fondo. El mismo aglutinante pudo ser mezclado con azurita para realizar el cielo azul.³ Sin embargo, en otras escenas del ábside, el examen de las estratigrafías muestra que la preparación a base de cal ya estaba seca cuando se aplicaron las capas pictóricas con aglutinante de cal. Por tanto, G. Baleison también usó una técnica de pintura a la cal.

³ GC-MS and FT-IR analyses performed on that sample didn't allow a clear and unequivocal identification of the degraded organic binder.

³ Los análisis GC-MS y FT-IR realizados en esa muestra no permitieron una identificación clara del aglutinante orgánico degradado.



Figure 4 | Visible light photography of the scene *The Denial of Saint Peter* painted by Canavesio.

Figura 4 | Fotografía con luz visible de la escena *La negación de San Pedro* pintada por Canavesio.

Eighteen samples from Canavesio's painting (Fig. 4) were analyzed and revealed a large – and different – color palette: azurite, vermilion, red lake, red ochre, hematite, yellow ochre, lead-tin yellow, malachite, green earth, charcoal black, bone black, calcium carbonate (from lime) and gold and tin metal foils. The important pilgrim's donations mentioned above may explain the richness of the color palette, that includes expensive materials like gold foil, azurite, vermilion and red lake pigments. Canavesio mostly used a lime paint technique, as the preparation was already dry when the pictorial layers were applied. Egg-tempera was used to apply lime-incompatible pigments (such as vermilion, red lake, lead-tin yellow and copper-based minerals like malachite), with in some cases a final layer of pine resin varnish.

Localization of gilding mixtion. Canavesio employed tin foils for the soldiers' armors and in other areas like the andiron in the fireplace, the horse bits or the angels' trumpets. The cross-sections and GC-MS and FT-IR analyses (Fig. 5) show that the tin foils were applied with an oil-based organic mixtion containing some *Pinaceae* resin traces, over a grey underlayer. The degradation process of tin foils involves the transformation of the metallic tin into black tin oxide ($\text{Sn}^{\text{II}}\text{O}$) and micro-cracking of the leaf. In UVL images (Fig. 6), the organic mixtion is easily visible thanks to its high UV-luminescence response, visible through the cracks in the tin leaf. Similarly, residues of the protein-based organic mixtion with some *Pinaceae* resin traces are still apparent in the Saints' halos in the scene *Reproaches to Saint Thomas* (Fig. 3) by Baleison, whereas original tin-gilding has almost entirely disappeared. It displays a high UV-luminescence response that allows for its precise localization (Fig. 7). In the scene *The Virgin Mary's funeral*, also by Baleison, no response from the

En el caso de las pinturas realizadas por Canavesio (Fig. 4), se analizaron dieciocho muestras que revelaron una paleta de colores amplia y diferente: azurita, bermellón, laca rojo, ocre rojo, hematites, ocre amarillo, amarillo de plomo-estaño, malaquita, tierra verde, negro de carbón, negro de hueso, carbonato de calcio (procedente de la cal) y láminas metálicas de oro y de estaño. Las importantes donaciones de peregrinos mencionadas anteriormente pueden explicar la riqueza de la paleta de colores, que incluye materiales en su momento caros como lámina de oro, azurita, bermellón y pigmentos de laca roja. Se identificó que Canavesio usó principalmente una técnica de pintura a la cal, ya que la preparación ya estaba seca cuando se aplicaron las capas pictóricas. El temple al huevo se usó para aplicar pigmentos incompatibles con la cal (como el bermellón, la laca roja, el amarillo de plomo-estaño y minerales a base de cobre como la malaquita), en algunos casos con una capa final de barniz a base de resina de pino.

Localización del dorado al mixtión. Canavesio empleó láminas de estaño para las armaduras de los soldados y en otras áreas como el morillo de la chimenea, los bocados de los caballos o las trompetas de los ángeles. Las secciones estratigráficas y los análisis GC-MS y FT-IR (Fig. 5) muestran que las láminas de estaño se aplicaron con un mordiente orgánico o mixtión a base de aceite que contenía algunas trazas de resina de *Pinaceae*, sobre una capa subyacente gris. El proceso de degradación del pan de estaño implica la transformación del estaño metálico en óxido de estaño negro ($\text{Sn}^{\text{II}}\text{O}$) y la micro-craqueladura de la hoja. En las imágenes UVL (Fig. 6), el mordiente orgánico es fácilmente visible gracias a su alta respuesta de luminiscencia UV, visible a través de las grietas en la lámina de estaño. Del mismo modo, los residuos del mordiente orgánico a base de proteínas con algunas trazas de resina de *Pinaceae* son evidentes en los halos de los santos en la escena *Los reproches a Santo Tomás* (Fig. 3) de Baleison, mientras que el dorado de estaño original ha desaparecido casi por completo. Sin embargo, la intensa señal de luminiscencia UV observada en algunas zonas permite la localización precisa de las zonas originalmente doradas (Fig. 7). En la escena *El funeral de la*

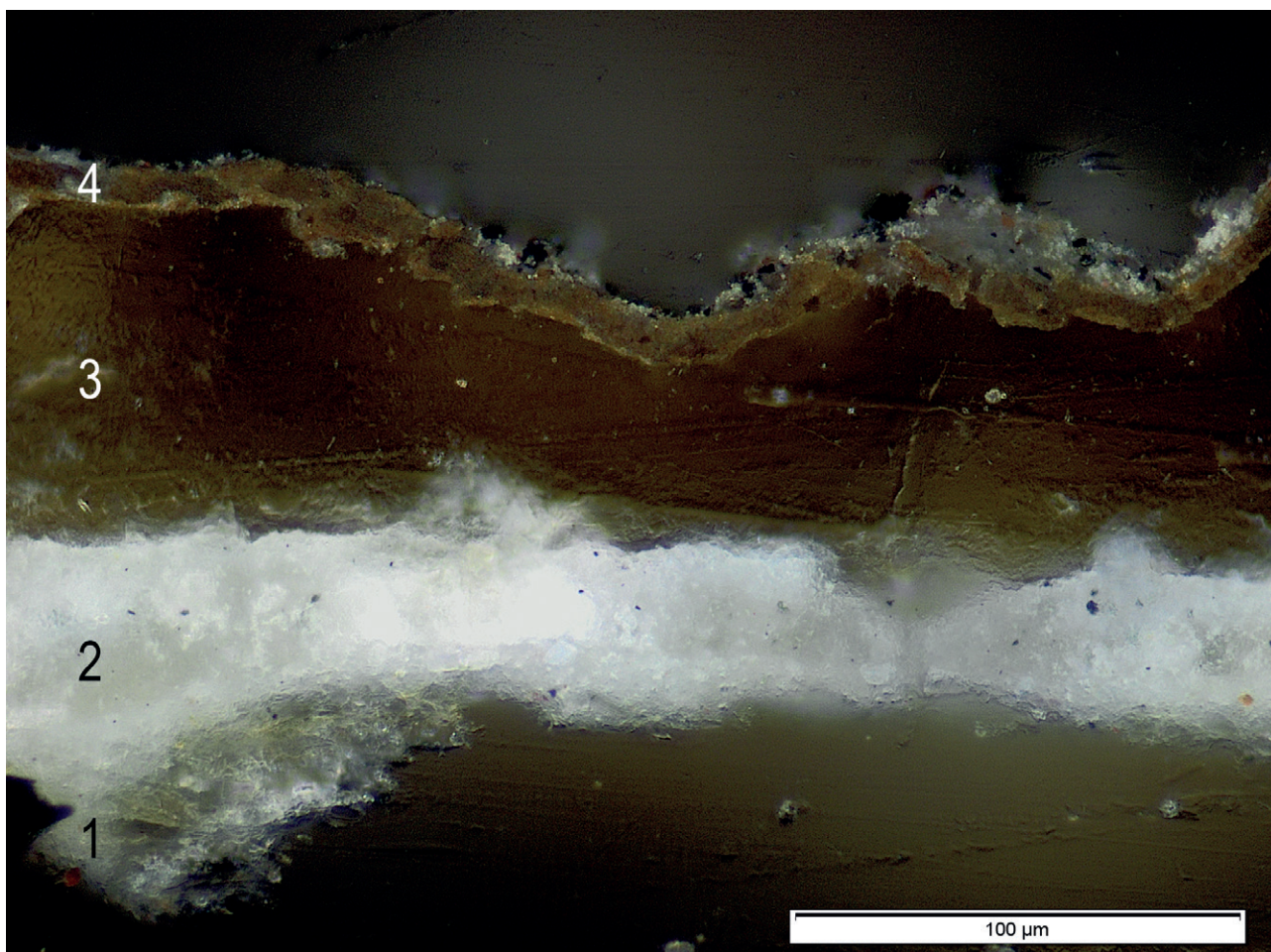


Figure 5 | Cross-section microphotography of a sample collected from the soldier's armor in the scene *The Denial of Saint Peter* painted by Canavesio. The tin foil (4) is applied on an oil-based organic mixtion containing some *Pinaceae* resin traces (3) over a grey pictorial underlayer (2) composed of calcium carbonate (from lime) and black carbon. In the lower part, lime ground can be observed (1).

Figura 5 | Microfotografía de la sección estratigráfica de una muestra extraída de la armadura del soldado en la escena *La negación de San Pedro* pintada por Canavesio. La lámina de estaño (4) se aplica sobre un mordiente orgánico a base de aceite que contiene algunas trazas de resina *Pinaceae* (3) sobre una capa pictórica gris subyacente (2) compuesta de carbonato de calcio (procedente de la cal) y carbono negro. En la parte inferior, se puede observar la preparación de la cal (1).

organic mixtion is observed in the halos (Fig. 8), which means that organic residues of the tin-gilding have probably been removed completely during the 1961 mechanical removal of later superimposed decoration.

Virgen María, también de Baleison, no se observa respuesta del mordiente orgánico en los halos (Fig. 8), lo que significa que los residuos orgánicos de los dorados probablemente se eliminaron por completo durante la eliminación mecánica en 1961 de una decoración superpuesta posterior.



Figure 6 | UVL imaging of the scene *The Denial of Saint Peter* painted by Canavesio.

Figura 6 | Imágenes UVL de la escena *La negación de San Pedro* pintada por Canavesio.



Figure 7 | Detail of the UVL imaging of the Saints' halos in the scene *Reproaches to Saint Thomas*, painted by Baleison. The organic mixtion that was used to fix the tin foil displays a high UV luminescence response, which allows for its localization.

Figura 7 | Detalle de las imágenes UVL de los halos de los santos en la escena *Los reproches a Santo Tomás*, pintada por Baleison. El mordiente orgánico que se utilizó para fijar la lámina de estaño muestra una alta respuesta de luminiscencia UV, lo que permite su localización.

Both painters used tin foils differently. Baleison probably covered them with a yellow varnish in order to imitate gold color. Even though the analyses of tin foil residues do not reveal any presence of yellow varnish⁴, the hypothesis of the use of this common medieval varnish is supported by the presence of

En las decoraciones doradas, los pintores utilizaron las láminas de estaño de manera diferente. Baleison probablemente los cubrió con un barniz amarillo para imitar el color dorado del oro. Aunque los análisis de los residuos de las láminas de estaño no revelan ninguna presencia de barniz amarillo⁴, la hipótesis del uso de este barniz medieval

⁴ This technique is traditionally called *auripetrum*, *colradura*, *doratura* or *deauracio facilis* and was commonly used in medieval painting (Leturque, 2015, pp. 332; Mounier, Daniel, Bechtel, 2009, pp. 402). Although yellow varnish is used over tin foils to imitate gold leaf, it displays a light yellow color that is slightly different from the effect of genuine gold decoration (Leturque, 2015).

⁴ Esta técnica se llama tradicionalmente *auripetrum*, *corladura*, *doratura* o *deauracio facilis* y se usa comúnmente en la pintura medieval (Leturque, 2015, pp. 332; Mounier, Daniel, Bechtel, 2009, pp. 402). Aunque el barniz amarillo se usa sobre láminas de estaño para imitar el pan de oro, muestra un color amarillo claro que es ligeramente diferente del efecto de la decoración de oro puro (Leturque, 2015).



Figure 8 | Detail of the UVL imaging of the scene *The Virgin Mary's funeral* painted by Baleison where the absence of UV-luminescence response of the organic mixture in the Saints' halos indicates that all tin gilding residues must have been removed during the removal in the 1960s of the superimposed decoration.

Figura 8 | Detalle de las imágenes UVL de la escena *El funeral de la Virgen María* pintado por Baleison, donde la ausencia de respuesta de luminiscencia UV del mordiente orgánico en los halos de los Santos indica que todos los residuos del dorado con pan de estaño se deben haber perdido durante el desencalado en los años 1960 de una decoración superpuesta.

a yellow underlayer below the gilding. This yellow ochre underlayer could have been a preparatory step before the gilding and it is now visible as a

común está respaldada por la presencia de una capa inferior amarilla debajo del falso dorado. Esta capa inferior de color amarillo ocre podría haber sido un paso preparatorio

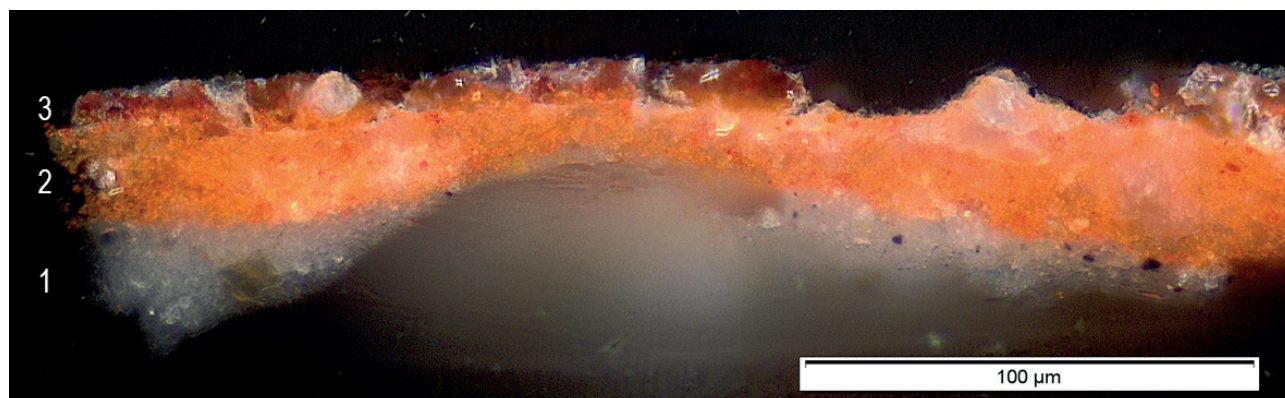


Figure 9 | Cross-section microphotography of a sample collected from the dark red of the soldier's knee from the scene *The Denial of Saint Peter*. The upper pictorial layer (3) consists of a red lake and contains few vermillion particles. It covers a red ochre underlayer (2) applied upon the lime ground (1).

Figura 9 | Microfotografía de sección estratigráfica de una muestra extraída del rojo oscuro de la rodilla del soldado de la escena *La negación de San Pedro*. La capa pictórica superior (3) consiste en una laca roja y contiene pocas partículas de bermellón. Cubre una capa inferior de ocre rojo (2) aplicada sobre una preparación de cal (1).

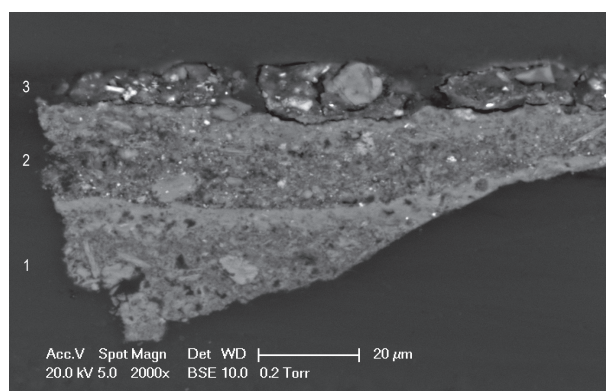


Figure 10 | ESEM-EDAX image of the cross-section of a sample collected in the dark red of the soldier's knee in the scene *The Denial of Saint Peter*. The red lake upper layer (3) containing few grains of vermillion is applied over a red ochre underlayer (2). In the lower part, the lime ground (1) is visible.

Figura 10 | Imagen de ESEM-EDAX de la sección estratigráfica de una muestra extraída en el rojo oscuro de la rodilla del soldado en la escena *La negación de San Pedro*. La capa superior de laca roja (3) que contiene pocos granos de bermellón se aplica sobre una capa inferior a base de ocre rojo (2). En la parte inferior, se aprecia la preparación de cal (1).

consequence of tin foil degradation and removal. On the other hand, Canavesio used the tin foil in order to give a silver-like metallic reflection in the soldiers' armor, and he used gold leaves in the decoration of the halos⁵.

antes del dorado y ahora es visible como consecuencia de la degradación y eliminación de las láminas de estaño. Por otro lado, Canavesio usó el pan de estaño para dar un reflejo metálico plateado en la armadura de los soldados, mientras que usó pan de oro en la decoración de los halos⁵.

⁵ Note that, in Canavesio paintings, the underlayers of tin metallic decoration are grey for the soldiers' armor while they are yellow for the angels' trumpets (not analyzed). Therefore, Canavesio may have used three types of *gilded* decoration: silver-like decoration with tin foil (soldiers' armor), light yellow gilding with tin foil covered by a yellow varnish (angels' trumpets) and real gilding with gold leaf (saints' halos).

⁵ Téngase en cuenta que en las pinturas de Canavesio, las capas subyacentes de la decoración metálica del pan de estaño son grises para la armadura de los soldados, mientras que son amarillas para las trompetas de los ángeles (no analizadas). Por lo tanto, Canavesio puede haber usado tres tipos de decoración dorada: decoración plateada con láminas de estaño (armadura de soldados), dorado claro con láminas de estaño cubierto con un barniz amarillo (trompetas de ángeles) y dorado auténtico con pan de oro (halos de los santos).

Localization of red lake. In the scene *The Denial of St Peter* by Canavesio, UVL imaging (Fig. 4) highlights the use of two different red pigments in order to create shadows and lights on the red tones of the soldier's trousers and the lady's dress, as shown by two different UV luminescence responses. The analytical study of micro-samples (in the soldier's knee, the robe of an angel and the robe of Saint Andre in the *Final Judgement* scene) indicates that here red lake and vermillion are combined or alternated over an underlying red ochre layer (Figs.9, 10). UVL imaging allows the precise localization of the red lake, which displays a strong fluorescence. Red lake is used to obtain a dark red tone while the vermillion layer provides an orange-red color which is slightly lighter than the red lake.

Rediscovery of lost azurite decorations. Saint Peter's robe is surprisingly flat in all the scenes of the nave (Fig. 2) and has an unusual pink color, while the Saint is traditionally depicted wearing a blue robe with a yellow mantle. Some slight blue lines can be observed over the pink background and analyses performed on a sample from these blue lines in the *Denial of Saint Peter* (Fig. 4) reveal the use of azurite pigment. As seen in the cross-section (Fig. 11), the grains of azurite are coarse (15 to 30 μm) and have an intense blue color. As the grain dimensions of azurite are large, the space between them is large and very little material binds them (Fig. 12). In these areas, calcium oxalates⁶ are detected using a FT-IR spectroscopy. These are likely to be a consequence of the degradation of the organic binder. It is possible that this degradation process may have led to a loss of the blue pigment particles and the disappearance of the blue highlights from Saint Peter's robe, revealing the pink underlayer. In addition, UV luminescence shows lines of drapery (Fig. 13). These must be residues of

Localización de la laca roja. En la escena *La negación de San Pedro* de Canavesio, las fotografías con UVL (Fig. 4) resaltan el uso de dos pigmentos rojos diferentes para crear sombras y luces en los tonos rojos de los pantalones del soldado y del vestido de la dama, como lo muestran las dos diferentes respuestas de luminiscencia UV. El estudio analítico de las estratigrafías (en la rodilla del soldado, la túnica de un ángel y la túnica de San Andrés en la escena del *Juicio Final*) indica que aquí la laca roja y el bermellón se combinan o se alternan sobre una capa ocre rojo subyacente (Figs. 9, 10). Las imágenes UVL permiten la localización precisa de la laca roja, que muestra una fuerte fluorescencia. La laca roja se utiliza para obtener un tono rojo oscuro, mientras que el estrato bermellón proporciona un color rojo anaranjado que es ligeramente más claro que la laca roja.

Redescubrimiento de decoraciones perdidas de azurita. La túnica de San Pedro es sorprendentemente plana en todas las escenas de la nave (Fig. 2) y tiene un color rosa inusual, mientras que el santo se representa tradicionalmente con una túnica azul con un manto amarillo. Se pueden observar algunas líneas azules leves sobre el fondo rosado y los análisis realizados en una muestra de estas líneas azules de *La negación de San Pedro* (Fig. 4) revelan el uso de pigmento azurita. Como se ve en la sección estratigráfica (Fig. 11), los granos de azurita son gruesos (15 a 30 μm) y tienen un color azul intenso. Como las dimensiones de las partículas de azurita son grandes, el espacio entre ellas es grande y muy poco material las une (Fig. 12). En estas áreas, los oxalatos de calcio⁶ se han detectado mediante espectroscopía FT-IR. Es muy probable que sean consecuencia de la degradación del aglutinante orgánico. Es posible que este proceso de degradación haya provocado la pérdida de las partículas de pigmento azul y la desaparición de los realces azules de la túnica de San Pedro, dejando a la vista la capa inferior rosa. Además, la luminiscencia UV muestra líneas de ropajes (Fig. 13).

⁶ Metallic oxalates are a degradation product of organic substances (Lluveras, Boularand, Andreotti, Vendrell-Saz, 2010).

⁶ Los oxalatos metálicos son un producto de degradación de sustancias orgánicas (Lluveras, Boularand, Andreotti, Vendrell-Saz, 2010).

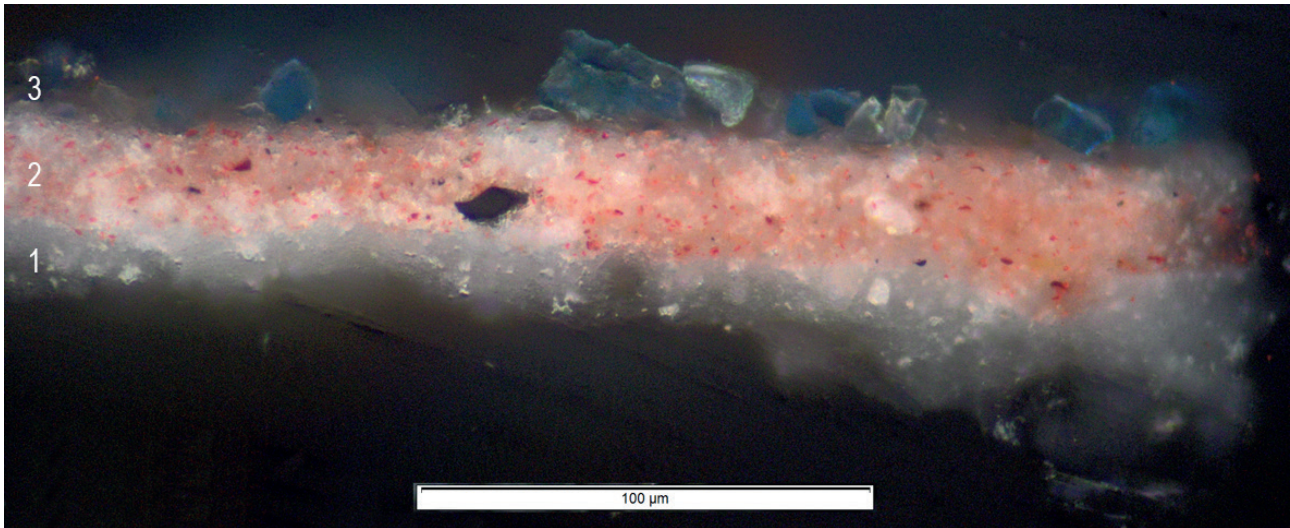


Figure 11 | Cross-section microphotography of a sample collected in the blue highlights of Saint Peter's robe in the scene *The Denial of Saint Peter*. The blue pictorial layer (3) contains coarse grains of azurite with residues of an organic binder. The pink underlayer (2) is a mixture of hematite and lime and covers the lime ground (1).

Figura 11 | Microfotografía de la sección estratigráfica de una muestra extraída en los realces azules de la túnica de San Pedro en la escena *La negación de San Pedro*. La capa pictórica azul (3) contiene granos gruesos de azurita con residuos de un aglutinante orgánico. La capa inferior rosa (2) es una mezcla de hematita y cal y cubre la preparación de cal (1).

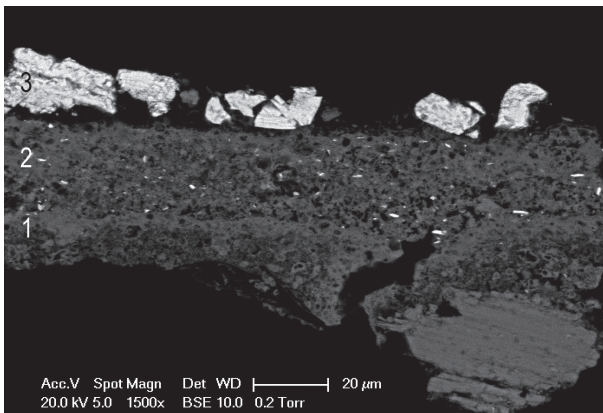


Figure 12 | ESEM-EDAX image of the cross-section of a sample collected in the blue highlights of Saint Peter's robe from the scene *The Denial of Saint Peter*. A very small amount of the binder can be observed around the large azurite grains.

Figura 12 | Imagen de ESEM-EDAX de la sección estratigráfica de una muestra extraída en los realces azules de la túnica de San Pedro de la escena *La negación de San Pedro*. Se puede observar una cantidad muy pequeña del aglutinante alrededor de los grandes granos de azurita.

a disappeared pictorial layer, probably the damaged and disappeared azurite layer.

By decomposing the digital color UVL image into three-color layers (red, green and blue or RGB) it becomes possible to obtain more information

Estos deben ser restos de un estrato pictórico desaparecido, probablemente la capa pictórica de azurita degradada y desaparecida.

Al descomponer la imagen color digital UVL en capas de tres colores (rojo, verde y azul o RGB) es posible obtener



Figure 13 | Detail of Saint Peter's robe in the scene *The Denial of Saint Peter* painted by Canavesio. UVL image.

Figura 13 | Detalle de la túnica de San Pedro en la escena *La negación de San Pedro* pintada por Canavesio. Imagen UVL.

from this image. Most detail about these drapery lines comes from the green image⁷. A subsequent contrast treatment of this last layer highlights the

más información de esta imagen. La mayoría de los detalles sobre estas líneas de ropajes provienen de la imagen verde⁷. El posterior tratamiento de contraste de esta última

⁷ The coding of a digital color image is made according to three elements (color channels) which are commonly interpreted as coordinates in the RGB (Red-Green-Blue) color space. As each color channel corresponds to a separate image layer (R ($\lambda=700$ nm), G ($\lambda=546.1$ nm) or B ($\lambda=435.6$ nm)), it is then possible to look at the response of materials for each of them and, more specifically, it is possible to see the azurite thanks to its emission of radiation in a range between 400 and 600 nm. Indeed, as in one hand the emission of the UV tubes is centered on 350-400 nm and partially masks the response of the azurite in the B layer and on the other hand as the underlying pink layer preferentially emits in the 600-800 nm domain and masks the response in the R layer, so only the G layer clearly shows traces of this pigment.

⁷ La codificación de una imagen digital en color se realiza de acuerdo con tres elementos (canales de color) que comúnmente se interpretan como coordenadas en el espacio de color RGB (Rojo-Verde-Azul). Como cada canal de color corresponde a una capa de imagen separada (R ($\lambda=700$ nm), G ($\lambda=546.1$ nm) o B ($\lambda=435.6$ nm)), es posible observar la respuesta de los materiales para cada uno de ellos, y, más específicamente, es posible ver la azurita gracias a su emisión de radiación en un rango entre 400 y 600 nm. De hecho, como por un lado la emisión de los tubos UV se centra en 350-400 nm y enmascara parcialmente la respuesta de la azurita en la capa B y, por otro lado, como la capa rosa subyacente emite preferentemente en un rango de 600-800 nm y enmascara la respuesta en la capa R, sólo la capa G muestra claramente rastros de este pigmento.



Figure 14 | Detail of Saint Peter's robe in the scene *The Denial of Saint Peter* painted by Canavesio. Red, green and blue (RGB) layers of the UVL image.

Figura 14 | Detalle de la túnica de San Pedro en la escena *La negación de San Pedro* pintada por Canavesio. Capas rojas, verdes y azules (RGB) de la imagen UVL.

luminescence responses and allows distinguishing some of the brushstrokes of the disappeared layer (Fig. 14).

The original blue drapery probably almost covered the pink underlayer, as a similar layering can be observed in another of Canavesio's wall painting, where Saint Peter's robe still conserves a blue layer applied over a red-pink underlayer⁸. A loss of azurite particles had occurred in several other zones of the scene. These areas nowadays reveal dark grey underlayers, for example, the bicolor jacket of the soldier that was originally yellow and dark blue and the sky, which must have been a dark intense blue tone. In the wall paintings investigated here, the binder of the azurite pictorial layers could not be identified. However, the presence of egg was detected in a malachite green layer the from *Final Judgement* scene, by GC-MS analysis.

capa resalta las respuestas de luminiscencia y permite distinguir algunas pinceladas de la capa desaparecida (Fig. 14).

Los ropajes azules originales probablemente cubrían prácticamente por completo el estrato inferior rosa, ya que se puede observar una superposición de capas similar en otra pintura mural de Canavesio, donde la túnica de San Pedro aún conserva la capa pictórica azul aplicada sobre un fondo rojo-rosado⁸. La pérdida de partículas de azurita se observa en otras zonas de la misma escena. Estas áreas hoy en día revelan estratos subyacentes de color gris oscuro, por ejemplo, la chaqueta bicolor del soldado que originalmente era amarilla y azul oscuro, o el cielo, que debió haber sido un tono azul intenso oscuro. En las pinturas murales analizadas no se pudo identificar el aglutinante empleado en las capas pictóricas de azurita. Sin embargo, se detectó la presencia de huevo en una capa pictórica verde de malaquita de la escena del *Juicio Final* mediante análisis GC-MS.

⁸ This painting depicts the same scenes of the cycle of passion of Christ and decorates the church of Our Lady of Sorrows in Peillon (France). Images can be seen in the on-line photography library *Photothèque des Monuments Historiques Patrimoines Drac Paca* on the website: www.paca.culture.gouv.fr/banquelimages/imago/

⁸ Esta pintura representa las mismas escenas del ciclo de la pasión de Cristo y decora la iglesia de Nuestra Señora de los Dolores en Peillon (Francia). Las imágenes se pueden ver en la biblioteca de fotografía en línea *Photothèque des Monuments Historiques Patrimoines Drac Paca* en el sitio web: www.paca.culture.gouv.fr/banquelimages/imago/



Figure 15 | Detail of the background landscape in the scene *Reproaches to Saint Thomas* by Baleison. Visible light photography.

Figura 15 | Detalle del paisaje de fondo en la escena *Reproches a Santo Tomás* por Baleison. Fotografía de luz visible.



Figure 16 | Detail of the background landscape in the scene *Reproaches to Saint Thomas* by Baleison. UVL image.

Figura 16 | Detalle del paisaje de fondo en la escena *Reproches a Santo Tomás* por Baleison. Imagen UVL.



Figure 17 | Detail of the background landscape in the scene *Reproaches to Saint Thomas* by Baleison. Contrasted green layer of the UVL image.

Figura 17 | Detalle del paisaje de fondo en la escena *Reproches a Santo Tomás* por Baleison. Capa verde contrastada de la imagen UVL.

Studies of Baleison's technique showed only few azurite grains, detected on the dark grey dress of the Virgin Mary in the *The Dormition of the Virgin* scene and in the dark sky in the *Reproaches to Saint Thomas*. In this last scene, the UVL images, once more, highlight the residues of disappeared azurite pictorial layers and reveal the presence of two blue castles (Figs. 15-17) in the background landscape, which are not visible anymore.

Medieval wall paintings are frequently affected by a loss of azurite grains, mainly due to both grain size and lack of binder. Azurite is a natural mineral copper-based pigment, which shows variation of blue tone depending on the size of its particles (grain size). Coarse particles display a dark intense blue tone, while small-size particles have lighter blue tones (Gettens and Fitzhugh, 1993). This characteristic was a technical constraint for medieval painters who preferred dark blue colors and had to handle coarse paints using a paintbrush. During this period, azurite was traditionally applied in aqueous binders, like egg or glue, in order to obtain a matt silky surface. The best effects were obtained with a low binder to pigment ratio or with another technique consisting of sprinkling the blue pigment particles into a fresh underlayer (Sanyova, 2011, pp.179). Consequently, these aesthetical and technical aspects reflecting the taste of that time are responsible for a greater weakness of blue azurite pictorial layers (in comparison to others pigmented layers). These blue layers have developed higher local deterioration resulting in the loss of the coarse particles in case of binder degradation.

Los estudios de la técnica de Baleison evidenciaron sólo unos pocos granos de azurita, detectados en el vestido gris oscuro de la Virgen María en la escena *Tránsito de la Virgen María* y en el cielo oscuro en los *Reproches a Santo Tomás*. En esta última escena, una vez más las imágenes UVL resaltan los restos de las capas pictóricas de azurita desaparecidas y revelan la presencia de dos castillos azules (Figuras 15-17) en el paisaje de fondo, que ya no son visibles.

Las pinturas murales medievales con frecuencia se ven afectadas por una pérdida de granos de azurita, principalmente debido al tamaño del grano y a la falta de aglutinante. La azurita es un pigmento mineral natural a base de cobre, que muestra una variación del tono azul según el tamaño de sus partículas (tamaño de grano). Las partículas gruesas muestran un tono azul intenso y oscuro, mientras que las partículas de tamaño pequeño tienen tonos azules más claros (Gettens y Fitzhugh, 1993). Esta característica era una limitación técnica para los pintores medievales que preferían los colores azul oscuro y tenían que aplicar la pasta pictórica azul de textura gruesa difícilmente manejable con un pincel. Durante este período, la azurita se aplicó tradicionalmente con aglutinantes acuosos, como huevo o cola, para obtener una superficie sedosa mate. Los mejores resultados se obtenían con una proporción de aglutinante inferior a la del pigmento o con otra técnica pictórica que consistía en esparcir las partículas de pigmento azul sobre una preparación aún húmeda (Sanyova, 2011, pp.179). En consecuencia, estos aspectos estéticos y técnicos derivados del gusto de la época son responsables de una mayor debilidad de las capas pictóricas de azurita (en comparación con otros estratos pigmentados). Estas capas pictóricas azules han desarrollado un mayor deterioro localizado que resulta en la pérdida de partículas gruesas de pigmento cuando el aglutinante se ha degradado.

Conclusion

The combination of chemical characterization of micro-samples and technical imaging has provided interesting results about the pictorial techniques, the materials and degradation processes that affect the 15th century Italian wall-paintings of *Our Lady of the Fountains*. UVL imaging was a particularly valuable tool for understanding the original decoration before ageing, and it allowed the rediscovery of lost azurite decorations thanks to the UV-luminescent response of the blue layer's residues. Moreover, this non-invasive technique enabled a quick localization of organic materials used in the painting, such as the red lake pigment and the organic mixtion used in the metallic decoration.

Acknowledgements

This work was conducted in the framework of two research projects:

MONUMENTUM research project (n° ANR-13-CORD-0019 ; 2013-2017) in the framework of the "Contenus numériques et interactions (CONTINT) 2013" program funded by that French National Research Agency (Agence Nationale de la Recherche).

FIATLUX research project in the framework of 'Imag'In Challenge' (2015-2017), an interdisciplinary project funded by the French National Scientific Research Centre (CNRS).

We also acknowledge R. Jourdan (regional curator) and J. Tugas (curator) at the Regional Conservation on Historic Buildings. The village of La Brigue is equally acknowledged for allowing us to carry out this research project.

Conclusión

La combinación entre la caracterización química de micromuestras y la fotografía técnica ha proporcionado resultados interesantes para la identificación de las técnicas pictóricas, los materiales y los procesos de degradación que afectan a las pinturas murales del siglo XV en la capilla de Nuestra Señora de las Fuentes. La fotografía UVL fue una herramienta particularmente valiosa para comprender la decoración original antes de su envejecimiento, y permitió el redescubrimiento de las decoraciones de azurita perdidas gracias a la respuesta de luminiscencia UV de los restos de las capas pictóricas azules. Además, esta técnica no invasiva permitió la rápida localización de los materiales orgánicos utilizados en la pintura, como el pigmento laca roja y el mordiente utilizado para la decoración con lámina metálica.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó en el marco de dos proyectos de investigación:

Proyecto de investigación MONUMENTUM (n° ANR-13-CORD-0019; 2013-2017) en el marco del programa "Contenus numériques et communications (CONTINT) 2013" financiado por la Agencia Nacional de Investigación de Francia (Agence Nationale de la Recherche).

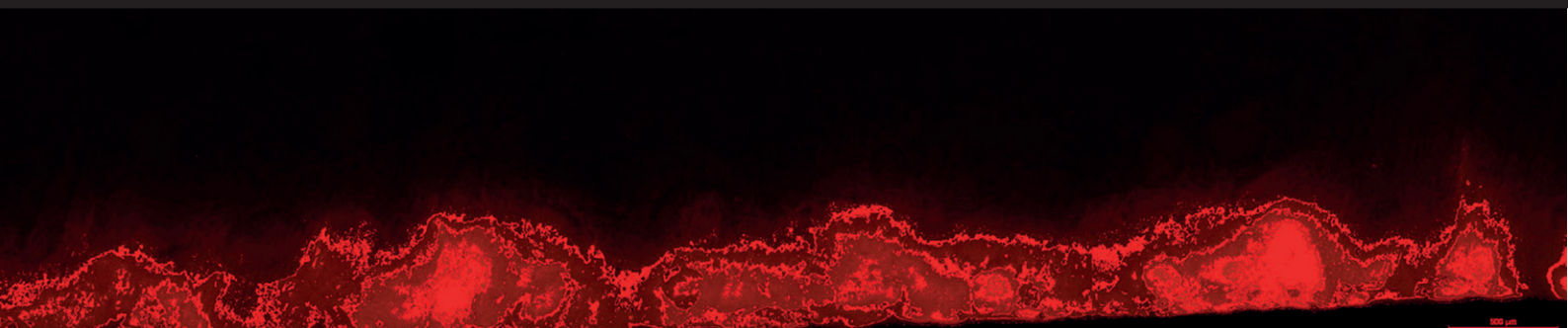
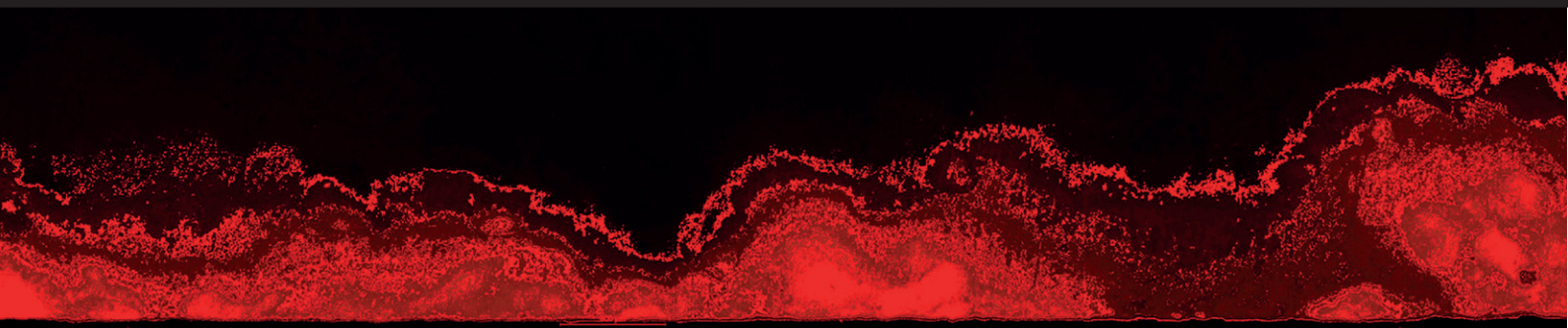
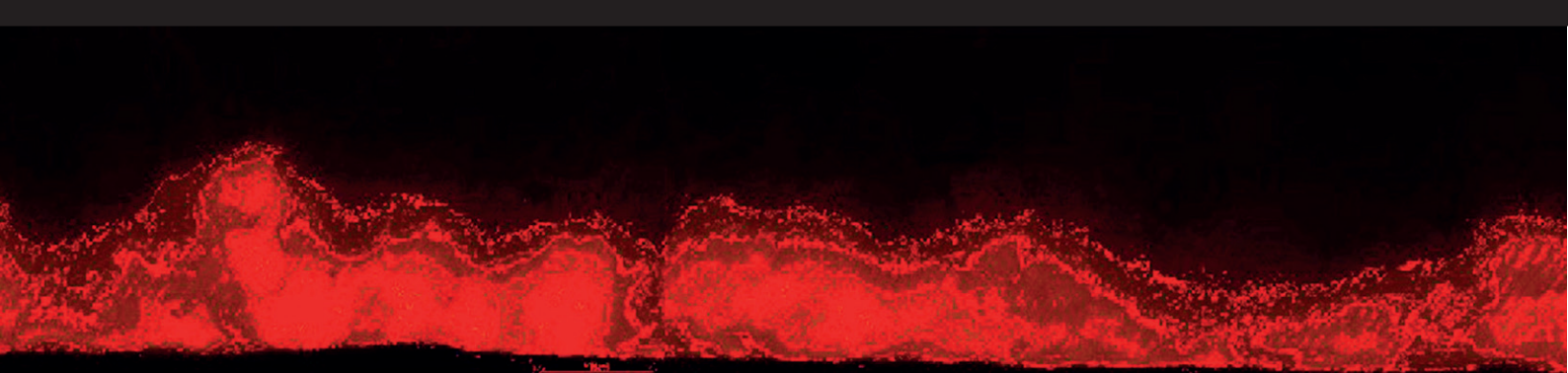
Proyecto de investigación FIATLUX en el marco de "Imag'In Challenge" (2015-2017), un proyecto interdisciplinar financiado por el Centro Nacional de Investigación Científica (CNRS) de Francia.

También queremos dar las gracias a R. Jourdan (conservador regional) y J. Tugas (conservador) en la Conservación Regional de Edificios Históricos. Agradecemos igualmente a la localidad de La Brigue por permitirnos llevar a cabo este proyecto de investigación.

References | Bibliografía

- Avena, B. (2006). *Notre-Dame des Fontaines. La Chapelle Sixtine des Alpes Maritimes*. Borgo San Dalmazzo, Italy: Edizioni Martini, IInd Edition.
- Cosentino, A., Stout, S., and Scandurra, C. (2015). Innovative imaging techniques for examination and documentation of mural paintings and historical graffiti in the catacombs of San Giovanni, Syracuse. *International Journal of Conservation Science*, 6(1), pp. 23-34.
- Colombini, M. P., Modugno, F., and Ambrogio, G. (1999). Two procedures for suppressing interference from inorganic pigments in the analysis by gas chromatography-mass spectrometry of proteinaceous binders in paintings. *Journal of chromatography A*, 846(1), pp. 101-111. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00192-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00192-2)
- Gettens, R.J., and Fitzhugh, E.W. (1993) Azurite and Blue Verditer. In Roy, A. (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* Vol. 2, pp. 23-35. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press.
- Briez, S., Kovalevsky, S., Léonelli, M. C., and Piau, D. (1995). *La peinture médiévale dans le Midi de la France. L'encyclopédie iconographique n°1: Alpes Méridionales*. CIDRPPA, KODIRIS, Art'Hist editor, Saint-Remèze, CD Rom catalogue, France, 11-25.
- Leturque, A. (2015). *Sensim per partes discuntur quae libetartes...* Chaque art s'apprend lentement, pas à pas... Mise en regard d'un savoir écrit sur l'art de peindre au Moyen Âge (le Liber diversarum artium - Ms H277 - Bibliothèque inter-universitaire de Montpellier - Faculté de Médecine) et d'un savoir-faire pratique (les œuvres peintes sur murs et sur panneaux de bois en Catalogne aux XII^e et XIII^e siècles). PhD thesis, Montpellier, France: Université Paul Valéry of Montpellier 3 and Universitat Autònoma of Barcelona. <https://doi.org/10.4000/cem.14409>
- Lluveras, A., Boularand, S., Andreotti, A., and Vendrell-Saz, M. (May, 2010). Degradation of azurite in mural paintings: distribution of copper carbonate, chlorides and oxalates by SRFTIR. *Journal of Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 99(2), pp. 363-375. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5673-5>
- Mairinger, F. (2000). The ultraviolet and fluorescence study of paintings and manuscripts. In Creagh, D. C. and Bradley, D. A. (Ed.), *Radiation in Art and Archaeometry*, pp. 56-75. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044450487-6/50050-X>
- Mounier, A., Daniel, F. and Bechtel, F. (2009). L'illusion de l'or. Imitation de dorure dans les peintures murales médiévales. *Journal of ArchéoSciences, revue d'archéométrie*, 33, pp. 397-403. <https://doi.org/10.4000/archeosciences.2527>
- Roque, P. (1990). *Notre Dame des Fontaines. La Brigue*. Nice, France: Serre éditeur.
- Roques, M. (1961). *Les peintures murales du sud-est de la France. XIII^e au XVI^e siècle*. Paris, France: Editions A. et J. Picard & Cie., pp. 341-354.
- Sanyova, J. (2011). Lapis et azurite, minerais bleus utilisés pour la fabrication de pigments. In Toussaint, J. (Ed.), *Regards sur le bleu. Turquoise, saphir, lapis et autres minéraux bleus dans l'art et l'archéologie*. Namur, Belgique: Société archéologique de Namur, pp. 162-183.
- Thevenon, L., and Kovalevsky, S. (1990). *La Brigue. Morignol, Realdo, Piaggia, Upega, Carnino, Notre-Dame-des-Fontaines*. Nice, France: Serre éditeur, pp. 86-111.
- Thevenon, L. (1997). Giovanni Canavesio (actif de 1472 à 1500) - Décorateur de Notre-Dame des Fontaines à la Brigue - Sources et influences. *Nice Historique*, 2, pp. 106-114. Retrieved from <http://www.nicehistorique.org/vwr/?nav=Index&document=3264&num=&annee=1997>

- Verri, G., Comelli, D., Cather, S., Saunders, D., and Piqué, F. (Mar. 2008). Post-capture data analysis as an aid to the interpretation of ultraviolet-induced fluorescence images. In Stork, D. G. and Coddington, J. (Ed.), *Computer Image Analysis in the Study of Art* Vol. 6810, pp. 1-12. San Jose, California, USA: Proc. of SPIE-IS&T Electronic Imaging. <https://doi.org/10.1117/12.764463>
- Weymuller-Kovalesky, S. (1984-85). *Les fresques de Jean Canavesio au sanctuaire de Notre-Dame des Fontaines (1492). La Brigue (Alpes-Maritimes)*, mémoire de maîtrise sous la direction de Mlle G. Demians d'Archimbaud, Aix-en-Provence, France: Université de Provence.
- White, R., Pilc, J., and Kirby, J. (1998). Analyses of paint media. *National Gallery Technical Bulletin*, 19, pp. 74-95.



LUMINESCENT STAINING WITH RHODAMINE B TO STUDY THE PENETRATION OF CALCIUM HYDROXIDE-BASED (CA (OH)₂) NANOPARTICULATED CONSOLIDANTS TO PRESERVE ROCK ART

TINCIÓN LUMINISCENTE CON RODAMINA B PARA ESTUDIAR LA PENETRACIÓN DE CONSOLIDANTES NANOPARTICULADOS A BASE DE HIDRÓXIDO DE CALCIO (CA (OH)₂) EN LA CONSERVACIÓN DE ARTE RUPESTRE

Gemma Barreda-Usó^a, M^a Antonia Zalbidea-Muñoz^b

^aFBG / Universitat de Barcelona. LARcHer, Spain

^bUniversitat Politècnica de València, Spain.

gemma.barredauso@ub.edu

Abstract: this paper discusses part of the research carried out on consolidation materials in Cova Remigia (Castellón-Spain), a shelter where an example of Levantine rock art is found. In this research, the potential use is examined of a number of calcium hydroxide-based (Ca (OH)₂) nanoparticulated consolidants to preserve rock art in open air on calcareous surfaces. To understand the behavior of these consolidants and their interaction with the rock, a comparative study was carried out between Nanorestore[®] and four products from the CaLoSiL[®] range. The analyses included a penetration test with different consolidating solutions stained with Rhodamine B and their subsequent analysis by means of

Resumen: este artículo muestra parte de la investigación sobre materiales de consolidación llevada a cabo en Cova Remigia (Castellón, España), un abrigo donde se conservan paneles con arte rupestre levantino. Esta investigación examina la idoneidad de diversos productos nanoparticulados a base de hidróxido cálcico (Ca (OH)₂) aplicados sobre soporte pétreo de origen calcáreo, para valorar su posible uso en procesos de consolidación de arte rupestre. Para comprender el comportamiento de estos consolidantes y su interacción con la roca, se realizó un estudio comparativo entre Nanorestore[®] y cuatro productos de la gama CaLoSiL[®]. Los análisis incluyeron un ensayo de penetración de los diferentes consolidantes teñidos con Rodamina B y su posterior análisis mediante microscopía

confocal luminescent microscopy. The images obtained were processed with *ImageJ*® software to assess the depth reached.

Key words: rock art; consolidant; nanoparticles; calcium hydroxide; penetration test; Rhodamine B; confocal luminescent microscopy.

Introduction

Rock art is one of the few prehistoric vestiges of our cultural heritage that can still be found today in several shelters. The rock art found in the Mediterranean basin (also known as Levantine art) on the Iberian Peninsula is the largest group of rock art sites in Europe and was declared a World Heritage site at the General Assembly of UNESCO held in Tokyo in 1998. *Cova Remigia* is part of this World Heritage site. This shelter is located in the *Alt Maestrat* region (Castellón, Spain). It is 20 meters long, 9 meters deep and 7 meters high (Sarriá, 1989, p. 10), and it is one of the most important examples of Levantine rock art painting, not only due to the quantity of paintings found, but due also to their quality. These Neolithic paintings were scientifically recognized in 1934 by Gonzalo Espresati (Sarriá, 1989, p. 8) and due to their extreme fragility, their preservation is of utmost importance.

Along with the damage as a consequence of the inherent ageing of its constituent materials, rock art is extremely vulnerable since it is usually exposed to the direct effects of uncontrolled, fluctuating environmental conditions (Barreda and Zalbidea, 2018, p. 157). Atmospheric conditions as well as biological agents, anthropic impact, etc. play a key role in their degradation (Ballester, 2003; Barreda, 2016, p. 21; Beltrán, 1987, pp. 81-96; Guillet, 1990, pp. 69-72). All these factors induce significant changes in the structure of the

confocal de luminiscencia. Las imágenes obtenidas se procesaron con el software *ImageJ*® para evaluar la profundidad alcanzada.

Palabras clave: arte rupestre; consolidantes nanoparticulados; hidróxido de calcio; prueba de penetración; Rodamina B; microscopía confocal de luminiscencia.

Introducción

Los abrigos con arte rupestre son de los pocos vestigios prehistóricos que todavía están presentes en nuestro patrimonio cultural. En conjunto, las muestras de arte rupestre localizadas en el Arco Mediterráneo de la Península Ibérica (también conocido como arte levantino) se consideran como el mayor yacimiento de arte rupestre en Europa, declarado Patrimonio de la Humanidad en la Asamblea General de la UNESCO celebrada en Tokio en 1998. *Cova Remigia* forma parte de este conjunto del Patrimonio Mundial. Este abrigo se encuentra en la comarca del *Alt Maestrat* (Castellón, España), con unas dimensiones de 20 metros de largo, 9 metros de profundidad y 7 metros de altura (Sarriá, 1989, p. 10), es uno de los ejemplos más importantes del arte rupestre levantino, no solo debido a la cantidad de pinturas encontradas, sino también a su calidad. Estas pinturas neolíticas fueron analizadas científicamente en 1934 por Gonzalo Espresati (Sarriá, 1989, p. 8).

Además de la degradación sufrida como consecuencia del envejecimiento inherente de los materiales constituyentes de la pintura y el soporte, es necesario subrayar que el arte rupestre es extremadamente vulnerable al estar expuesto a los efectos directos de las condiciones ambientales fluctuantes e incontroladas (Barreda y Zalbidea, 2018, p. 157). Por lo tanto, hay que reseñar que al impacto del paso del tiempo sobre las pinturas, se unen las alteraciones generadas por causas atmosféricas del entorno donde se hayan ubicadas, además de los daños ocasionados por agentes biológicos, antrópicos, etc.

rock, including physical-mechanical damage in the form of cracks, loss of cohesion, fractures, flaking, pulverizing, etc., which may ultimately lead to the loss of the rock, severely affecting the visual perception of the paintings. These disturbances can only be controlled through periodic preventive conservation maintenance that allows the pre-emptive detection of anomalies and anticipation of any change that may occur in the structure (Alloza et al., 2009, p. 318; Alloza et al., 2012, pp. 89-105; Alloza, Royo and Latorre 2016, pp. 635-642; Beltrán, 1987, pp. 81-96; Barreda and Zalbidea, 2018, p. 157; Hernández and Royo, 2015; Rodríguez and Domingo, 2018).

Usually, localized consolidation of support structures is carried out to prevent detachment and loss of material as a result of the lack of cohesion. Despite consolidation being an accepted and routine structural treatment in paintings conservation, (Torraca and Mora, 1965, pp. 109-32; Mora, Mora and Philippot, 1999, p. 229; Muñoz, Osca and Gironés, 2014, p. 14), little research has been performed into the consolidation of rock painting (Barreda and Zalbidea, 2018, p. 175).

The purpose of this study is to gain an insight into some consolidation processes that are commonly applied to rock paintings. The analyses carried out at Cova Remígia belong to one of the most recent investigations on the use of inorganic consolidants on limestone rock, in order to substitute synthetic organic products that show other properties different from the structure of the stone and, as a result, cause a greater degradation and they are transformed into products that are incompatible with the physical-chemical nature of the limestone (Baglioni and Giorgi, 2006, p. 301; Carreti and Dei, 2006, pp. 929-938; Chelazzi et al., 2013, pp. 42-49; Giorgi, Dei and Baglioni, 2000, pp. 154-161; Giorgi, Baglioni,

(Ballester, 2003; Barreda, 2016, p. 21; Beltrán, 1987, pp. 81-96; Guillaumet, 1990, pp. 69-72). Todos estos factores generan cambios significativos en la estructura de la roca, incluidos daños físico-mecánicos en forma de: grietas, pérdida de cohesión, fracturas, descamación, pulverización, etc., que en última instancia pueden llevar a la pérdida de materia pétreo y afectar gravemente en la percepción visual del conjunto pictórico. Estas alteraciones solo pueden controlarse preventivamente mediante un mantenimiento periódico, el cual permita la detección prematura de anomalías y la anticipación de cualquier cambio que pueda suceder de modo estructural (Alloza et al., 2009, p. 318; Alloza et al., 2012, pp. 89-105; Alloza, Royo y Latorre 2016, pp. 635-642; Beltrán, 1987, pp. 81-96; Barreda y Zalbidea, 2018, p. 157; Hernández y Royo, 2015; Rodríguez y Domingo, 2018).

Generalmente, la forma de evitar los desprendimientos y la pérdida de materia por descohesión, es mediante la realización de consolidaciones puntuales del soporte (Torraca y Mora, 1965, pp. 109-132; Mora, Mora y Philippot, 1999, p. 229; Muñoz, Osca y Gironés, 2014, p. 14). A pesar de tratarse de un proceso determinante para garantizar la conservación de las pinturas rupestres, son pocos los trabajos de investigación en consolidación de la pintura rupestre publicados hasta el momento (Barreda y Zalbidea, 2018, p. 175).

El objetivo principal de este estudio es examinar algunos de los procesos de consolidación que se aplican comúnmente a las pinturas rupestres. Por ello, los análisis realizados en Cova Remígia pertenecen a una de las investigaciones más recientes sobre el uso de consolidantes inorgánicos en piedra caliza. Al mismo tiempo, su uso se propone para sustituir a los productos orgánicos sintéticos que muestran propiedades muy diferentes a la estructura de la roca y, con ello, pueden potenciar la degradación, debido a que se transforman en productos que son incompatibles con la naturaleza físico-química de la piedra caliza (Baglioni y Giorgi, 2006, p. 301; Carreti y Dei, 2006, pp. 929-938; Chelazzi et al., 2013, pp. 42-49 ; Giorgi, Dei y Baglioni,

Berti and Baglioni, 2010, pp. 695-704; Gómez-Villalba, López-Arce, Zornoza, Álvarez and Fort, 2011a, pp. 85-92; Gómez-Villalba, López-Arce, Fort, Álvarez and Zornoza, 2011b, p. 40; Fort, et al., 2011, pp. 668-672). In this research, the areas where the consolidants were applied were carefully documented so as not to interfere with later archaeological scientific research (Barreda, 2012, 2016).

State of the Art

Studies on the conservation of rock shelters are scarce (Ballester, 2003; Barreda, 2012, 2016; David, 2008). *Paraloid B72*®, an organic synthetic resin, is among the products traditionally used to adhere small flaky areas (Ballester, 2003, pp. 140-159; Martínez, Guillem and Ballester, 2011, p. 84). The first studies that addressed the issues related to its use date back to 2005 (Bensi, 2006, pp. 81-84; Bonsanti, 2006, pp. 47-52; Lanfranchi, 2006, pp. 69-80; Gioirgi et al., 2010, pp. 695-704; De Rosario, 2017, pp. 54-55). Paradoxically, and despite the publications providing counter-indications, *Paraloid B72*® is still used in the conservation of rock paintings. Recent studies suggest to use inorganic products that are compatible with the composition of the original stone (Barreda, 2012, pp. 75-76; Barreda 2016, pp. 539-549). Calcium hydroxide-based ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nanoparticulated consolidants have been tested in dispersion in various types of alcohol, and have been proven to provide an appropriate stability and excellent strengthening qualities (Chelazzi et al., 2013, pp. 42-49; Ruffolo et al., 2014, pp. 753-758). In these next-generation products expressly designed to strengthen the stone, the presence of alcohol facilitates the penetration of the lime nanoparticles and prevents an excess build-up of moisture, resulting in a network of limestone micro-crystals which confer improved

2000, pp. 154-161; Giorgi, Baglioni, Berti y Baglioni, 2010, pp. 695-704; Gómez-Villalba, López-Arce, Zornoza, Álvarez y Fort, 2011a, pp. 85-92; Gómez-Villalba, López-Arce, Fort, Álvarez y Zornoza, 2011b, p. 40; Fort, et al., 2011, pp. 668-672). Cabe destacar que, en esta investigación, se aboga por efectuar una documentación detallada de las zonas donde se apliquen consolidantes, para que *a posteriori* no interfieran con los resultados de los estudios arqueológicos (Barreda, 2012, 2016).

Estado de la cuestión

Como se ha expuesto en la introducción, son pocos los estudios específicos sobre la consolidación de pintura rupestre al aire libre (Ballester, 2003; Barreda, 2012, 2016; David, 2008). Entre los productos utilizados para consolidación de zonas pulverulentas o pequeñas lascas se ha utilizado resina sintética orgánica, *Paraloid B72*® (Ballester, 2003, pp. 140-159; Martínez, Guillem y Ballester, 2011, p. 84). Los primeros estudios que abordaron los problemas relacionados con el uso del *Paraloid B72*® se remontan a 2005 (Bensi, 2006, pp. 81-84; Bonsanti, 2006, pp. 47-52; Lanfranchi, 2006, pp. 69-80; Gioirgi et al., 2010, pp. 695-704; De Rosario, 2017, pp. 54-55). Paradójicamente, y a pesar de las publicaciones que proporcionan contraindicaciones en su uso, el *Paraloid B72*®, todavía se ha utilizado en la conservación de pinturas rupestres. Por otro lado, investigaciones más recientes sugieren la utilización de productos inorgánicos que sean compatibles con la composición de la piedra original (Barreda, 2012, pp. 75-76; Barreda 2016, pp. 539-549). Así mismo, existen estudios que han testado consolidantes nanoparticulados a base de hidróxido cálcico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en dispersión en varios tipos de alcoholes, y han demostrado una estabilidad adecuada y excelente poder de consolidación (Chelazzi et al., 2013, pp. 42-49; Ruffolo et al., 2014, pp. 753-758). Son productos de nueva generación diseñados expresamente para fortalecer la piedra, así mismo la presencia de alcohol facilita la penetración de las nanopartículas de cal y evita una aportación excesiva de humedad, originando una red de micro-cristales de calcita que confieren propiedades mecánicas

mechanical properties without introducing foreign materials and without modifying the permeability of the treated surface (Ambrosi, Dei, Giorgi, Neto and Baglioni, 2001, pp. 4251-4255; Arizzi, Gómez-Villalba, López-Arce, Cultrone and Fort, 2015, pp. 311-323; Gómez-Villalba et al., 2011a, pp. 39-57; Gómez-Villalba et al., 2011b, pp. 85-92). In order for the consolidation treatment to be effective and to restore the lost cohesion, consolidants must sufficiently penetrate the porous area for long-term consolidation, without creating changes such as white halos.

However, while the compatibility and stability of these products with limestone has been demonstrated, further research is needed to study to determine the most effective application methodology to reach a deeper penetration.

Methodology

In this research, tests were carried out with Rhodamine B to evaluate the depth of penetration of a series of consolidants selected as a function of their high compatibility with the rock (Barreda and Zalbidea, 2014, pp. 13-21). The work phases were distributed in six stages:

1. Characterization of the stone material at *Cova Remigia* (Fig.1). The results of the petrographic analysis of the stone of *Cova Remigia* indicates that it is an *oosparite* (classification according to Folk, 1962, pp. 62-84) (Fig.2).
2. Selection of consolidant materials to be tested: *Nanorestore*® y *CaLoSiL*® (E-5, E-25 Grey, IP-5 y and NP-5).
3. Selection of the fluorescent marker: Rhodamine B was selected. Staining with Rhodamine allows the direct and objective observation of the location reached by consolidants using optical luminescence

mejoradas sin introducir materiales extraños a la naturaleza química del original y no modifican la permeabilidad de la superficie tratada (Ambrosi, Dei, Giorgi, Neto y Baglioni, 2001, pp. 4251-4255; Arizzi, Gómez-Villalba, López-Arce, Cultrone y Fort, 2015, pp. 311-323; Gómez-Villalba et al., 2011a, pp. 39-57; Gómez-Villalba et al., 2011b, pp. 85-92). Es necesario añadir, que para que el tratamiento de consolidación sea efectivo y restaure la cohesión perdida, los consolidantes deben penetrar lo suficiente en el interior de la red porosa para que se produzca una consolidación duradera, además de no generar cambios en superficie, como los halos blanquecinos.

Sin embargo, aunque en la práctica se ha demostrado la compatibilidad y estabilidad de estos productos con la piedra caliza, será necesario ampliar la investigación en este campo para estudiar y determinar una metodología de aplicación más efectiva que ayude a alcanzar una penetración más profunda.

Metodología

En esta investigación, se realizaron pruebas con Rodamina B para evaluar la profundidad de penetración de una serie de consolidantes seleccionados en función de su alta compatibilidad con la piedra (Barreda y Zalbidea, 2014, pp. 13-21). Las fases de trabajo se repartieron en seis etapas:

1. Caracterización del material de piedra en *Cova Remigia* (Fig.1). Cuyos resultados del análisis petrográfico de la piedra de *Cova Remigia* indican que se trata de una *oosparita* (clasificación según Folk, 1962, pp. 62-84) (Fig.2).
2. Selección de materiales consolidantes para ser testados: *Nanorestore*® y *CaLoSiL*® (E-5, E-25 Grey, IP-5 y NP-5).
3. Selección del marcador fluorescente: en este caso, Rodamina B. La tinción con Rodamina permite la observación directa y objetiva de la ubicación alcanzada

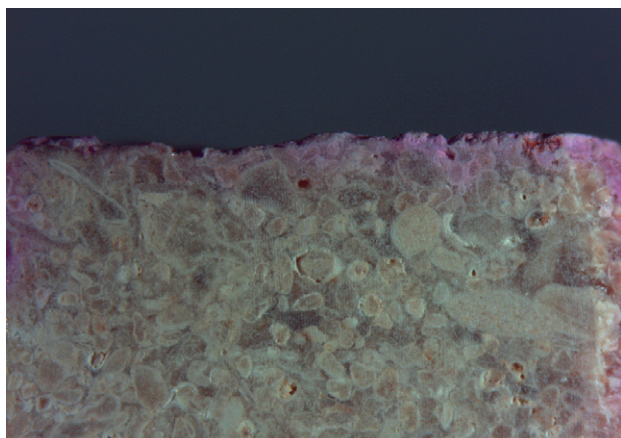


Figure 1 | Characterization of the stone material from Cova Remigia. Stereomicroscope LEICA M165. Central Service for Experimental Research Support (SCSIE) of the University of Valencia (UV).

Figura 1 | Caracterización del material pétreo de Cova Remigia. Microscopio estereoscópico LEICA M165. Servicio Central de Apoyo a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia (UV).

microscopy. Rhodamine creates a distinctive luminescence, which allows to distinguish between the luminescence emitted by the rock and that of the consolidant (Zucker, 2011, pp. 10-12).

4. Preparation of samples: fragments of stone dispersed around the shelter and with a similar surface patina were selected and impregnated with the different consolidants previously mixed with Rhodamine B.
5. Analysis of the samples with confocal microscopy (LEICA DMR with a 120W fluorescent lamp) made in Microscopy laboratory of the *Central Service for Experimental Research Support (SCSIE) of the University of Valencia (UV)*. And high-resolution digital images with DFC450C camera.
6. Processing of images with *ImageJ*¹ software to determine the level of depth of the stained consolidants.

por los consolidantes utilizando microscopía óptica de fluorescencia. La Rodamina crea una luminiscencia distintiva que permite distinguir entre la luminiscencia emitida por la piedra y la del consolidante (Zucker, 2011, pp. 10-12).

4. Preparación de las muestras. Se seleccionaron fragmentos de piedra depositados alrededor del abrigo, que presentaran una pátina superficial similar a la que mostraban los paneles pintados. Sobre ésta, se aplicaron los distintos consolidantes previamente teñidos con la Rodamina B.
5. Análisis de las muestras con microscopía confocal fluorescente (LEICA DMR con una lámpara fluorescente de 120W), realizada en el laboratorio de Microscopía del Servicio Central de Apoyo a la Investigación Experimental (SCSIE) de la Universidad de Valencia (UV). Con obtención de las imágenes digitales de alta resolución con la cámara DFC450C.
6. Procesado de imágenes, con el software *ImageJ*¹ para determinar el nivel de profundidad de los consolidantes teñidos proporcionando un análisis estratigráfico según el cambio de color.

¹ *ImageJ*[®] is a public domain, image processing program focused on scientific areas which provides a great variety of editing, processing and image analysis tools in a multitude of formats.

¹ *ImageJ*[®] es un programa de procesamiento de imágenes de dominio público centrado en áreas científicas que proporciona una gran variedad de herramientas de edición, procesamiento y análisis de imágenes en una multitud de formatos.

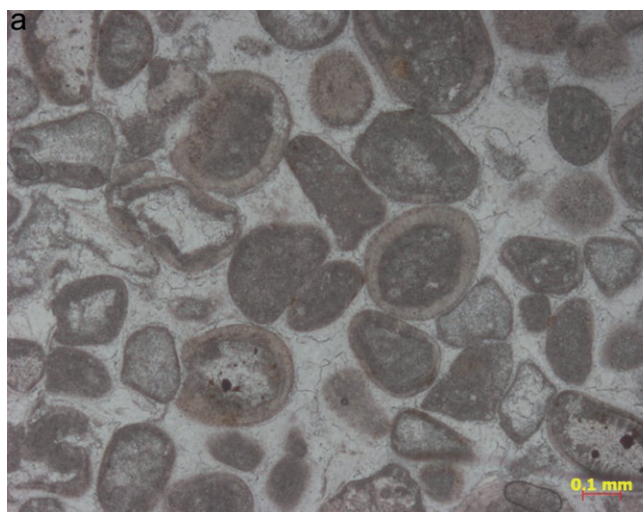


Figure 2 | a-b. Petrographic analysis of the stone support from Cova Remigia, with polarized light microscopy (PLM- Zeiss Axioskop 40 microscope-).

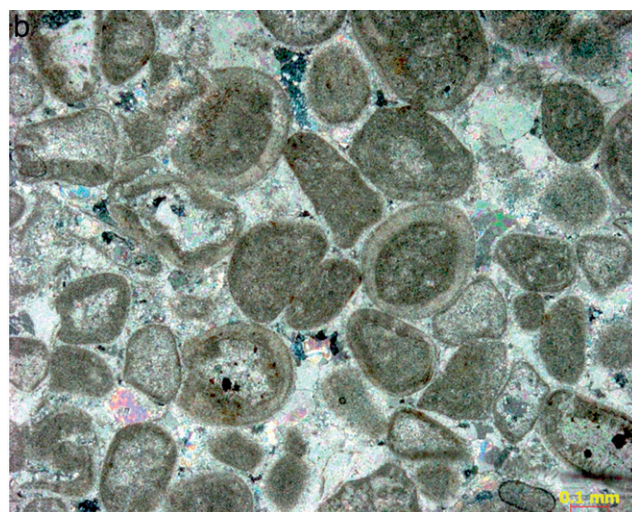


Figura 2 | a-b. Análisis petrográfico del soporte pétreo de Cova Remigia, con microscopía de luz polarizada (PLM-Zeiss Axioskop 40 microscope-)

Products and Treatments

This research builds up on previous research carried out with stained consolidants (Barreda and Zalbidea, 2014, pp. 1-8; Barreda, 2016, p. 327). In these earlier studies five consolidants were tested with a low solid concentration (5 g/L and 25 g/L) and with particles between 1–250 nanometres: *Nanorestore*[®] (dispersed in isopropyl alcohol) and four *CaLoSiL*[®] products: *E-5* and *E-5 Grey* (both dispersed in ethanol), *IP-5* (dispersed in isopropanol) and *NP-5* (dispersed in N-propanol). All consolidants were prepared in the same concentration (5 g/L) (Table 1), as this concentration prevents the accumulation of material on the surface and the formation of white halos (Barreda, 2016, p. 357).

Rhodamine B (an alcohol-soluble fluorescent chemical compound supplied in the form of a violet powder that acquires a rose-coloured tone

Productos y tratamientos

Esta investigación se desarrolla a partir experiencias anteriores llevadas a cabo con tinción de consolidantes (Barreda y Zalbidea, 2014, pp. 1-8; Barreda, 2016, p. 327). A partir de las cuales surge este estudio comparativo, donde se analizaron cinco consolidantes constituidos por una baja concentración de sólido (5 g/L y 25 g/L) y partículas de tamaño entre 1 y 250 nanómetros: *Nanorestore*[®] (dispersión en alcohol isopropílico); y cuatro productos *CaLoSiL*[®]: *E-5* y *E-5 Grey* (ambos dispersos en etanol), *IP-5* (dispersión en isopropanol) y *NP-5* (dispersión en N-propanol). Todos los consolidantes se prepararon en la misma concentración (5 g/L) (Tabla 1), debido a que de este modo se evita la acumulación de material en superficie y por lo tanto, la formación de halos blanquecinos (Barreda, 2016, p. 357).

Posteriormente, se añadió la Rodamina B (un compuesto químico fluorescente soluble en alcohol suministrado en forma de un polvo violeta que adquiere un

upon dissolution) was added to the consolidants. Rhodamine B acts as a marker given its luminescence emission differs from that of the rock. This allows the examination and evaluation of the level of penetration reached by each consolidant.

Ten limestone samples were prepared, five of which were polished according to UNE-EN 15801 standards (Group A) and the other five maintained their original surface patina (Group B). Three coats of consolidant were applied with a brush at twenty-four-hour intervals. Upon drying, cross-sections were prepared and luminescence microscopy analyses were carried out (Table 2).

Results

Figures 3 to 6 present the results obtained. Binary images with two light values (black, showing the fluorescence of the rock, and red, showing the luminescence emitted by Rhodamine B) were obtained using *ImageJ*® software. Luminescence staining provides particularly interesting information and evidences differences in consolidant penetration between polished samples (Group A),

tono de color rosa en la disolución) a los consolidantes. La Rodamina B actúa como un marcador dado que su emisión de fluorescencia difiere de la de la piedra. Esto permite realizar, posteriormente, el examen y la evaluación del nivel de penetración alcanzado por cada consolidante a través del uso del microscopio confocal y su posterior procesamiento con el software *ImageJ*®.

Se prepararon diez muestras de piedra caliza, cinco de las cuales se pulieron de acuerdo con las normas UNE-EN 15801 (Grupo A) y los otros cinco mantuvieron su pátina de superficie original (Grupo B). Se aplicaron tres capas de consolidante con un pincel a intervalos de veinticuatro horas. Tras el secado, se prepararon secciones transversales y se realizaron análisis de microscopía de fluorescencia (Tabla 2).

Resultados

Las Figuras 3 a 6 presentan los resultados obtenidos. Se obtuvieron imágenes binarias con dos valores de luz (negro, que muestran la fluorescencia de la roca, y rojo, que muestra la fluorescencia emitida por la Rodamina B). Una vez obtenidas las imágenes, fueron tratadas con el software *ImageJ*®. Como se puede observar en las figuras

Table 1 | Products tested with Rhodamine B (concentration and particle size according to the manufacturer).

Nanoparticles of calcium hydroxide / Nanopartículas de hidróxido de calcio				
Products Productos	Dispersion Dispersión	Manufacturing Concentration Concentración de fábrica	Concentration used in the study Concentración en este estudio	Particle size mm Tamaño partículas mm
Nanorestore® N	Denatured Isopropyl Alcohol	0,8 kg/L	5 g/L	1-100
CaLoSiL® IP5	Isopropyl alcohol	5 g/L	5 g/L	50-250
CaLoSiL® NP5	N-propanol	5 g/L	5 g/L	50-250
CaLoSiL® E5	Ethanol	5 g/L	5 g/L	50-250
CaLoSiL® E25g	Ethanol	25 g/L	5 g/L	50-250

Tabla 1 | Productos testados con Rodamina B (concentración y tamaño de partícula según el fabricante).

Table 2 | Samples used in penetration tests of the consolidants using fluorescent staining.

Tabla 2 | Muestras utilizadas en pruebas de penetración de los consolidantes utilizando tinción fluorescente

Consolidation penetration test by means of Staining with Rhodamine B / <i>Evaluación de la penetración del consolidante mediante tinción con Rodamina B</i>		
Samples / <i>Muestras</i>		Application Method / <i>Método de aplicación</i>
 GROUP / GRUPO A (Polished surface / <i>Superficie pulida</i>)	31 E5	3 layers with brush <i>3 capas con pincel</i>
	32 E25g	
	33 IP5	
	34 NP5	
	35 N	
 GROUP / GRUPO B (Unpolished surface / <i>Superficie no pulida</i>)	36 E5	
	37 E25g	
	38 IP5	
	39 NP5	
	40 N	

and those that preserve the original rock surface (Group B). The penetration and distribution of the consolidants through the porous area in the polished samples is vertical, uniform and quite stable. In the unpolished samples, the penetration of the different consolidants through the rock is uneven, random and minimal in the samples: 37 E25g, 40N, 38IP5, and certain areas remain undyed due to the low porosity of the rock. Results evidence that the compactness and porosity of the surface determines the penetration reached by each consolidant. As it can be observed, the consolidants penetrate effectively in those areas with cavities, thus enhancing cohesion. *Calosil E5*[®], *Calosil E25g*[®] and *Calosil IP5*[®], penetrate samples with polished surfaces three times further than unpolished samples (Table 3).

Regarding the tests carried out in the unpolished samples, it was observed that, despite having the smallest particle size, *Nanorestore*[®] has lower

(3 a 6) la tinción y la respuesta con fluorescencia proporcionó información particularmente interesante y evidenciaba diferencias en la penetración del agente de consolidación entre muestras pulidas (Grupo A) y aquellas que preservan la superficie de la piedra original (Grupo B). Cabe añadir que la penetración y distribución de los consolidantes a través del área porosa en las muestras pulidas es vertical, uniforme y bastante estable. En las muestras no pulidas, la penetración de los diferentes consolidantes a través de la roca es desigual, aleatoria y mínima, como se aprecia en las muestras: 37 E25g, 40N, 38IP5. Además, algunas áreas permanecen sin teñir debido a la baja porosidad de la roca. Los resultados evidencian que la irregularidad, compacidad y la porosidad de la superficie determinan la penetración alcanzada por cada consolidante. Como se puede observar, los consolidantes penetran de manera efectiva en aquellas zonas con oquedades, debido a que éstas son colmadas y mejora así la cohesión. Tanto el *CaLoSil E5*[®], como el *CaLoSil E25g*[®] y el *CaLoSil IP5*[®], penetraron tres veces más en las probetas con superficies pulidas que en las probetas no pulidas (Tabla 3).

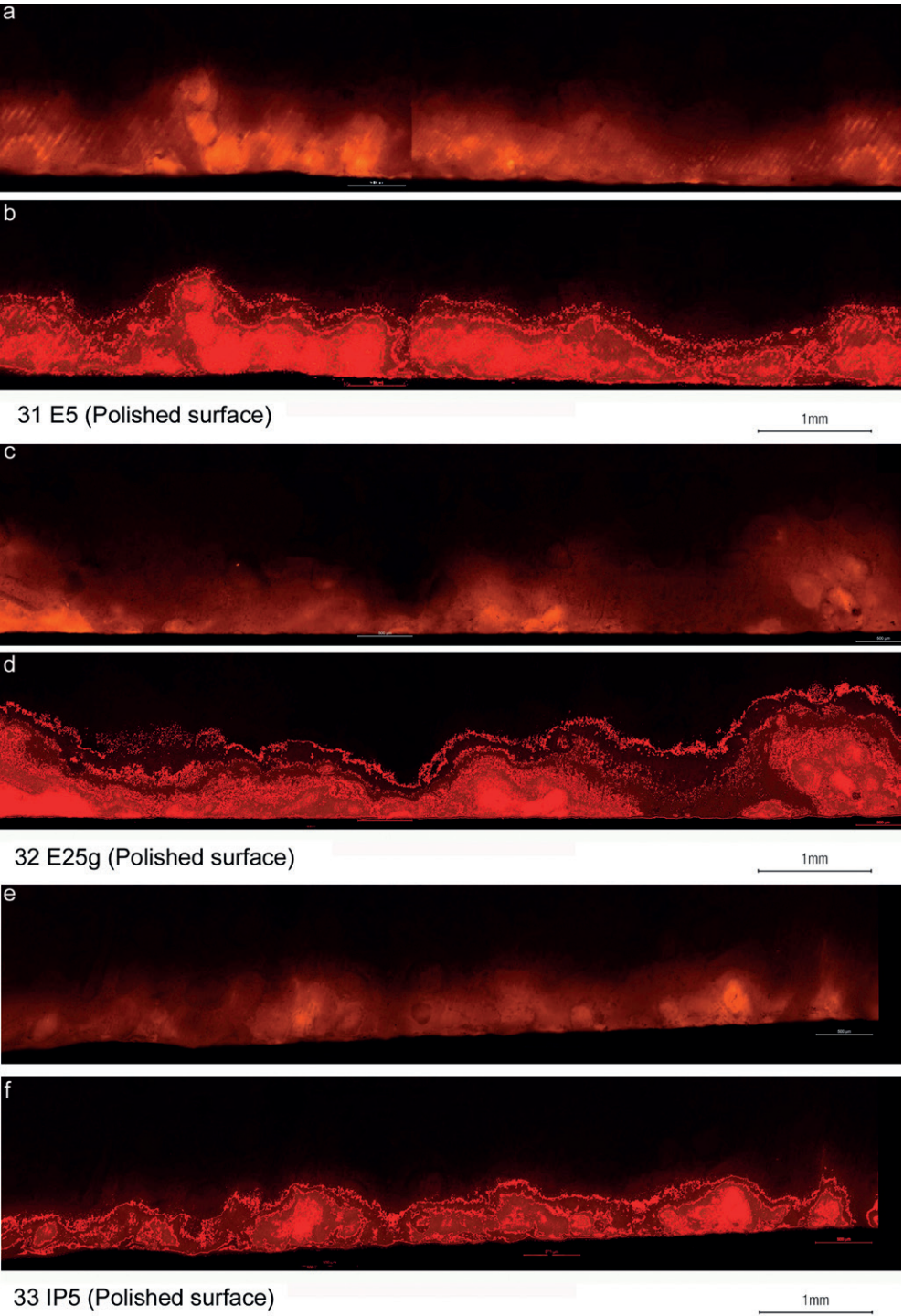
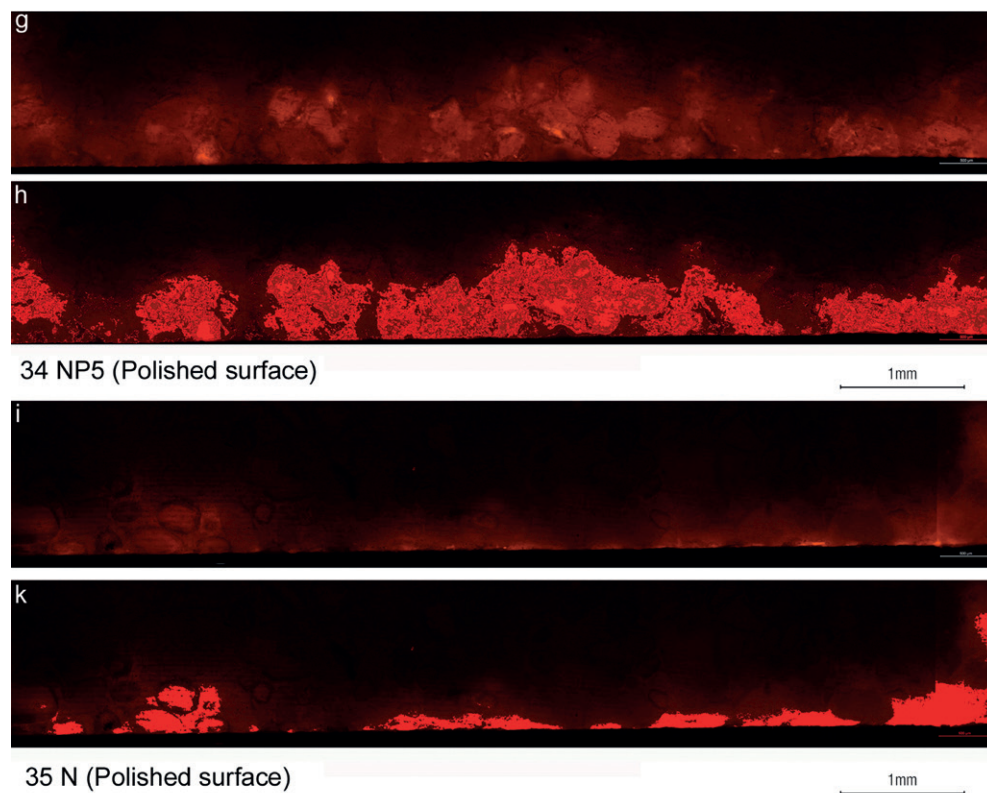


Figure 3 | Group A. Fluorescent staining (a, c, e). Image captured with confocal microscopy (LEICA DMR with a 120W fluorescent lamp). Later evaluated with *ImageJ*[®] software (b, d, f).

Figura 3 | Grupo A. Muestras por tinción fluorescente (a, c, e). Imagen capturada con microscopía confocal (LEICA DMR con una lámpara fluorescente de 120W). Más tarde evaluado con el software *ImageJ*[®] (b, d, f).

Figure 4 | Fluorescent staining of samples from group A (g, i). Treated using *ImageJ*® software (h, k).

Figura 4 | Muestras del grupo A, obtenidas mediante tinción fluorescente (g, i). Tratado con el software *ImageJ*® (h, k).



penetration than *Calosil* E25g®, IP5®, and *Calosil* E5®. Moreover, when ethanol or isopropyl alcohol are used with calcium hydroxide, the agglomeration rate slows down, favoring the penetration of the product and consequently avoiding surface agglomeration creating whitish halos. No significant differences are observed that relate to different evaporation rates of the alcohols. This suggests that -considering the porous structure of the substrate-, the consolidant concentration should be adjusted by dilution and that an appropriate application methodology should be selected to increase the penetration of the consolidant. In these tests, a 5 g/L concentration proved to be effective in avoiding white halos and ensuring the proper flow of all tested consolidants.

Con respecto a las pruebas realizadas en las muestras sin pulir, se observó que, a pesar de tener el tamaño de partícula más pequeño, *Nanorestore*® tiene una penetración inferior que *CaLoSil* E25g®, IP5® y *CaLoSil* E5®. Además, cuando se usa etanol o isopropanol con hidróxido de calcio, la tasa de aglomeración se reduce, lo que favorece la penetración del producto y, por consiguiente, evita su aglomeración en superficie y la formación de halos blanquecinos. Tampoco se observaron diferencias significativas relacionadas con diferentes tasas de evaporación de los alcoholes empleados. Esto sugiere que, considerando la estructura porosa del sustrato, se debe ajustar la concentración de consolidante por dilución y seleccionar una metodología de aplicación adecuada para aumentar la penetración del mismo. En estas pruebas, una concentración de 5 g/L demostró ser eficaz para evitar los halos blanquecinos y asegurar el flujo adecuado de todos los consolidantes probados.

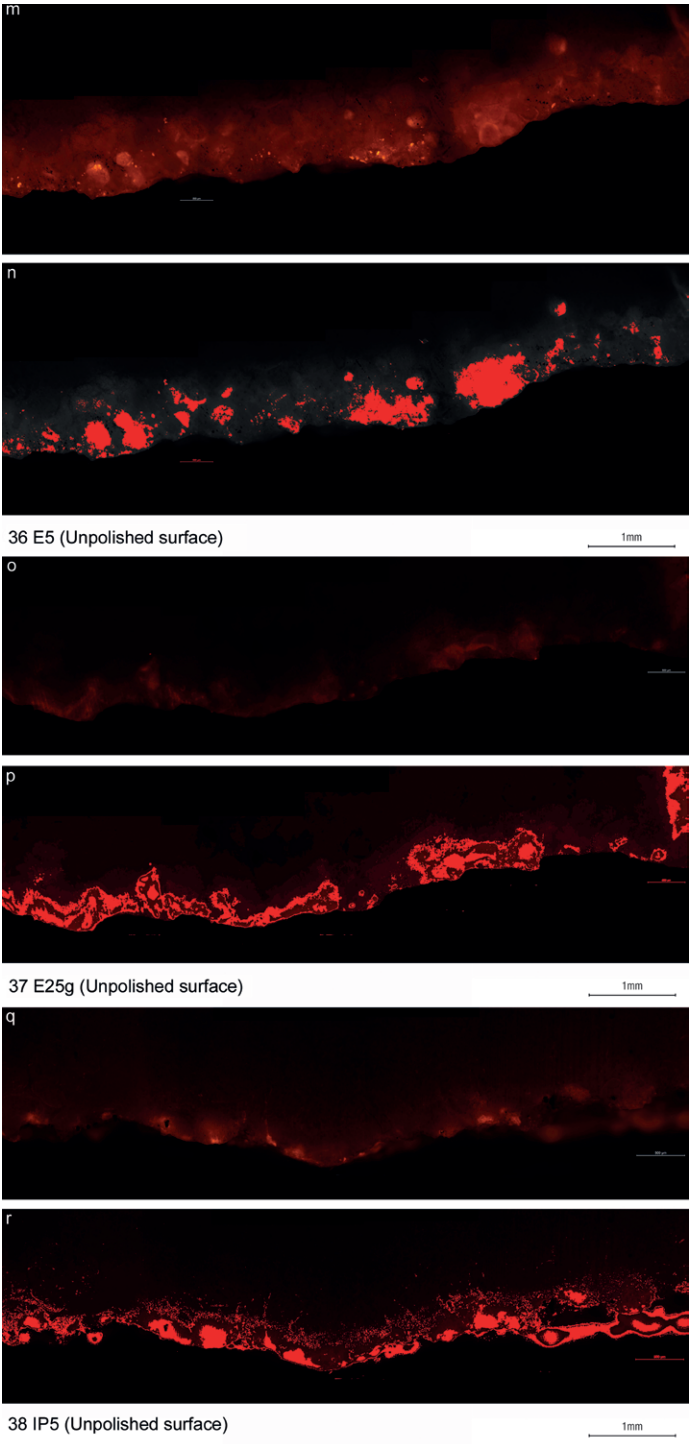


Figure 5 | Fluorescent staining of samples from group B (m, o, q). Treated using *ImageJ*® software (n, p, r).

Figura 5 | Muestras del grupo B, obtenidas mediante tinción fluorescente (m, o, q). Tratado con el software *ImageJ*® (n, p, r).

Figure 6 | Fluorescent staining of samples from group B (s, u). Treated using *ImageJ*® software (t, w).

Figura 6 | Muestras del grupo B, obtenidas mediante tinción fluorescente (s, u). Tratado con el software *ImageJ*® (t, w).

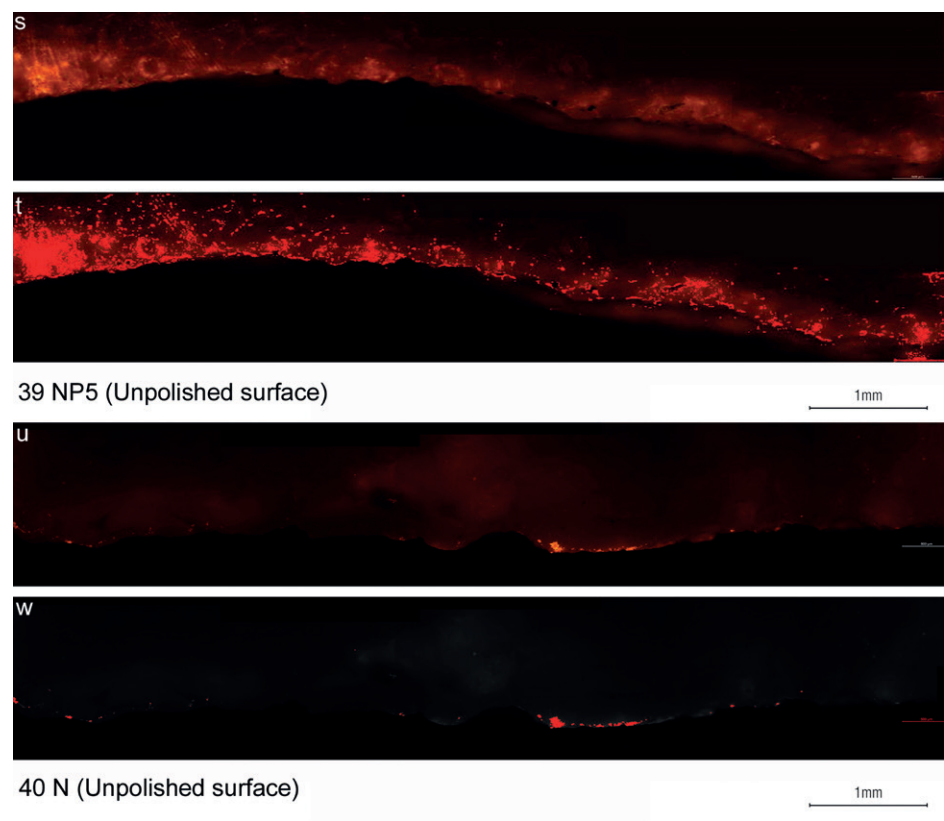


Table 3 | Average values of penetration of the products obtained through data processing with *ImageJ*® Software. Penetration into surfaces in mm.

Samples/ Muestras		Area / Área	Mean / Valor	Min. / Mín.	Max. / Máx.	Angle / Ángulo	Length / Extensión
GROUP A GRUPO A	31 E5	424	84.357	47.409	86.411	71.932	493.644
	32 E25g	628	63.776	17.533	89.206	71.954	560.634
	33 IP5	328	64.687	37.204	90.888	50.496	327.073
	34 NP5	580	65.377	28.755	89.369	47.894	579.102
	35 N	205	61.962	18.725	83.094	52.439	203.955
GROUP B GRUPO B	36 E5	12.752.602	67.764	28.126	91.915	50.455	1.498.633
	37 E25g	12.977.633	58.980	16.498	95.909	50.624	1.528.660
	38 IP5	0.014	67.505	14.439	65.806	20.294	1.573.000
	39 NP5	704.4	79.651	26.260	87.902	63.101	703.378
	40 N	154.9	30.678	4.742	75.045	35.638	154.058

Tabla 3 | Valores medios de penetración de los productos obtenidos a través del procesamiento de datos con el software *ImageJ*®. Penetración en superficies en mm.

Conclusions

Staining tests with Rhodamine B have proven to be helpful for the evaluation of the level of penetration of nanoparticulate consolidants ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) onto limestone rock. The results obtained through optical luminescence confocal microscopy and the subsequent data processing with *ImageJ*® show an interrelation between the porosity of the rock and the penetration (and effectiveness) of the consolidants used.

The use of Rhodamine B has evidenced that the penetration of a given consolidant increases from 1 to 1.5 mm if the samples (*Calosil* NP5® and *Nanorestore*®) are polished, as required by the normative UNE-EN 15801 (Group A). However, it is also observed that the level of penetration of the same consolidant decreases by three in the unpolished samples (Group B). This suggests that testing standards (where specific sample size and surface sanding are required) are not suited for testing consolidants for heritage applications where polishing is not possible as it would destroy the surface. Polishing distorts the natural conditions of the rock, thus changing its porosity and consequently, the absorption and penetration of the consolidating materials.

The use of confocal microscopy and subsequent processing with *ImageJ*® software provides a suitable quantitative analysis of the optical data obtained through the analysis of segmented lines, which are translated into measurable data, such as area, length of angle, and distance between two points. The study of petrographic thin sections by confocal microscopy is suggested as an additional method to determine the extent of penetration of the consolidating solution.

Conclusiones

Las pruebas de tinción con Rodamina B han demostrado ser útiles para la evaluación del nivel de penetración de los consolidantes de nanopartículas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en la roca caliza. Los resultados obtenidos a través de la microscopía óptica de fluorescencia confocal y el subsiguiente procesamiento de datos con *ImageJ*®, muestran una interrelación entre la porosidad de la roca y la penetración (y efectividad) de los consolidantes utilizados.

El uso de Rodamina B ha demostrado que es evidente la penetración del consolidante dado que aumenta de 1 a 1.5 mm en las muestras están pulidas (Grupo A), tal y como lo exige la norma UNE-EN 15801 (como se puede observar en los casos de *CaLoSil* NP5® y *Nanorestore*®). Sin embargo, también se observa que el nivel de penetración de estos consolidantes disminuye tres veces, si las muestras no están pulidas (Grupo B). Esto sugiere que las pautas marcadas por la normativa estándar (donde se requiere un tamaño de muestra específico y el pulido de la superficie), no son adecuadas para testar los consolidantes usados en materia de patrimonio cultural, donde el pulido no sea posible debido a que destruye la pátina superficial original. El pulido, modifica las condiciones naturales de la piedra, cambiando así su porosidad y, en consecuencia, la absorción y penetración de los materiales de consolidación.

El uso de la microscopía confocal y el procesamiento posterior con el software *ImageJ*® proporciona un adecuado análisis cuantitativo de los datos ópticos obtenidos mediante el análisis de líneas segmentadas, que se traducen en datos cuantitativos, como el área, la longitud del ángulo y la distancia entre dos puntos. El estudio de las secciones delgadas petrográficas por microscopía confocal se sugiere como un método adicional para determinar el grado de penetración de la solución de consolidación.

Finally, it is important to note that further research is needed into the potential use of different application methodologies to effectively consolidate and protect rock art.

Acknowledgements

The authors thank Dr. Prof. Giovanni Cavallo, *Scuola Universitaria Professionale della Svizzera Italiana (SUPSI), Dipartimento Ambiente Costruzioni e Design, Istituto Materiali e Costruzione* for the analysis and characterization of the rock.

Finalmente, es importante tener en cuenta que se necesita más investigación sobre el uso potencial de diferentes metodologías de aplicación para consolidar y proteger efectivamente el arte rupestre.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Prof. Giovanni Cavallo, *Scuola Universitaria Professionale della Svizzera Italiana (SUPSI), Dipartimento Ambiente Costruzioni e Design, Istituto Materiali e Costruzione* por el análisis y caracterización de piedra.

References | Bibliografía

- Alloza, R., Arranz, E., González, J. M., Baldellou, V., Resaho, M., Marzo, P., and Vanhaecke, F. (2009). La conservación del arte rupestre: estudio de los factores de deterioro y de la composición química de los pigmentos. In J. A. López, R. Martínez, and C. Matamoros (Eds.), *IV Congreso El Arte Rupestre del Arco Mediterráneo de la Península Ibérica. 10 años en la Lista del Patrimonio Mundial de la UNESCO*, pp. 317-326. València: Generalitat Valenciana.
- Alloza, R., Royo, J. I., Recuento, J. L., Lecina, M., Pérez, R., and Iglesias, M. P. (2012). La conservación del arte rupestre al aire libre: Un desafío formidable. In M^a. N. Juste, M^a. Á.. Hernández, A. Pereta, J. I. Royo and J. A. Andrés (coord.), *Jornadas Técnicas para la Gestión del Arte Rupestre, Patrimonio Mundial. Parque Cultural del Río Vero (28 a 31 de mayo de 2012)*, pp. 89-105. Huesca: Comarca de Somontano de Barbastro.
- Alloza, R., Royo, J. I., and Latorre, B. (2016). La conservación de un bien declarado Patrimonio Mundial y el proyecto de monitorización del arte rupestre en Aragón. In J. I. Lorenzo and J. M^a. Rodanés (Eds.), *I Congreso Arqueología y Patrimonio Aragonés-CAPA*, pp. 635-642. Zaragoza: Colegio Oficial de Doctores y Licenciados en Filosofía-Letras y en Ciencias de Aragón.
- Ambrosi, M., Dei, L., Giorgi, R., Neto, C., and Baglioni, P. (2001). Colloidal particles of Ca(OH)₂: properties and applications to restoration of frescoes. *Langmuir*, 17(14), pp. 4251-4255. <https://doi.org/10.1021/la010269b>
- Arizzi, A., Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Cultrone, G., and Fort, R. (2015). Lime mortar consolidation with nanostructured calcium hydroxide dispersions: the efficacy of different consolidating products for heritage conservation. *European Journal of Mineralogy*, 27(3), pp. 311-323. <https://doi.org/10.1127/ejm/2015/0027-2437>
- Baglioni, P., and Giorgi, R. (2006). Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. *Soft Matter*, 2(4), pp. 293-303. <https://doi.org/10.1039/b516442g>
- Ballester, L. (2003). *Conservación de las pinturas rupestres del Levante Español* (Unpublished doctoral thesis). Universitat Politècnica de València, Valencia.
- Barreda, G. (2012). *Investigación de tratamientos de consolidación del soporte rocoso en el Abric de Pinos (Benissa-Alicante)*. Diploma d' Estudis Avançats (DEA). Universitat Politècnica de València, València.
- Barreda, G., and Zalbidea, M^a. A. (2014). Estudio comparativo entre consolidantes para soporte pétreo con manifestaciones de arte rupestre mediante ensayos de penetración por tinción. In M. T. Vivancos, M. T. Domènech, M. Sánchez and J. Osca (Eds.), *EMERGE 2014-Jornadas de Investigación Emergente en Conservación y Restauración de Patrimonio*, pp.13-20. València: Universitat Politècnica de València.

- Barreda, G. (2016). *Consolidantes para soportes pétreos con manifestaciones de arte rupestre en la Comunidad Valenciana. Análisis prácticos en Cova Remigia (Barranc de Gasulla-Ares del Maestre)* (Unpublished doctoral thesis). Universitat Politècnica de València, Valencia. <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/63280>
- Barreda, G., and Zalbidea, M.^a.A. (2018). Estudio de conservación del Abric de Pinos (Benissa, Alacant): patologías causadas por deterioración de un yacimiento con arte rupestre levantí. *Pyrenae*, 49(1), pp. 155-183. <http://doi.org/10.1344/Pyrenae2018.vol49num1.6>
- Beltrán, A. (1987). La Conservación del Arte Rupestre. *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología Castellonense*, 13, pp. 61-82.
- Bensi, P. (2006). Le resine acriliche sulle pitture murali. In A. Finozzi (Ed.) *Seminario Esperienze e Materiali di Restauro. Le Resine Acriliche Sulle Pitture Murali: Thiene (VI), Villa Fabris (11 giugno 2005)*, pp. 81-84. Padova: Il Prato.
- Bonsanti, G. (2006). Le resine acriliche sulle pitture murali. In A. Finozzi (Ed.) *Seminario Esperienze e Materiali di Restauro. Le Resine Acriliche Sulle Pitture Murali: Thiene (VI), Villa Fabris (11 giugno 2005)*, pp. 47-52. Padova: Il Prato.
- Carreti, E., and Dei, L. (2006). Gels as cleaning agents in cultural heritage conservation. In R. G. Weiss and P. Terech (Eds.), *Molecular Gels: Materials with self-assembled fibrillar networks*, pp. 929-938. Dordrecht: Springer. https://doi.org/10.1007/1-4020-3689-2_28
- Chelazzi, D., Poggi, G., Jaidar, Y., Toccafondi, N., Giorgi, R., and Baglioni, P. (2013). Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials. *Journal of colloid and interface science*, (392), pp. 42-49. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.069>
- David, H. (2008). *Contribución a la Conservación del Arte Rupestre Prehistórico* (Unpublished doctoral thesis). Universitat Politècnica de València, Valencia. Retrieved from: <https://doi.org/10.4995/Thesis/10251/3789>
- De Rosario, I. (2017). *Eficacia de consolidantes e hidrofugantes de nueva síntesis en rocas graníticas: Optimización de métodos de evaluación*. (Unpublished doctoral thesis). Universidad de Vigo, Vigo. Retrieved from: <http://hdl.handle.net/11093/802>
- Dei, L., Bandini, F., Felici, A., Lanfranchi, M. R., Lanterna, G., Macherelli, A., and Salvatori, B. (2007). Pre-consolidation of pictorial layers in frescoes: the high performance of CSGI's method based on nanolime evaluated by OPD team in Agnolo Gaddi's *leggenda della Vera Croce* paintings, Santa Croce, Florence. In G. Bisconti and G. Driussi (Eds.), *Scienza e Beni Culturali, XXIII: Il consolidamento degli apparati architettonici e decorative. Conoscenze. Orientamenti. Esperienze*, (10-13 luglio), pp. 217-223. Bressanone: Edizioni Arcadia Ricerche.
- Folk, R. L. (1962). Spectral subdivision of limestone types. In W.E. Ham (Ed.), *Classification of Carbonate Rocks: A Symposium*, 1, pp. 62-84. Tulsa: American Association of Petroleum Geologist.
- Fort, R., La Iglesia, A., Del Cura, M. A., De Buergo, M. Á., Varas, M.^a J., Gómez-Heras, M., and Martínez-Garrido, M. I. (2011). Deterioro y Conservación de Materiales Geológicos del Patrimonio. In E. M. Pérez-Monserrat and M. Charco. (Eds.), *1ª Reunión Científica IGEO (CSIC-UCM) (15-16 de septiembre de 2011)*, pp. 83-94. Madrid: Instituto de Geociencias IGEO (CSIC-UCM).
- Giorgi, R., Dei, L., and Baglioni, P. (2000). A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol. *Journal of Studies in conservation*, 45(3), pp. 154-161. <https://doi.org/10.1179/sic.2000.45.3.154>
- Giorgi, R., Baglioni, M., Berti, D., and Baglioni, P. (2010). New methodologies for the conservation of Cultural Heritage: Micellar solutions, microemulsions and hydroxide nanoparticles. *Accounts of Chemicals Research*, 43(6), pp. 695-704. <https://doi.org/10.1021/ar900193h>
- Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Fort, R., and Álvarez, M. (2010). La aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural. *Revista Patrimonio Cultural de España*, 4, pp. 43-56.
- Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Zornoza, A., Álvarez, M., and Fort, R. (2011a). Evaluación del tratamiento de consolidación de dolomías mediante nanopartículas de hidróxido de calcio en condiciones de alta humedad relativa. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 50(2), pp. 85-92. <https://doi.org/10.3989/cyv.122011>

- Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Fort, R., Álvarez, M., and Zornoza, A. (2011b). Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo. In M. Del Egido and D. Juanes (Eds.), *La Ciencia y el Arte III. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*, pp. 39-58. Madrid: Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación.
- Gómez-Villalba, L. S. (2012). Nanopartículas para la conservación del patrimonio. In R. Fort and E. M. Pérez-Monserrat (Eds.), *La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio*, pp. 171-180. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Álvarez, M., and Fort, R. (2012). Atomic defects and their relationship to aragonite-calcite transformation in portlandite nanocrystal carbonation. *Crystal Growth & Design*, 12(10), pp. 4844-4852. <https://doi.org/10.1021/cg300628m>
- Guillamet, E. (1990). *Problemática sobre la conservació i restauració de la pintura rupestre a l'aire lliure*. Barcelona: Diputació Provincial de Barcelona.
- Hernández, M.^a Á., and Royo, J. I. (2015). Actuaciones de conservación de arte rupestre en la Comunidad Autónoma de Aragón. In M. Burón and J. M. del Val (Eds.) *Jornadas Técnicas: La Conservación del Arte Rupestre: Sostenibilidad e integración en el paisaje (15-17 de octubre 2013)*, pp. 183-194. Salamanca: Junta de Castilla y León. Consejería de Cultura y Turismo.
- Lanfranchi, M. (2006). Le resine acriliche sulle pitture murali. In A. Finozzi (Ed.) *Seminario Esperienze e Materiali di Restauro. Le Resine Acriliche Sulle Pitture Murali: Thiene (VI), Villa Fabris (11 giugno 2005)*, pp. 69-80. Padova: Il Prato.
- Martínez, R., Guillem, P. M., and Ballester, L. (2011). Los Abrigos de Tortosilla. Una nueva visión tras los trabajos de conservación preventiva. In I. Domingo, R. Rubio and B. Rives (Eds.) *Actas de las Jornadas: Abrigo de Tortosilla 100 aniversario de su descubrimiento. Primer hallazgo de Arte Rupestre de la Comunidad Valenciana*, pp. 79-85. Valencia: Ayuntamiento de Ayora-Diputación de Valencia.
- Mora, P., Mora, L., and Philippot, P. (1999). *La conservazione delle pitture murali*. Bologna: Editrice Compositori.
- Muñoz, S., Osca, J., and Gironés, I. (2014). *Diccionario de materiales de la restauración*. Madrid: Akal, D. L.
- Osca, J. (2005). El empleo de consolidantes inorgánicos y organosilíceos como alternativa a los consolidantes orgánicos. In J. C. Barbero (Ed.) *Seminario sobre Restauración de Pinturas Murales. Tratamientos y metodologías de conservación de pinturas murales, Aguilar de Campoo (20-22 de junio de 2005)*, pp. 10-47. Palencia: Fundación Santa María la Real. Centro de Estudios del Románico.
- Rodríguez, I. M., and Domingo, I. (2018, May). *Los problemas de conservación del arte rupestre levantino: un estado de la cuestión*, Retrieved from: http://www.congresopatrimoniomundialmenorca.cime.es/WebEditor/Pagines/file/Ponencias%202018/18_%20Arte%20levantino.pdf
- Ruffolo, S. A., La Russa, M. F., Aloise, P., Belfiore, C. M., Macchia, A., Pezzino, A., and Crisci, G. M. (2014). Efficacy of nanolime in restoration procedures of salt weathered limestone rock. *Applied Physics A*, 114(3), pp. 753-758. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7982-y>
- Sarriá, E. (1989). Las pinturas rupestres de Cova Remigia (Ares del Maestre, Castellón). *Lucentum*, VII-VIII, pp. 7-33. <https://doi.org/10.14198/LVCENTVM1988-1989.7-8.01>
- Torraca, G., and Mora, P. (1965). Fissativi per Pitture Murali. *Bollettino dell'Istituto Centrale del Restauro*, pp. 109-132.
- Zucker, J. (2011). *Nanotechnology and Materials Testing: Using Nanoparticles to Tag Consolidants to Determine Depth of Penetration: 20011-05*. New York: National Center for Preservation Technology and Training.

premier moyen de cassation
t consiste en ce qu'il prétend
ordonnance du Parlement du
bre 1725. est une contraven-
nelle à l'Ordonnance crimi-
titre XXVII. qui abroge les
mens à donner des réponses
ussions civiles.

entend mal cette Ordonnan-
Articles I. & II. de ce Titre
nt seulement la formalité des
riminelles, d'avec la forma-
affaires civiles, & défendent
re criminelle de donner des
res, Contredits, Cause d'ap-
rief & Réponse, abroge la
a de produire, ou de con-
rise à l'Audience au Greffe.
le III. porte, que les Par-
s pourront présenter des Re-
& y attacher des pièces, &
tile qu'ont suivi les Vallet,
ont demandé des dommages-
ans la Requête sur laquelle
ance en question a été ren-
et ne voit pas que l'Ordon-
seulement voulu défendre le
affaires civiles dans l'instance
e. Les Parties ont la liberté
nder des réparations civiles

en se conformant à l'Article III. de ce
Titre.

Jusqu'ici Frillet n'a proposé que des
moyens de cassation qui tombent sur
la procédure du Parlement qui ne le
regarde pas, il va enfin attaquer le
decret rendu contre lui : decret qui
devoit être le principal objet de sa
demande en cassation.

Il prétend en huitième lieu, que ce
decret est irregulier, parcequ'il ne
contient point le motif qui oblige les
Juges à le rendre.

La Déclaration du feu Roi du mois
de Decembre 1680. a ordonné que
tous Juges Royaux & ceux des Sei-
gneurs, seroient tenus d'exprimer
dans les decrets d'ajournement per-
sonnel qu'ils décerneront le titre de
l'accusation, ce qui a toujours été
nécessaire dans les decrets de prise de
corps dont cette Loi ne parle point,
parcequ'elle a supposé qu'aucun Juge
n'y devoit manquer.

Frillet prétend encore que sa quali-
té de Procureur Fiscal ne permettoit
pas qu'on le decretât indéterminé-
ment, & qu'il ne pouvoit être atta-
qué que pour prévarication, & qu'on
ne dit expressement qu'il en étoit pré-

A SURVEY ON THE USE OF ULTRAVIOLET INDUCED VISIBLE LUMINESCENCE IN PAPER CONSERVATION

INFORME SOBRE EL USO DE LA LUMINISCENCIA VISIBLE INDUCIDA POR ULTRAVIOLETA EN LA CONSERVACIÓN DE PAPEL

Aafke Weller^a, Bas Van Velzen^a, Ewout Koek^b

^aUniversity of Amsterdam, Netherlands.

^bTeylers Museum, Netherlands.

aafkeweller@mailbox.org

Abstract: paper conservators do not seem to use ultraviolet-induced visible luminescence as an examination technique as often as, for example, their colleagues in the paintings department do. This article investigates how and to what purpose paper conservators use UVL and what might help them use the technique more often in their daily routine. To this purpose, 130 book and paper conservators were consulted in an international online survey. Their answers gave valuable insights into the use of UVL in current paper conservation practice. Based on the outcome of the survey, the authors make a few suggestions for tools and guidelines that could encourage the use of UVL in paper conservation and improve its effectiveness.

Key words: ultraviolet-induced visible luminescence; paper conservation; reference collection; UV-Vis imaging; photography; survey.

Resumen: el empleo de la luminiscencia visible inducida por rayos ultravioleta es una técnica analítica poco empleada en la conservación de papel, en comparación con su uso en otros campos tales como la pintura de caballete. Este artículo investiga cómo y con qué fin los conservadores de papel usan la luminiscencia visible inducida por ultravioleta (UVL) y expone los beneficios de usar esta técnica de forma habitual en el trabajo cotidiano. Para ello, se realizó una encuesta en línea a 130 conservadores de libros y documentos a nivel internacional. Sus respuestas proporcionaron información valiosa sobre el uso de la UVL en la práctica actual de la conservación de papel. Además, a partir de los resultados de la encuesta, los autores ofrecen algunas sugerencias respecto a herramientas y directrices que podrían fomentar el uso de UVL en la conservación del papel y mejorar así su eficacia.

Palabras clave: luminiscencia visible inducida por ultravioleta; conservación del papel; atlas de referencia; imágenes UV-Vis; fotografía; encuesta.

Introduction

Ultraviolet-induced visible luminescence (UVL) is a relatively fast, simple, inexpensive, and non-destructive, examination technique. By exposing an object to ultraviolet radiation (UV), one can quickly obtain valuable information about its composition, condition, and authenticity. This is why UVL examination continues to be a valuable standard procedure in many conservation workplaces. Yet book and paper conservators do not seem to reach for the UV lamp as often as, for example, their colleagues in the paintings department do.

What is it that holds paper conservators back from using UVL? Are paper conservators less familiar with the applications of the technique, or do they find it hard to interpret UVL phenomena?

To better understand how the field of paper conservation uses UVL examination, 130 book and paper conservators were asked in an online survey how, to what purpose, and how often they use UVL¹. Conservators were also asked whether they are satisfied with the results they obtain and what they think could help them improve their use of UVL as an examination tool. Additionally, the survey asked if and how conservators document UVL, and tried to infer the quality of UVL images produced by paper conservators as a part of their treatment documentation.

¹ This survey was performed in the context of an MA thesis research at the University of Amsterdam, Conservation & Restoration of Book and Paper. The research concerned the question of the need for an UVL image atlas. This is why a number of questions asked after this specific topic (Weller, 2014).

Introducción

La luminiscencia visible inducida por ultravioleta (UVL) es una técnica de examen de ejecución relativamente rápida, simple, económica y no destructiva. Al exponer un objeto a la radiación ultravioleta (UV), se puede obtener rápidamente información valiosa sobre su composición, estado y autenticidad. Esta es la razón por la que el examen UVL sigue siendo un procedimiento estándar importante en la conservación de bienes culturales. Sin embargo, el uso de las lámparas UV en conservación de papel es escaso o anecdótico, contrariamente a lo que ocurre en otros campos de la conservación de arte, como el de la pintura de caballete.

Pero, ¿qué impide a los conservadores de papel utilizar UVL? ¿Están menos familiarizados con las aplicaciones de la técnica, o es que les resulta difícil interpretar los resultados?

Para comprender mejor cómo se emplea el análisis UVL en el campo de la conservación del papel, se realizó una encuesta en línea a 130 conservadores de libros y papel a nivel internacional. En ella se les preguntaba acerca de cómo, con qué fin y con qué frecuencia usaban la UVL¹. También se les preguntó sobre el grado de satisfacción alcanzado a partir de los resultados obtenidos así como qué consideran que podría ayudarles a mejorar el uso de UVL como técnica de examen. Además, la encuesta planteaba cuestiones relativas a la manera en que los conservadores documentan los rayos UV, en el caso que lo hicieran, al mismo tiempo que se intentaba averiguar cuestiones relativas a la calidad de las imágenes de rayos UV producidas como parte de los tratamientos y su documentación.

¹ Esta encuesta se realizó en el contexto de la investigación de una tesis de Máster en la Universidad de Amsterdam, Conservación y Restauración de libro y papel. La investigación pretendía conocer la necesidad de disponer de un atlas de imágenes UVL. Ello explica las preguntas planteadas en relación a este tema en concreto (Weller, 2014).

UVL in Paper Conservation

UVL can be very difficult to interpret, whether observed on paper or on any other support. As materials age, their luminescence color and intensity tend to change (Baker, 1985, p. 159; Pedersoli, Ligterink and Pietro, 2000, p. 42). Besides, materials and substances are rarely found in their pure form, which makes their luminescence susceptible to quenching when molecules interact with other materials present². Furthermore, some thin and transparent layers allow UV to penetrate and can, together with underlying layers, produce complex composite luminescent images (Mairinger, 2003, pp. 80; De la Rie, 1982, p. 104). Other factors such as the spectral distribution of the radiation source, the transmission curve of the UV protection glasses and the interpersonal variation of the ability to judge color at relatively low intensities complicate interpretation even further as they influence our color judgement (Pedersoli et al., 2000, pp. 47-51). As a result, UVL cannot be relied upon as a sole means of identification, but should be used as an indication for the need for further investigation into the composition of an object.

The potential of the technique for paper conservators lies in the interpretation of specific UVL patterns in which different luminescence phenomena are seen in relation to each other. Two types of luminescence patterns are of interest. First, one can discern luminescence patterns that result from differences in luminescent behavior between different molecular structures within one artefact at a given stage. These patterns help to characterize the object, determine possible

² Quenching occurs when there is an interaction between molecules while electrons are in an excited state. Energy can be transferred between these interacting molecules and as a result their characteristic luminescence can diminish, disappear or the molecule can start to emit light (Lakowicz, 2007, p. 11).

UVL en la conservación del papel

La UVL puede ser muy difícil de interpretar, ya sea cuando se utiliza sobre papel o sobre cualquier otro soporte. A medida que los materiales envejecen, el color y la intensidad de su luminiscencia tienden a cambiar (Baker, 1985, p. 159; Pedersoli, Ligterink y Pietro, 2000, p. 42). De esta manera, los materiales y sustancias empleadas en las obras rara vez se encuentran en su forma pura, lo que hace que su luminiscencia sea susceptible de extinguirse cuando las moléculas interactúan con otros materiales presentes². Además, algunas capas delgadas y transparentes permiten que los rayos UV penetren aun más y pueden, junto con las capas subyacentes, producir imágenes luminiscentes complejas (Mairinger, 2003, p. 80; De la Rie, 1982, p. 104). Otros factores como la distribución espectral de la fuente de radiación, la curva de transmisión de las lentes de protección UV y la variabilidad en la capacidad interpersonal a la hora identificar el color a intensidades relativamente bajas, complican aún más la interpretación de los resultados, ya que influyen en nuestra valoración del color (Pedersoli et al., 2000, pp. 47-51). Debido a ello, la UVL no se presenta como único medio de identificación, pero su uso es necesario para la investigación de la composición de un objeto.

El potencial de la técnica para los conservadores de papel radica en la interpretación de patrones UVL específicos en los que se observan diferentes fenómenos de luminiscencia entre sí. Para ello, existen dos bloques de patrones de luminiscencia de particular interés.

En el primer bloque, uno puede discernir patrones de luminiscencia que presentan diferencias en el comportamiento luminiscente entre distintas estructuras moleculares dentro de una obra en un momento determinado.

² La extinción se produce cuando hay una interacción entre moléculas y los electrones están en estado excitado, la energía puede transferirse entre estas moléculas que interactúan y, como resultado, su luminiscencia característica puede disminuir, desaparecer o bien la molécula puede comenzar a emitir luz. (Lakowicz, 2007, p. 11).

areas of risk during treatment, as well as detect anomalies or obscured details like faded inks, retouching, repairs, and alterations (Guilbault, 1990, p. 112; Roberts and Pedretti, 1977, p. 298; Mairinger, 1982, p. 2; Nickell, 2005, pp. 156-157; Watkins, 1990, p. 71; Grant, 1937, pp. 86-87; Becidyan, 2014). Detecting such patterns is a customary part of the initial stage in the examination of an object.

Second, there are luminescence patterns that result from differences in luminescent behavior as a consequence of a changing molecular structure observed at subsequent stages in time. These patterns can be helpful in both the evaluation of treatment and the monitoring of degradation processes. For example, tidelines, which can occur in paper as a result of an aqueous treatment, will become visible when exposed to UV even before they show in the visible range. The detection of fresh tidelines gives the conservator the chance to wash them out and prevent discoloration of the paper at the wet/dry interface at a later stage (Eusman, 1995, pp. 18-23; Hutchins, 1983, p. 58). UVL examination can also help to detect local degradation of cellulose in its induction stage, because the degradation of paper is accompanied by luminescence that shows before the paper starts to discolor in the visible range. The luminescence is a warning sign that gives the conservator the opportunity to take appropriate measures to prevent or delay discoloration of the paper. The luminescence initially increases as degradation begins, but diminishes as it progresses and eventually ceases altogether once the paper has reached full discoloration (Pedersoli et al., 2000, pp. 47-51; Manso et al., 2009, pp. 20-32; Rebrikova and Manturovskaya, 2000, p. 93; Boruvka, 2008, p. 44). When full discoloration has been reached, urgent action to protect the paper from further degradation may no

Estos patrones ayudan a caracterizar el objeto, a determinar posibles áreas de riesgo durante el tratamiento, así como a detectar anomalías o detalles ocultos, como tintas decoloradas, retoques, reparaciones y otras alteraciones (Guilbault, 1990, p. 112; Roberts y Pedretti, 1977: 298; Mairinger, 1982, p. 2; Nickell, 2005, pp. 156-157; Watkins, 1990, p. 71; Grant, 1937, pp. 86-87; Becidyan, 2014). La detección de estos patrones es habitual en el examen inicial de un objeto.

En el segundo bloque, los patrones de luminiscencia presentan diferencias en el comportamiento luminiscente como consecuencia de una estructura molecular cambiante, que se observa en etapas posteriores de análisis. Este segundo tipo de patrón puede ser útil tanto en la evaluación del tratamiento como en la monitorización de los procesos de degradación. Por ejemplo, los cercos de humedad, que pueden aparecer en el papel como resultado de un tratamiento acuoso, se harán visibles cuando se exponga a los rayos UV incluso antes de que se muestren en el rango visible. La detección de nuevos cercos de humedad da al conservador la posibilidad de aclararlos y evitar la decoloración del papel en la interfaz húmeda-seca en una etapa posterior (Eusman, 1995, pp. 18-23; Hutchins, 1983, p. 58). El examen UVL también puede ayudar a detectar la degradación local de la celulosa en su etapa de inducción, ya que la degradación del papel va acompañada de una luminiscencia que puede observarse antes de que el papel comience a decolorar en el rango visible. La luminiscencia es una señal de advertencia que brinda al conservador la oportunidad de tomar las medidas adecuadas para prevenir o retrasar la decoloración del papel. La luminiscencia aumenta inicialmente a medida que comienza la degradación, pero disminuye a medida que progresa y, finalmente, cesa por completo una vez que el papel ha alcanzado una decoloración total (Pedersoli et al., 2000, pp. 47-51; Manso et al., 2009, pp. 20-32; Rebrikova y Manturovskaya, 2000, p. 93; Boruvka, 2008, p. 44). Una vez alcanzada la decoloración completa, ya no son necesarias medidas urgentes para proteger el papel de una posterior degradación.

longer be of use. The detection of these different stages of deterioration can be especially helpful in monitoring particular degradation phenomena encountered in paper, such as foxing, ink corrosion, and pre-existing tidelines (Fig. 1) (Choisy, De la Chapelle, Thomas and Legoy, 1997, p. 18; Bicchieri, Pappalardo, Romano, Sementilli, and Acutis, 2001, p. 16; Choi, 2007, p. 143; Reissland, 2000, p. 69; Eusman, 1995, pp. 18-23).

The survey

For the survey, 388 conservators were actively approached. These conservators were selected on the basis of their affiliation with international and professional organizations of book and paper conservators that were willing to share the contact

La detección de estas diferentes etapas de deterioro puede ser especialmente útil en la monitorización de fenómenos de degradación particulares que se encuentran en el papel, como el foxing, la corrosión de la tinta y los cercos de humedad preexistentes (Fig. 1) (Choisy, De la Chapelle, Thomas y Legoy, 1997, p. 18; Bicchieri, Pappalardo, Romano, Sementilli y Acutis, 2001, p. 16; Choi, 2007, p. 143; Reissland, 2000, p. 69; Eusman, 1995: 18, 23).

La encuesta

Para la encuesta, se contó con un total de 388 conservadores. La selección de los mismos se realizó a partir de su afiliación a organizaciones internacionales y profesionales de conservadores de libros y documentos. Estas organizaciones estaban dispuestas a compartir los datos de contacto de sus miembros, o distribuir el enlace de

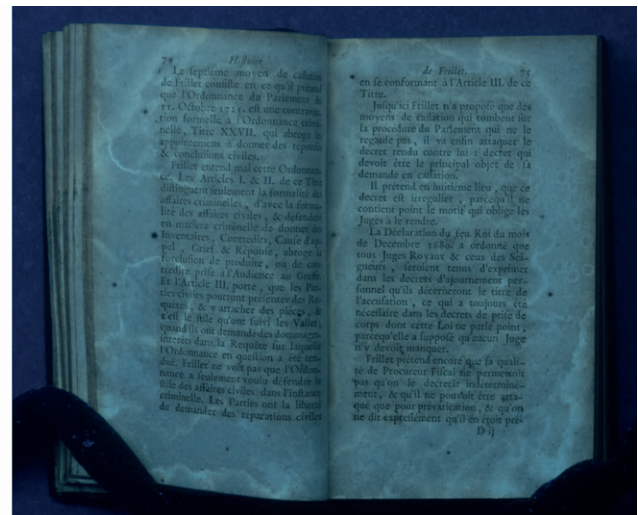
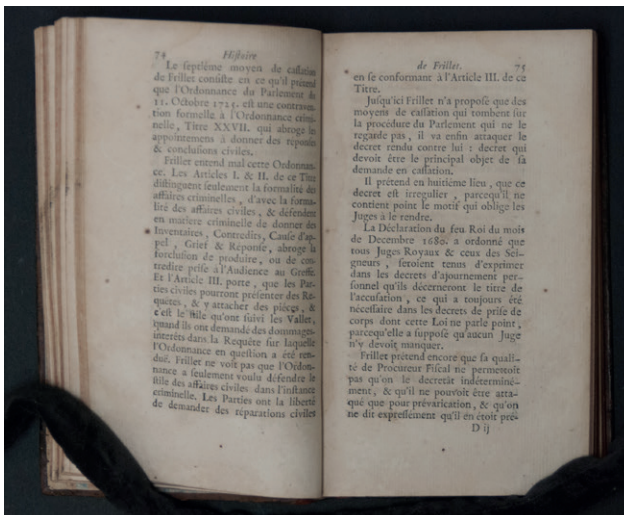


Figure 1 | A book photographed in visible light (left) and exposed to UV radiation (right). The luminescence reveals numerous tidelines that indicate a past incident in which pages were exposed to moisture. Tidelines tend to become more pronounced in visible light as the paper ages. Emission peak 365 nm. Photographed in a dedicated setup, with a regular digital camera using a Kodak Wratten 2E and Peca 918 filter. No color target, no post processing. Photo: Aafke Weller.

Figura 1 | Fotografía de libro con luz visible (izquierda) y expuesto a radiación UV (derecha). La luminiscencia revela numerosos cercos que indican un incidente pasado en el que las páginas fueron expuestas a humedad. Los cercos de humedad tienden a hacerse más pronunciados a la luz visible a medida que el papel envejece. Pico de emisión 365 nm. Fotografía con una configuración específica, con una cámara digital normal con filtro Kodak Wratten 2E y Peca 918. Sin objetivo de color, sin postprocesamiento. Foto: Aafke Weller.

details of their members, or distribute the survey link to the addresses in their e-mail directory. A link to the survey was also published on the Conservation DistList, a distribution list dedicated to the conservation and preservation of cultural heritage. The survey was written in English and consisted of both multiple-choice and open questions. By default, answers were collected, stored, and processed anonymously³. The survey ran from the 10th of March to the 8th of April 2014.

Results

Of the 130 respondents, the largest group (41%) are working in the United States. A vast majority (81%) have a master's degree, and of those, 56% received their master's degree in the last 15 years. Most of the respondents work in a conservation studio of an institution of cultural heritage (61%), while 28% have a private studio.

The answers indicate that paper conservators do not use UVL examination on a regular basis (Fig. 2). No evident connection was found between the frequency with which paper conservators use UVL, their level of education, their country of education, or their professional environment.

When asked why they never or rarely use UVL, respondents indicated reasons that suggest a lack of knowledge and experience. Compared with respondents who rarely use UVL, respondents who never use UVL more frequently answered that they do not own the equipment (Fig. 3).

la encuesta a las direcciones en su directorio de correo electrónico. También, se publicó un enlace a la encuesta en *Conservation DistList*, una lista de distribución dedicada a la conservación y preservación del patrimonio cultural. La encuesta fue escrita en inglés y consistió en preguntas de opción múltiple y preguntas abiertas. Con este sistema automático, las respuestas se recopilaron, almacenaron y procesaron de forma anónima en todos los casos³. El pase de la encuesta se realizó del 10 de marzo al 8 de abril de 2014.

Resultados

De los 130 encuestados, el grupo más grande (41%) estaba trabajando en los Estados Unidos. Una gran mayoría (81%) tenía estudios de máster, y de ellos, el 56% terminó su máster en los últimos 15 años. La mayoría de los encuestados trabajaba en estudios de conservación pertenecientes a instituciones públicas de patrimonio cultural (61%), mientras que el 28% lo hace en estudios privados.

A nivel general, las respuestas indicaron que los conservadores de papel no utilizan el examen UVL de forma regular (Fig. 2). Tampoco se encontró una relación entre la frecuencia con la que los conservadores de papel usan UVL, y su nivel de formación, su país o su entorno profesional.

Cuando se les preguntó acerca del uso de UVL, los encuestados indicaron que la falta o escasez de uso se debe a un limitado conocimiento y experiencia. En comparación con los encuestados que rara vez usan UVL, los encuestados que nunca usan UVL señalaban con más frecuencia que no son dueños del equipo (Fig. 3).

³ The full survey and a listing of all the answers given to the open questions are available in Appendixes II and III

³ La encuesta completa así como una lista de todas las respuestas dadas a las preguntas abiertas están disponibles en los Apéndices II y III.

Figure 2 | When you treat or examine a paper artefact, how often do you use UVL?

Figura 2 | Cuando usted trata o examina un objeto de papel, ¿con qué frecuencia utiliza UVL?

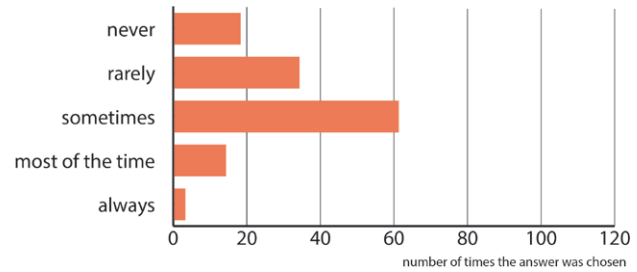


Figure 3 | Why do you never or rarely use UVL? (multiple answers possible).

Figura 3 | ¿Por qué usted nunca utiliza UVL? (múltiples respuestas posibles).

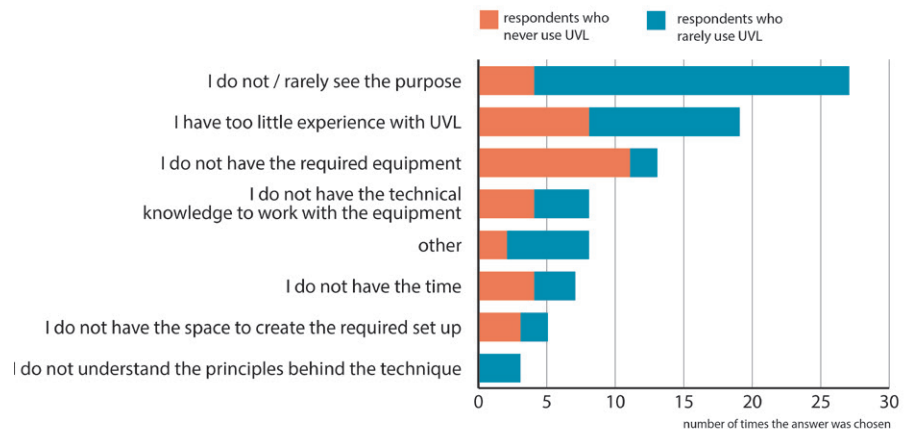
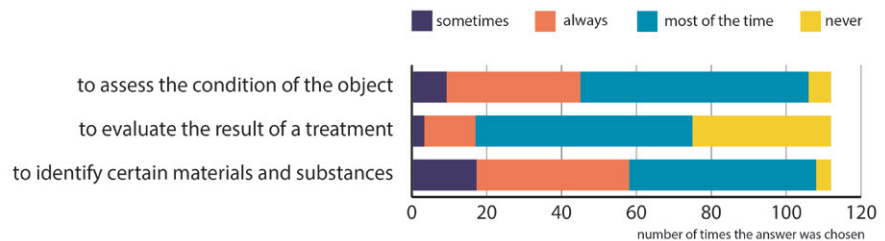


Figure 4 | For what purpose do you use UVL?

Figura 4 | ¿Para que fines utiliza usted UVL?



Respondents who do use UVL (112 out of 130) indicated that they mostly use the technique to assess the condition of the object or to identify certain materials and substances. A relatively large group (33%) answered that they never use the technique to evaluate their treatment (Fig. 4).

Por otro lado, los encuestados que utilizan UVL (112 de 130) indicaron que principalmente emplean la técnica para evaluar el estado de conservación del objeto o para identificar ciertos materiales y sustancias. Además, un grupo relativamente grande (33%) respondió que nunca ha utilizado la técnica para evaluar su tratamiento (Fig. 4).

The majority (78%) of the respondents who use UVL answered that they are satisfied with the results they obtain. However, most of the respondents also wrote that they often feel uncertain about their interpretation of UVL phenomena, or as one conservator wrote: “I do see a lot more than without the UV radiation, but I don’t know exactly what I am looking at.”

In an open question, respondents were asked what in their opinion would help them to get more out of UVL as an examination tool for paper artefacts (Fig. 5). Most conservators indicated that they would like more reference material and about half of this group explicitly expressed a wish for a guide that could serve as an aid in the identification of

Así mismo, la mayoría (78%) de los encuestados que usan UVL respondieron que están satisfechos con los resultados que obtienen. Sin embargo, la mayoría de los encuestados también indicaron que a menudo se sienten inseguros acerca de la interpretación de los fenómenos UVL o, como escribió un conservador: “Veo mucho más que sin la radiación UV, pero no sé exactamente lo que estoy viendo”.

En una pregunta abierta, se les preguntaba sobre su opinión sobre cómo la UVL les ayudaría como herramienta de examen para las obras en papel (Fig. 5). La mayoría de los conservadores indicaron que les gustaría tener acceso a más material de referencia y, aproximadamente la mitad de este grupo, expresó explícitamente su deseo de emplear una guía que pudiera servir como ayuda

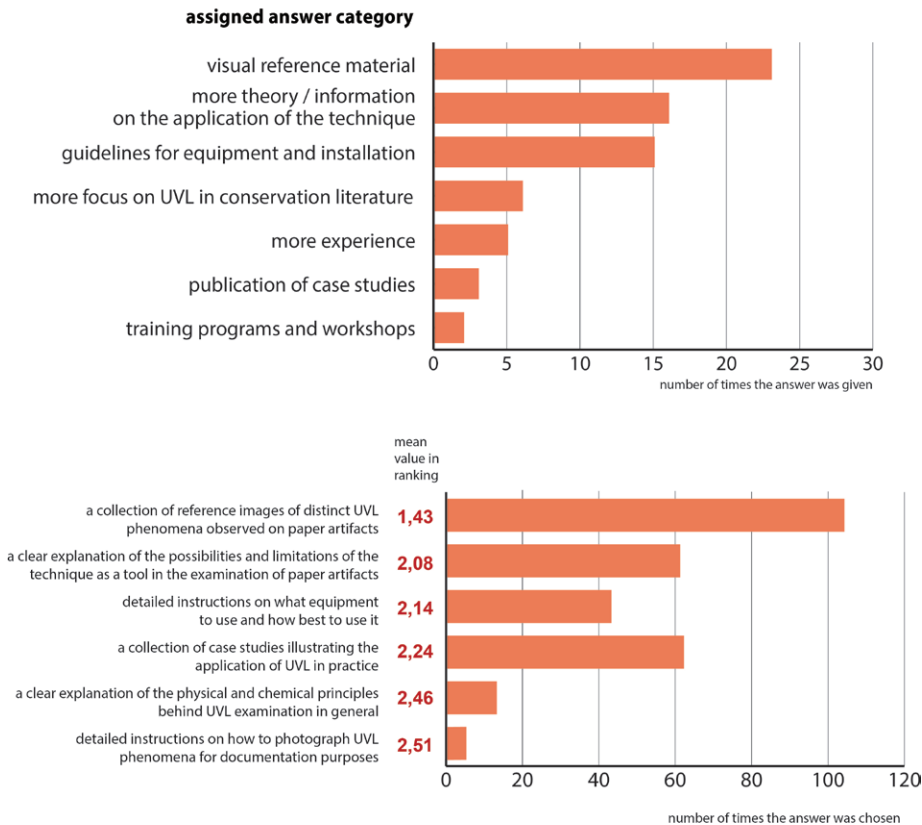


Figure 5 | What do you think would help you to get more out of UVL examination than you already do? (>300 characters).

Figura 5 | ¿Qué cree que le ayudaría a sacar más provecho del examen UVL de lo que ya hace? (>300 caracteres).

Figure 6 | For each of the following options, indicate how helpful they would be in getting better results using UVL. Choose the three you find most useful, and make a ranking from 1 (most useful) to 3 (least useful).

Figura 6 | Para cada una de las siguientes opciones, indique cómo de útiles serían para obtener mejores resultados usando UVL. Elija los tres que le resulten más útiles y haga una clasificación de 1 (más útil) a 3 (menos útil).

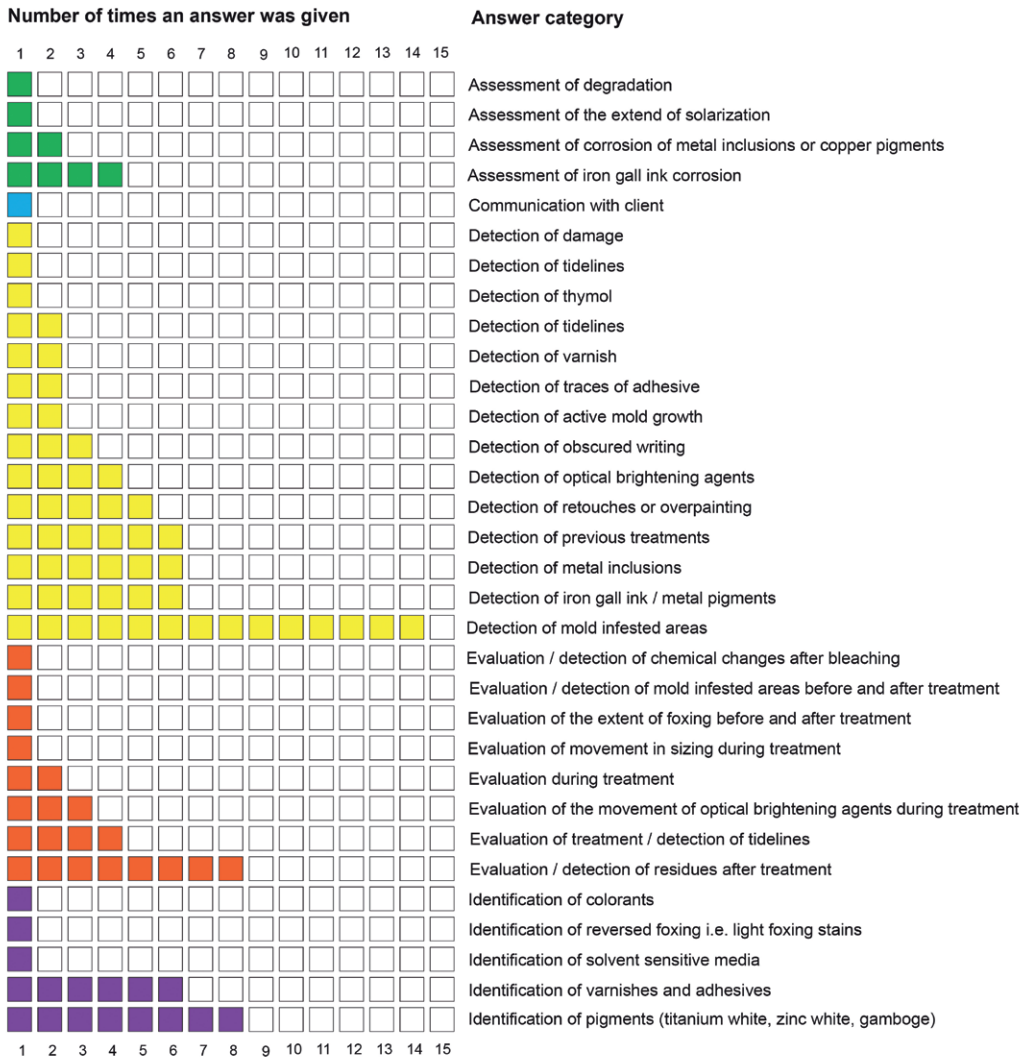


Figure 7 | An inventory of the answers to the question, “Can you recall an example from your own experience in which UVL examination was or could have been a decisive factor in the course of a treatment?” (>500 characters).

Figura 7 | Un inventario de las respuestas a la pregunta: “¿Puede recordar un ejemplo de su propia experiencia en el que el examen UVL fue o pudo haber sido un factor decisivo en el curso de un tratamiento?” (>500 caracteres).

materials, or as one respondent called it, “a handy chart of possible results for comparison.” About 30% of the respondents who indicated that they would like more reference material also mentioned

para la identificación de materiales, o como lo llamó un encuestado, “una tabla de referencia para comparar posibles resultados”. Alrededor del 30% de los encuestados que indicaron que desearían más material de referencia,

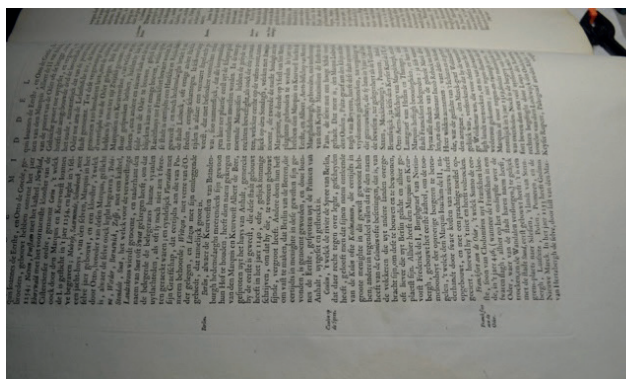


Figure 8 | A page from a volume of “J. Blaeus grooten atlas, oft, Werelt-beschryving, in welcke 't aertryck, de zee, en hemel, wordt ver-toont en beschreven”. Blaeu, Joan, 1648. Illustrated atlas, intaglio print. Folio, 540 x 340 mm. Collection: University of Utrecht (call number: AC 64 Rariora). Left: in reflected light. Right: exposed to UV radiation (emission peak ca. 365 nm), no optical light filters, no color target, no post processing. The images were provided by Cor Knops, freelance book conservator based in Munstergeleen, The Netherlands. “The seriousness of copper corrosion”, Cor Knops wrote in his response to the UVL survey, “can easily be detected with UV light. Sometimes it does not show clearly in visible light while in UV it does. This can influence the decision to treat or not to treat.” The UVL image shows both the extent of copper corrosion caused by the use of a copper pigment (on the recto) and several tidelines.

Figura 8 | Página de un volumen de “J. Blaeus grooten atlas, oft, Werelt-beschryving, in welcke 't aertryck, de zee, en hemel, wordt ver-toont en beschreven”. Blaeu, Joan, 1648. Atlas ilustrado, impresión calcográfica. Folio, 540 x 340 mm. Colección: Universidad de Utrecht (número único: AC 64 Rariora). Izquierda: en luz reflejada. Derecha: expuesto a Radiación UV (pico de emisión aprox. 365 nm), sin filtros ópticos de luz, sin objetivo de color, sin post-procesamiento. Las fotos fueron tomadas por Cor Knops, conservador de libros freelance con sede en Munstergeleen, Los Países Bajos. “La gravedad de la corrosión del cobre”, Cor. Knops escribió en su respuesta a la encuesta de UVL, “puede ser fácilmente detectada con luz UV. A veces no se muestra claramente en la luz visible, mientras que en la luz ultravioleta sí lo hace. Esto puede influir en la decisión de tratar o no tratar”. La imagen UVL muestra tanto la extensión de la corrosión del cobre causada por el uso de un pigmento de cobre (en el anverso) y varios cercos.

that they find it difficult to interpret UVL and prefer an illustrated publication that takes the context of the object into account. “Would be nice,” one respondent wrote, “to have a manual to consult that contains colour photos, including photos of possible variations in appearance that may be characteristic of the same condition...” Answers to subsequent multiple-choice questions gave similar results (Fig. 6).

Another open question asked conservators to recall an instance from their own experience in which UVL examination was or could have been a decisive factor in the course of a treatment. The answers, which are grouped in Figure 7, provide a

también mencionaron que les resulta difícil interpretar los UVL y preferirían una publicación ilustrada que tuviera en cuenta el contexto del objeto. Uno de los conservadores encuestados señaló que “sería bueno tener un manual de consulta con fotos en color, incluidas fotos de posibles variaciones en la apariencia que pueden ser características de la misma condición”. Las respuestas a las siguientes preguntas de selección múltiple dieron resultados similares (Fig. 6).

Seguidamente, se les pedía que expusieran un momento de su propia experiencia en el que el examen UVL hubiera o pudiera haber sido un factor decisivo en el curso de un tratamiento de conservación. Las respuestas a esta pregunta abierta, que se agrupan en la Figura 7,



Figure 9 | The head of an anatomic model of a horse (N 104: *Equus Caballus*). Louis Thomas Jérôme Auzoux (studio), 1879. Papier-mâché, brass wire. Ca. 470 x 530 x 150 mm. Collection: University of Wageningen. Left: in reflected light. Right: exposed to UV (emission peak ca. 365 nm), no optical light filters, no color target, no post processing. Photographs: Alexandra Nederlof. The images have been provided by Restoration Studio Nijhoff Asser in Amsterdam, the Netherlands. In her response to the UVL survey, paper and book conservator Elizabet Nijhoff Asser wrote: "(...) It was very helpful to observe the old retouches under UV light. It gave a quick overview of how thoroughly the object was retouched and coated, much better discernible than with the naked eye. It made us realize not to try to undo the old restoration. Another advantage was that our opinion was immediately understood by the client seeing pictures of the UV images."

Figura 9 | La cabeza de un modelo anatómico de un caballo (N 104: *Equus Caballus*). Louis Thomas Jérôme Auzoux (estudio), 1879. Papel maché, alambre de latón. Ca. 470 x 530 x 150 mm. Colección: Universidad de Wageningen. Izquierda: en luz reflejada. Derecha: expuesto a radiación UV (pico de emisión aprox. 365 nm), sin filtros ópticos de luz, sin color sin tratamiento posterior. Fotografías: Alexandra Nederlof. Imágenes cedidas por Restoration Studio Nijhoff Asser en Amsterdam, Países Bajos. En su respuesta a la encuesta de UVL, La conservadora de papel y libros Elizabet Nijhoff Asser escribió: "(...) Fue muy útil observar los viejos retoques bajo los rayos UV. Proporcionó una visión general rápida de la profundidad del objeto retocado y recubierto, mucho mejor discernible que a simple vista. Nos hizo darnos cuenta de que no había que intentar deshacer la vieja restauración. Otra ventaja fue que nuestra opinión fue entendida inmediatamente por el cliente al observar fotografías de las imágenes UV."

wealth of interesting case studies. The majority of these examples concern the detection of anomalies, mold-infested areas or metal inclusions⁴. Many other examples concern cases in which conservators had used the technique to monitor or evaluate their treatment. Some respondents indicated that they would like to share their case studies together with their UVL images and provided their contact details. Three of these case studies are highlighted in Figures 8, 9 and 10.

proporcionaron una gran cantidad de casos de estudio interesantes. La mayoría de estos ejemplos se referían a la detección de anomalías, áreas infestadas de moho o inclusiones metálicas⁴. Muchos otros ejemplos mostraban casos en los que los conservadores habían usado la técnica para monitorizar o evaluar la efectividad su tratamiento. Algunos encuestados se mostraron abiertos a compartir sus casos de estudios junto a las imágenes UVL extraídas de los mismos, y también proporcionaron sus datos de contacto. Tres de estos casos de estudio se muestran en las Figuras 8, 9 y 10.

⁴ Metal inclusions will absorb ultraviolet radiation and appear black in contrast to the paper which is slightly luminescent.

⁴ Las inclusiones metálicas absorberán la radiación ultravioleta y aparecerán negras en contraste con el papel que es ligeramente luminiscente.



Figure 10 | A 16th century vellum binding of the documents of De Quiros, a maritime explorer of the Pacific Ocean. Left: before treatment (above) and after treatment (below), both in the visible range. Center and right: detail of the spine during treatment imaged in the visible range (center) exposed to UV radiation (right) (emission peak ca. 365 nm), no optical light filters, no color target, no post processing. The images were provided by James Elwing of Elwing & Gurney Archival, Book and Document Conservation Services, Blue Mountains, NSW, Australia. The vellum cover of the bound volume was severely soiled and because the writing on the spine was obscure, it was decided to clean the surface under UV radiation, using non-aqueous and aqueous solvents. After cleaning, the writing in iron gall ink was slightly retouched using a dilute tannic acid solution, again under UV radiation. In his response to the UVL survey James Elwing wrote: "UV allowed me to work around the friable manuscript and decoration to render gallotannic iron ink clearly visible. Without UV, I would not have had enough information to clean the surface."

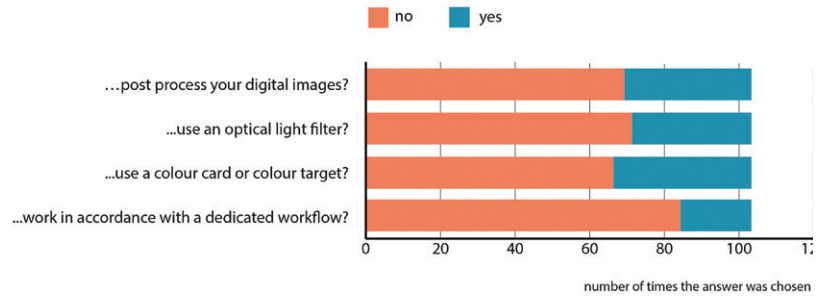
The second section of the survey dealt with the more technical aspects of UVL examination and the documentation of luminescence. It revealed that two percent of the respondents work with an improvised setup when examining objects under UV radiation. The remaining 28% use a permanent setup dedicated to UVL examination. 26% use a lamp with a dominant emission peak in the UVA region

Figura 10 | Encuadernación de pergamino del siglo XVI de los documentos de De Quiros, un explorador marítimo del Océano Pacífico. Izquierda: antes del tratamiento (arriba) y después del tratamiento (abajo), ambos en el rango visible. Centro y derecha: detalle del lomo del libro durante el tratamiento en el rango visible (centro) expuesto a la radiación UV (derecha) (pico de emisión aprox. 365 nm), sin filtros ópticos de luz, sin color objetivo, sin procesamiento posterior. Las fotografías fueron tomadas por James Elwing de Elwing & Gurney Archival, Libro y Documento Servicios de Conservación, Blue Mountains, NSW, Australia. La cubierta de pergamino del volumen estaba muy sucia y debido a que la escritura en el lomo era oscura, se decidió limpiar la superficie bajo radiación UV, utilizando disolventes no acuosos y acuosos. Después de la limpieza, la escritura en tinta de hierro fue ligeramente retocada usando una solución de ácido tánico diluido, nuevamente bajo radiación UV. En su respuesta a la encuesta de UVL, James Elwing escribió: "La UV me permitió trabajar alrededor del manuscrito en estado friable y la decoración para hacer que la tinta de hierro galotánica fuera claramente visible. Sin los rayos UV, no habría tenido suficiente información para limpiar la superficie".

La segunda sección de la encuesta abordó los aspectos más técnicos del examen UVL y la documentación de la luminiscencia. En esta sección se reveló que el 2% de los encuestados trabaja con una configuración improvisada al examinar objetos bajo radiación UV, mientras que un 28% utiliza una configuración permanente dedicada al examen UVL. Del mismo modo, y respecto a la tipología de lámparas empleadas, el 26% de los encuestados indicó que

Figure 11 | When you photograph UVL phenomena do you ...

Figura 11 | Cuando usted fotografía los fenómenos UVL ¿usted....



(typically 365 nm), but most respondents (56%) do not know what kind of lamp they use.

With regard to the documentation of UVL phenomena, most conservators answered that they rarely (36%) or never (24%) take photographs. Conservators who do document their findings, mostly do so without using light filters or a color target. Nor do they follow a dedicated workflow (Fig. 11).

Discussion

Frequent examination is important for developing a familiarity with different luminescence phenomena. However, the answers in this survey indicate that most paper conservators do not use UVL on a regular basis. Whether this is due to a knowledge gap or a lack of routine is not clear, since these seem to be two sides of the same coin: conservators who never or rarely use the technique hardly see the purpose, or feel they have too little experience to correctly interpret what they see.

It is remarkable that a relatively large group of respondents never use the technique to evaluate treatment results, whereas many of the examples respondents have chosen to illustrate the significance of the technique for their work show that UV is especially suitable for this purpose (Fig. 7).

emplea una lámpara con un pico de emisión dominante en la región UVA (normalmente 365 nm), pero la mayoría de los encuestados (56%) no conocen con exactitud el tipo de lámpara que utilizan.

Con respecto a la documentación de los fenómenos UVL, la mayoría de los conservadores respondieron que raramente (36%) o nunca (24%) realizan fotografías. En el caso de los conservadores que documentan sus hallazgos, en su mayoría lo hacen sin usar filtros de luz o una carta de color, y tampoco siguen una metodología específica (Fig. 11).

Discusión

El examen frecuente es importante para familiarizarse con los diferentes fenómenos de luminiscencia. Sin embargo, las respuestas a esta encuesta indican que la mayoría de los conservadores de papel no usan UVL regularmente. No está claro si ello se debe a una falta de conocimiento o una falta de rutina, ya que parecen ser dos hechos estrechamente ligados entre sí: los conservadores que nunca o rara vez usan la técnica en puntuales ocasiones, no ven los beneficios de su aplicación en los tratamientos de conservación, o sienten que tienen muy poca experiencia para interpretar correctamente lo que el análisis les presenta.

Cabe señalar el elevado porcentaje de encuestados que nunca usa la técnica para evaluar los resultados del tratamiento, mientras que muchos de los ejemplos que los

Although most respondents who do use UVL wrote that they are satisfied with the results they obtain with the examination technique, many also indicated that they feel uncertain about the correct interpretation of luminescence phenomena. Several respondents expect that a collection of reference images will help them to advance the interpretation of their observations.

The authors of this chapter agree that reference material is in fact hard to find; photographs of UVL phenomena observed on paper are sparse and scattered over different journal articles. With the recent introduction of a UV-target for accurate and repeatable imaging of UVL by UV Innovations™, the authors think that it is time to further explore the idea of a visual reference collection or atlas (UV Innovations™, 2018). However, they also fear that reference images could give the conservator a false sense of security, the moment his or her findings match or do not match a given reference. Therefore, a reference collection should include images of similar luminescent materials in different material contexts as well as photographs of luminescence as it appears in subsequent stages of an ageing process. Such a reference collection would help conservators develop a familiarity with both characteristic luminescence colors as well as with the variables that influence these colors and their intensity. Furthermore, reference images should always be paired with information from other sources, such as additional analysis or sources outside the object. Such images would sooner serve as illustrations of theory than as reference images.

An image atlas could also take the form of a collaborative online image archive that is compiled and maintained by a community of users and by open and transparent consensus. Such an atlas might avoid the issue of authority that clings to an

encuestados han elegido para ilustrar la relevancia de la técnica en su trabajo demuestran que el UV resulta especialmente adecuada para este propósito (Fig. 7).

Aunque la mayoría de los encuestados que utilizan UVL indicaron que están satisfechos con los resultados que obtienen con la técnica de examen, muchos también indicaron su inseguridad en la correcta interpretación de los fenómenos de luminiscencia. Varios encuestados indican que la existencia de una colección de imágenes de referencia les ayudaría a avanzar en la interpretación de sus observaciones.

Los autores de este capítulo están de acuerdo en que el material de referencia es, de hecho, difícil de encontrar, ya que las fotografías de los fenómenos UVL observados en papel son escasas y se encuentran dispersas en diferentes artículos de revistas. Con la reciente introducción de una guía UV para obtener imágenes precisas y repetibles de UVL por UV Innovations™, sus autores creen que es hora de explorar más a fondo la idea de una colección de referencia visual o atlas (UV Innovations™, 2018). Sin embargo, al mismo tiempo temen que las imágenes de referencia puedan dar al conservador una falsa sensación de seguridad; concretamente, en momentos en que sus hallazgos coincidan o no coincidan con una referencia específica presentada en la guía. Por tanto, una colección de referencia debe incluir imágenes de materiales luminiscentes similares en diferentes contextos, así como fotografías de su luminiscencia en etapas posteriores a un proceso de envejecimiento. Dicha guía ayudaría a los conservadores a familiarizarse tanto con los colores característicos de la luminiscencia UV, así como con las variables que pudieran influir en estos colores y su intensidad. Además, las imágenes de referencia deberían siempre acompañarse de información procedente de otras fuentes, como análisis adicionales o fuentes externas al objeto. Más allá de ser imágenes de referencia, tales imágenes servirían como ilustraciones de la teoría expuesta.

El atlas de imágenes también podría presentarse mediante una plataforma de imágenes de colaboración en

atlas that is compiled under supervision of an expert editorial board and would encourage conservators to trust their own judgement rather than simply compare reference images.

A collaborative atlas could be feasible, as this survey has shown that many conservators are willing to share their experiences with UVL examination. Based on the survey results, it is highly unlikely that the images produced in the work field have an image quality that makes them mutually comparable. Recent studies have developed methods, targets and workflows that help create reproducible and mutually comparable UVL images suitable for scientific publication (Dyer, Verri, and Cupitt, 2013; Frey, 2011; UV Innovations™, 2018). Still, the financial investments these solutions require and the standards these studies pursue, might discourage the average conservator. However, it could well be that even though the images conservators produce do not meet these standards, they nonetheless contribute to the visual reference frame conservators need to interpret UVL phenomena. The images sent in by conservators in response to this survey are good examples of the communicative potential of images made in field (Fig. 8, 9 and 10). Future projects could therefore help establish a minimum standard that is sufficient for the daily communication of luminescence phenomena relevant to paper conservators and help develop a realistic, inexpensive photography workflow that enables conservators to build their own image archive or contribute to a collaborative archive.

For a start, the authors would like to share their suggestion for a simple DIY (do-it-yourself) set up for UVL viewing and photography. The design is included in an appendix to this chapter. This *studio box* presents an affordable and easy-to-use option that accommodates the majority of two

línea, compilada y mantenida por una comunidad de usuarios y bajo un consenso abierto y transparente. En la compilación de tal atlas, se intentaría evitar el problema de la autoridad ligado a los atlas compilados bajo la supervisión de un comité editorial experto, y animaría a los conservadores a confiar en su propio juicio a la hora de analizar las imágenes, en lugar de servir simplemente como comparativa de imágenes de referencia.

La encuesta ha demostrado que esta tipología de atlas de colaboración podría ser viable, ya que muchos conservadores se han mostrado dispuestos a compartir sus experiencias con el examen mediante UVL. A partir de los resultados de la encuesta, es muy poco probable que las imágenes producidas presenten una calidad que las haga comparables entre sí. Estudios recientes han desarrollado métodos, objetivos y métodos de trabajo que ayudan a crear imágenes UVL reproducibles, comparables y adecuadas para publicaciones científicas (Dyer, Verri y Cupitt, 2013; Frey, 2011; UV Innovations™, 2018). Sin embargo, la inversión que requieren estas propuestas así como los estándares que persiguen estos estudios podría desalentar al conservador promedio. Aun así, en el caso de que los conservadores que participasen en el estudio produjeran imágenes que no cumplieran con los estándares, su contribución sería igualmente empleada como un marco de referencia visual para la interpretación de los fenómenos producidos por rayos UVL en otros estudios. Las imágenes enviadas por los conservadores en respuesta a esta encuesta son un buen ejemplo para demostrar el potencial comunicativo de las imágenes realizadas en este campo de la conservación (Figs. 8, 9 y 10). Por lo tanto, los futuros proyectos podrían ayudar a establecer un estándar mínimo, suficiente para la comunicación diaria de fenómenos de luminiscencia relevantes para los conservadores de papel y, al mismo tiempo, ayudar a desarrollar un flujo de trabajo de fotografía realista, aplicable y económico que permita a los conservadores crear su propio archivo de imágenes o contribuir con un archivo de colaboración.

dimensional objects and books treated by book and paper conservators⁵.

Conclusion

The answers to the survey indicate that most paper conservators do not use UVL on a regular basis and do not always seem to use the technique to its full potential. To develop an understanding of the potential as well as the limitations of UVL examination, paper conservators need to build up routine in using the technique. Comprehensible guidelines could encourage conservators to build a simple, dedicated set-up that allows for quick UVL viewing and imaging. Such a set-up could make it easier to establish the routine needed. When possible, theory should be accompanied by reference images that help conservators interpret their findings. A collaborative image atlas may present an interesting model for the dissemination of UVL images, as it encourages conservators to trust their own perception whilst developing a familiarity with different luminescence phenomena.

Acknowledgements

We thank all conservators who have taken the time to complete the online survey. In addition, we would like to thank the following people for their invaluable contributions: Marjolijn Bol; René Gerritsen; James Elwing; Walter Henry; Cor Knops; Jennifer McGlinchey; Thomas Michelsen; Alexandra Nederlof; Elizabet Nijhoff Asser; René Peschar; Melissa Potter; Birgit Reissland; Jos Schrijen; Stephanie Welten; Heleen van Santen.

Como punto de inicio, los autores desean compartir su propuesta de configuración de este sistema de análisis para la visualización y fotografía UVL. Su diseño está incluido en un apéndice de este capítulo. Este *kit de estudio* presenta una opción asequible y fácil de usar que se adapta a la mayoría de los objetos bidimensionales y libros tratados por conservadores de papel⁵.

Conclusión

Las respuestas de la encuesta indican que la mayoría de los conservadores de papel no usan UVL regularmente, y no siempre usan la técnica en todo su potencial. Para entender tanto el potencial como las limitaciones del examen UVL, los conservadores de papel deberían comenzar a emplear la técnica de forma rutinaria. La propuesta de unas pautas comprensibles podrían alentar a los conservadores a construir una configuración simple y adecuada que permitiese una visualización e imagen UVL rápida. Tal configuración podría facilitar el establecimiento de la rutina en el empleo de la técnica. Al mismo tiempo y cuando fuera posible, la teoría debería ir acompañada de imágenes de referencia que ayudasen a los conservadores a interpretar sus hallazgos. Un atlas de imágenes colaborativo podría ser un modelo interesante para la difusión de imágenes UVL, ya que alentaría a los conservadores a confiar en su propia percepción al tiempo que se familiarizarían con diferentes fenómenos de luminiscencia.

Agradecimientos

Queremos dar las gracias a todos los conservadores que dedicaron su tiempo a completar la encuesta en línea. Además, nos gustaría agradecer a las siguientes personas por sus valiosas contribuciones: Marjolijn Bol; René Gerritsen; James Elwing; Walter Henry; Cor Knops; Jennifer McGlinchey; Thomas Michelsen; Alexandra Nederlof; Elizabet Nijhoff Asser; René Peschar; Melissa Potter; Birgit Reissland; Jos Schrijen; Stephanie Welten; y Heleen van Santen.

⁵ Although the costs for building materials can vary, the whole set-up (including the optical filters, but camera excluded) can be assembled for less than € 500,00.

⁵ Aunque el coste de los materiales de construcción pueden variar, toda la configuración (incluidos los filtros ópticos, pero excluyendo la cámara) se puede ensamblar por menos de € 500,00.

References | Bibliografía

- Baker, C. A. (1985). A Comparison of Drawing Inks Using Ultraviolet and Infrared Light Examination Techniques. In P. A. England (Ed.), *Application of Science in Examination of Works of Art; Proceedings of the Seminar: September 7-9*, pp. 159–163. Boston: Museum of Fine Arts.
- Becidyan, A. N. (2003). The Chemistry and Physics of Special-Effect Pigments and Colorants for Inks and Coatings. *Paint & Coatings Industry Magazine*. Retrieved 3 December 2018, from <https://www.pcimag.com/articles/85016-the-chemistry-and-physics-of-special-effect-pigments-and-colorants-for-inks-and-coatings>
- Bicchieri, M., Pappalardo, G., Romano, F. P., Sementilli, F. M., and Acutis, R. D. (2001). Characterization of Foxing Stains by Chemical and Spectrometric Methods. *Restaurator*, 22(1), pp. 1–19.
- Boruvka, N. (2008). The Development of Foxing Samples of Book Paper After Accelerated Ageing. *Journal of the Canadian Association for Conservation*, 33, pp. 38–45.
- Choi, S. (2007). Foxing on Paper: A Literature Review. *Journal of the American Institute for Conservation*, 46(2), pp. 137–152.
- Choisy, P., De la Chapelle, A., Thomas, D., and Legoy, M. D. (1997). Non-Invasive Techniques for the Investigation of Foxing Stains on Graphic Art Material. *Restaurator*, 18(3), pp. 131–152.
- Dyer, J., Verri, G., and Cupitt, J. (2013). *Multispectral Imaging in Reflectance and Photo-induced Luminescence Modes: A User's Manual*. Version 1.0. The British Museum. Retrieved 3 December 2018, from <http://www.britishmuseum.org/pdf/charisma-multispectral-imaging-manual-2013.pdf>
- Eusman, E. (1995). Tideline Formation in Paper Objects: Cellulose Degradation at the Wet-Dry Boundary. *Conservation Research* 1995 (Vol. 51, pp. 11–27). Washington: National Gallery of Art.
- Eusman, E. (2018). Iron Gall Ink - History. Retrieved 3 December 2018, from https://irongallink.org/igi_index8a92.html
- Frey, F. (2011). *The AIC Guide to Digital Photography and Conservation Documentation* (J. Warda, Ed.). Washington, D.C: American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.
- Grant, J. (1937). *Books and Documents: Dating, Permanence, and Preservation*. London: Grafton and co.
- Guilbault, G. G. (1990). *Practical Fluorescence* (2nd ed.). New York: Marcel Dekker.
- Hutchins, J. K. (1983). Water-Stained Cellulosics: A Literature Review. *Journal of the American Institute for Conservation*, 22(2), pp. 57–61.
- Lakowicz, J. R. (2007). *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (3rd ed.). New York: Springer Science.
- Mairinger, F. (1982). Sichtbarmachung Verblasster Schriften und Mikrochemische Analysemethoden für die Untersuchung Graphischer Kunstwerke. *Arbeitsunterlagen zum IADA-Seminar 29.9.-1.10.1982*. Institut für Angewandte Botanik, Organische Rohstofflehre und Technische Mikroskopie der TU Wien.
- Mairinger, F. (2003). *Strahlungsuntersuchung an Kunstwerken*. Leipzig: E. A. Seemann Verlag.
- Manso, M., Pessanha, S., Figueira, F., Valadas, S., Guilherme, A., Afonso, M., Rocha, A.C., Oliveira, M.J., Ribero, I., and Carvallo, M. L. (2009). Characterisation of Foxing Stains in Eighteenth to Nineteenth Century Drawings Using Non-destructive Techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(7), pp. 2029–2036.
- Nickell, J. (2005). *Detecting Forgery: Forensic Investigation of Documents*. University Press of Kentucky.
- Pedersoli, L., Ligterink, F., and Pietro, G. di. (2000). Browning of Paper: Fluorescence Changes Accompanying the Discolouration of Artificially Aged Paper. *Papier Restaurierung: Mitteilungen der IADA*, 1(suppl.), pp. 47–51.
- Rebrikova, N. L., and Manturovskaya, N. V. (2000). Foxing: A New Approach to an Old Problem. *Restaurator*, 21(2), pp. 85–100.
- Reissland, B. (2000). Visible Progress of Paper Degradation Caused by Iron Gall Ink. In *Post prints of the iron gall ink meeting*. Newcastle upon Tyne: Conservation of Fine Art.

- Rie, E. R. de la. (1982). Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part III). *Studies in Conservation*, 27(3), pp. 102–108.
- Roberts, J., and Pedretti, C. (1977). Drawings by Leonardo da Vinci at Windsor Newly Revealed by Ultra-Violet Light. *The Burlington Magazine*, 891, p. 396.
- UV Innovations™ | Ultraviolet Photography Standards | Workflows. (2018). Retrieved 3 December 2018, from <http://www.uvinnovations.com/getting-started>
- Watkins, S. (1990). Chemical Watermarking of Paper. *Journal of the American Institute for Conservation*, 29(2), pp. 117–131.
- Weller, A. (2014). *Operating in the dark: An exploration of an atlas for ultraviolet induced visible fluorescence examination of paper artefacts* (Master thesis). University of Amsterdam, Amsterdam.

Appendix I: Suggestion for a DIY UV studio box

Anexo I: Sugerencia para una caja de estudio DIY UV

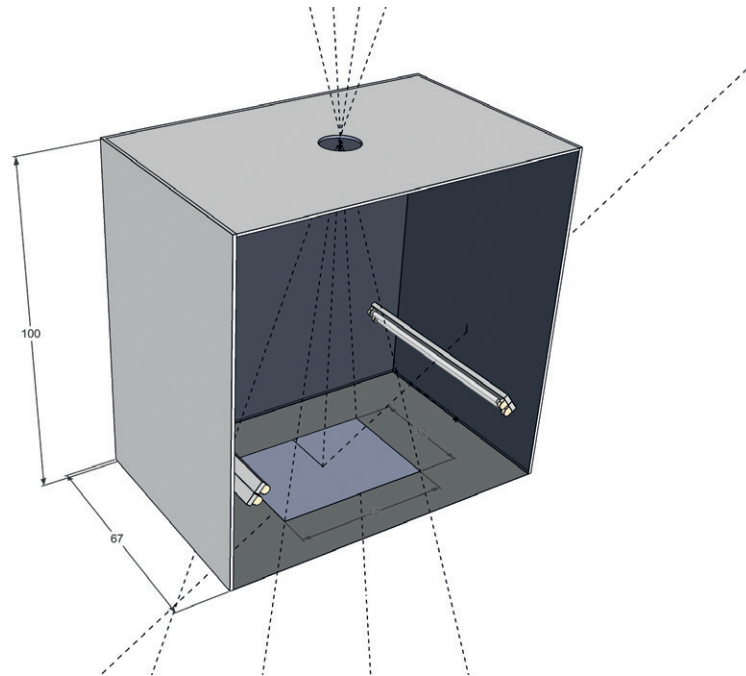


Figure 1 | Design drawing of the studio box. The round hole in the ceiling of the box is where the camera lens will be placed. The dotted lines represent the angle of view and the angle of the UV-lamp to the object.

Figura 1 | Diseño del kit de estudio. El agujero en la parte superior de la caja es donde se colocaría la lente de la cámara. Las líneas de puntos representan el ángulo de visión de la lámpara UV al objeto.



Figure 2 | The camera is levelled provisionally using pieces of cardboard and a bubble level with a hot shoe. On the inside you see the camera lens protruding through the ceiling of the box, fitted with a filter holder that contains a Kodak Wratten 2E filter.



Figura 2 | La cámara se nivela provisionalmente con piezas de cartón y un nivel de burbuja con una zapata. En el interior, se ve la lente de la cámara que sobresale por techo de la caja, equipada con un filtro Kodak Wratten 2E.

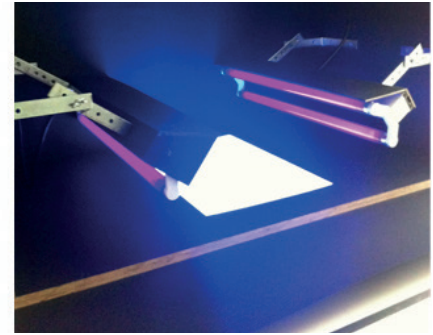
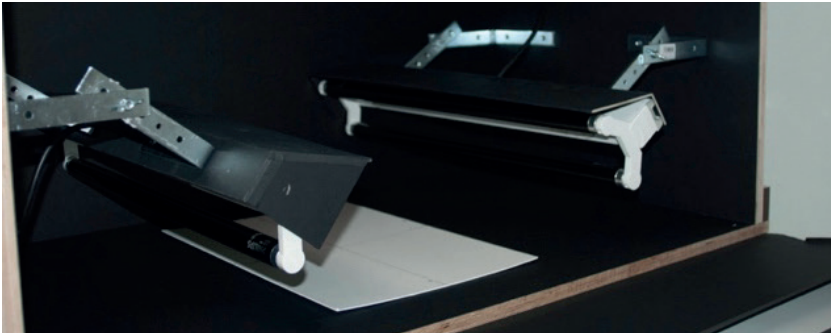


Figure 3 | The lamp holders are fitted with custom made cardboard hoods lined with black non-fluorescent paper. The lamps are mounted inside the box using simple iron squares in which extra holes have been drilled allowing adjustment of the lamp angle.

Figura 3 | Los portalámparas están equipados con campanas de cartón hechas a medida con papel negro no fluorescente. Las lámparas se montan dentro de la caja utilizando cuadrados de hierro simples en los que se han perforado agujeros adicionales que permiten el ajuste del ángulo de la lámpara.



Figure 4 | The result. A front page of a children's book photographed in visible light (left) and while exposed to UV (right) inside the UV studio box. The UV target is a prototype of the UV reference target developed by UV Innovations™. The image is post processed according to the directions that accompany the UV reference target¹

Figura 4 | El resultado. Una portada de un libro infantil fotografiado con luz visible (izquierda) y expuesto a los rayos UV (derecha) dentro de la caja de estudio UV. El objetivo UV es un prototipo del objetivo de referencia UV desarrollado por UV Innovations™. La imagen se procesa posteriormente de acuerdo con las instrucciones que acompañan al objetivo de referencia UV¹.

¹ UV Innovations™, 2018.

¹ UV Innovations™, 2018.

Table 1 | Technical Specifications.

Box Caja	Dimensions (LxHxW) / Dimensiones (LxAxA):	100x100x67cm
	Outer material / Material exterior:	Plywood / Contrachapado
	Inner Material / Material interior:	Savage Super Black, non fluorescent background paper / papel de fondo no fluorescente ²
	Covering (front) / Cubierta (frontal):	Black cloth (non fluorescent) / Tela negra (no fluorescente)
Camera Cámara	Type / Tipo:	Nikon D80, unmodified digital, mirror reflex camera / digital sin modificar, cámara réflex de espejo ³
	Sensor width / Ancho del sensor:	23.6 mm
	Sensor height / Alto del sensor:	15.8 mm
	Focal Length / lens / Distancia focal / lente:	50 mm
	Subject distance / Distancia del objeto:	100 cm
	Horizontal Angle of view / Ángulo de visión horizontal:	26.56°
Camera accessories Accesorios de la cámara	Remote control / Control remoto:	Camera dependent / Depende del tipo de cámara
	USB digital camera cable / Cable USB para cámara digital:	Camera dependent / Depende del tipo de cámara
	Levelling / Nivelación:	Bubble levelling with hot shoe / Nivelador de burbuja con hot shoe
	Filter holder and/or lens adaptation ring (optional) / Portafiltros y/o anillo de adaptación de la lente (opcional):	Filter and camera dependent / Depende del filtro y de la cámara
Filter Filtro	Option 1 / Opción 1:	PECA 918 + Kodak Wratten 2E
	Option 2 / Opción 2:	B+W 486 IR cut filter / Filtro atenuador IR B+W 486
Subject dimensions Dimensiones del objeto	Horizontal coverage / Cobertura horizontal:	32 cm
	Vertical coverage / Cobertura vertical:	47 cm
	Diagonal coverage / Cobertura en diagonal:	57 cm
UV Lamps Lámparas UV	Blacklight blue lamp / Lámpara azul con luz negra (4x):	Philips TL-D BLB, low-pressure mercury-vapor fluorescent lamp / Philips TL-D BLB, lámpara fluorescente de vapor de mercurio de baja presión ⁴
	Technical lamp wattage / Potencia de la lámpara técnica:	18 W
	Emission peak according to manufacturer / Pico de emisión según fabricante:	360 nm ⁵
	Overall length / Longitud total:	60.4 cm
	Lamp regulator / Regulador de lámpara:	Philips TMX204 2xTL-D18W HFR CFL.
	Length / Longitud:	61.6 cm
	Angle to subject / Ángulo con respecto al objeto:	32°

² Frey, 2011, p. 154.

³ Sensor width and height can differ according to the type of camera. Together with the focal length of the lens and the distance to the subject, they determine the dimensions of the field of view. The internet provides several calculators that help you calculate the field of view for your particular camera. The size of the box can be adjusted accordingly.

⁴ The intensity of the Philips TL-D Blacklight Blue is less than that of a high pressure mercury vapor lamp, but a serial arrangement of two or more lamps will effectively irradiate a surface area of this size (32 x 47 cm) for examination or photography. The TL-D Blacklight Blue lamp is not ideal as it tends to leak visible light, especially in the 405 and 435 region, but unlike most of the high pressure mercury vapor alternatives, they are affordable, do not require a transformer, and they can be turned on and off as desired as they need no extensive warm up or cool down time. Frey, 2011, p. 153.

⁵ Philips Lighting, 2014.

Tabla 1 | Especificaciones técnicas.

² Frey, 2011, p. 154.

³ El ancho y la altura del sensor pueden variar según el tipo de cámara. Junto con la distancia focal de la lente y la distancia al objeto, se determinan las dimensiones del campo de visión. El Internet proporciona varias calculadoras que le ayudan a calcular el campo de visión de su cámara en particular. El tamaño de la caja se puede ajustar en consecuencia.

⁴ La intensidad del Philips TL-D Blacklight Blue es menor que la de una lámpara de alta potencia de vapor de mercurio a presión, pero una disposición en serie de dos o más lámparas irradia eficazmente una superficie de este tamaño (32 x 47 cm) para su examen o fotografía. La lámpara TL-D Blacklight Blue no es ideal ya que tiende a fugar luz visible, especialmente en las regiones 405 y 435, pero a diferencia de la mayoría de las alternativas de vapor de mercurio a alta presión, que son asequibles, no requieren un transformador, y se pueden encender y apagar según se desee, ya que no necesitan mucho tiempo de calentamiento ni de enfriamiento. Frey, 2011, p. 153.

⁵ Philips Lighting, 2014.

References | Bibliografía

- Frey, F. (2011). *The AIC Guide to Digital Photography and Conservation Documentation*. (J. Warda, Ed.). Washington, D.C: American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.
- UV Innovations™ | *Ultraviolet Photography Standards | Workflows*. (2018). Retrieved 3 December 2018, from <http://www.uvinnovations.com/getting-started>
- Phillips Lighting (2018). *TL-D Blacklight Blue TL-D 18W BLB 1SL/25*. Retrieved 3 December 2018, from <https://www.assets.lighting.philips.com/is/content/PhilipsLighting/fp928048010805-pss-global>

Appendix II: Survey Questions

This appendix contains all questions with question number (Q) as distributed online.

Anexo II: Preguntas de la encuesta

Este anexo contiene todas las preguntas con el número de la pregunta (P) tal como se distribuyen en línea:

Introduction

Q1. Dear participant,

Thank you for choosing to participate in this survey on the use of Ultraviolet Visible Fluorescence examination (UVF(vis) examination) of paper artifacts in the conservation workplace. This survey is a preliminary inquiry into your habits, wishes and skills when it comes to the use of an ultraviolet lamp as a tool in your everyday work.

The survey is part of my Master's research project under guidance of the University of Amsterdam and the Cultural Heritage Agency of the Netherlands. Its key objective is to develop a concept of an atlas of ultraviolet images as a diagnostic tool to aid conservators working with paper heritage. Before you start and answer my questions, however, you might have some of your own:

Why should I participate in this survey?

You will help me get an insight in the way conservators of paper and books use UVF(vis). With this information I will get an idea of how I could help conservators, like yourself, to get the most out of this technique.

What will happen with my answers?

Your individual answers will be treated anonymously and will not be passed onto third parties. The overall result of the survey will be distributed to all respondents who have indicated they'd like to be kept informed. You can leave your email address at the end of the survey.

How long will it take me to complete this survey?

Depending on your answers, completing this survey can take up to 20 minutes. The average time it takes to complete the survey, however, is no more than 12 minutes. Your willingness to take your time to contribute to this research is very much appreciated.

Can I respond at a later time?

No problem if you like to wait until a more convenient time for you to complete this survey. The survey program remembers your answers until you press "send" and allows you to stop halfway and continue at a later time. However, since this survey is part of a Master's project there is a set time frame within which your link to this survey is active. After the 8th of April 2014 it is no longer possible to complete this survey.

What if I have any other questions or remarks?

You can always contact me on my email address:
aafkeweller@gmail.com

I hope you enjoy completing this survey. With kind regards,

Aafke Weller

Master student

Restoration and Conservation of Cultural Heritage

Metadata

Q2. What is your profession?

- ☐ Conservator
- ☐ Conservation
- ☐ student
- ☐ Other:

Q3. What is your (main) specialization?

- ☐ Books
- ☐ Paper (includes archival materials, works on paper etc.)
- ☐ Books and paper
- ☐ Other:

Q4. Thank you for choosing to participate in this survey. Unfortunately this survey is designed for conservators and students in conservation only. Would you like to be kept informed about the results of this survey?

- ☐ Yes, keep me informed via e-mail on the following address:
- ☐ No, thank you

Metadata Students

Q5. What is your specialization?

- ☐ Books
- ☐ Books and paper
- ☐ Paper
- ☐ Other:

Q6. Thank you for choosing to participate in this survey.

Unfortunately this survey is not designed for conservation students specializing in {choice made in Q5}. Would you like to be kept informed about the results of this survey?

- ☐ Yes, keep me informed via email using the following address
- ☐ No, thank you

Q7. In which country do you currently study?

.....

Q8. What is the degree you current study for?

- ☐ Bachelor or equivalent
- ☐ Master or equivalent
- ☐ Doctorate
- ☐ Other:

Refresh?

Q9. Would you like a short introduction to the principles of UVF (vis) before you continue?

- ☐ Yes, refresh my memory before I start this survey.
- ☐ No, thank you. I would like to proceed to the survey right away.

Q10. Introduction to the principles of UVF(vis)

Ultraviolet visible fluorescence examination allows qualitative analysis of an object simply by irradiating the object with ultraviolet light. Note that visible ultraviolet fluorescence examination is different from ultraviolet visible spectrophotometry or fluorescence spectroscopy, fluorometry etc. These techniques allow quantitative analysis of the fluorescent spectrum that can be visualized in, for example, a graph. This survey only concerns the ultraviolet induced fluorescence image as it is observed with the naked eye:

An image of ultraviolet induced, visible fluorescence of a book taken from the study collection of the University of Amsterdam:

Ragon, F. *Histoire Générale Des Temps Modernes*. Vol. 3. Paris: Louis Colas Libraire, 1845: p. 6 – 7.

Photographed under UV light (355 nm)

Picture: Aafke Weller



Ultraviolet fluorescence is a phenomenon that results from the ability of certain molecules to absorb a part of the light in the ultraviolet region of the electromagnetic spectrum. The light is absorbed as energy in electronic transitions causing molecules to form excited states. These excited molecules rapidly lose the excess electronic energy by converting it into vibrational energy (heat) or the emission of a photon of light (radiation). Because the re-emission of ultraviolet light as radiation is always of a longer wavelength than the absorbed radiation, it often occurs in the visible part of the electromagnetic spectrum. Thus, if viewed in the dark, this re-emitted radiation can be perceived with the naked eye as a colorful luminescence that will last as long as the object is irradiated. In organic substances, the electrons involved in this process are the π -electrons, the occasionally, non bonding (n-) electrons and especially those in conjugated and aromatic systems. Given this connection between the molecular structure of the irradiated substance and the perceived luminescence, UVF(vis) can give an indication of the composition or condition of the irradiated object.

Questions for Students in Book and Paper Conservators

Q11. How much attention is given to the following aspects of UVF(vis) examination in the curriculum of your current studies?

1) Physical principles behind UVF(vis) examination.

- ☐ None
- ☐ Little
- ☐ Some
- ☐ A Lot

2) Chemical principles behind UVF(vis) of paper artifacts in particular.

- ☐ None
- ☐ Little
- ☐ Some
- ☐ A Lot

3) Practice of UVF(vis) examination of museum objects in general.

- ☐ None
- ☐ Little
- ☐ Some
- ☐ A Lot

4) Practice of UVF(vis) examination of paper artifacts in particular. Practice of photographically documenting UVF(vis) images.

- ☐ None
- ☐ Little
- ☐ Some
- ☐ A Lot

Q12. When you examine or treat an object in an educational context, how often do you use UVF(vis)?

- ☐ Never
- ☐ Rarely
- ☐ Most of the Time
- ☐ Always

Q13. With what purpose do you use UV?

1) To assess the condition of the object

- ☐ Never
- ☐ Sometimes
- ☐ Most of the time
- ☐ Always

2) To evaluate the result of your treatment

- ☐ Never
- ☐ Sometimes
- ☐ Most of the time
- ☐ Always

3) To identify certain materials and substances

- ☐ Never
- ☐ Sometimes
- ☐ Most of the time
- ☐ Always

⏮ {if answer to Q12 was "never"}

Q14. Do you expect to use UVF(vis) before you graduate?

- ☐ Yes
- ☐ No

Quizz 2

Q15. Thank you for helping me so far. The final round of this questionnaire is a small quiz testing your knowledge of UVF(vis). You will be shown two UVF(vis) images of paper artifacts. For each of the image you will be asked to identify certain fluorescence phenomena. The correct answers to the questions are given at the end of this survey.

Would you like to take this quiz?

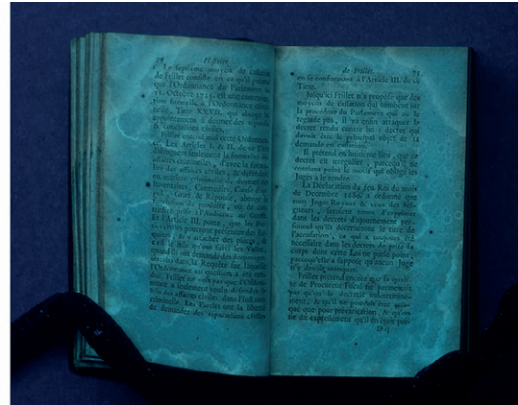
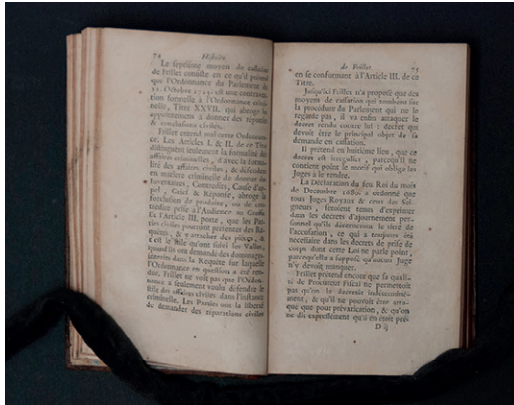
- ☐ Yes, this sounds like fun!
- ☐ No, thank you; I am running out of time.
- ☐ No, thank you; I do not feel comfortable taking a quiz.



Q17. 1. Above you see three images of the same page of a children's book published in 1878.
The left image is taken with visible light, the two right images are made under ultraviolet light (355 nm).

Q18. a: How would you interpret the fluorescence indicated with the dotted line at no. 1? (>50 characters)

Q19. b: Which phenomenon is encircled at no. 2? (>50 characters)



Q22. 2. Above you see two images of the same page from the *Causes célèbres et intéressantes* (...) published in 1737. The right image is taken under ultraviolet light (355 nm). You can discern two distinct phenomena, one of the two is indicated by the yellow arrows. Write down the two phenomena you discern. (>100 characters)

Subject Descriptors: Conservators

Q24. Do you have a degree in conservation?

- ☐ Yes
☐ No

Q25. What is your highest degree in conservation?

- ☐ Bachelor's degree or equivalent
☐ Master's degree or equivalent
☐ Doctorate degree
☐ Other:

Q26. In which country did you receive your {choice Q25}?

Q27. In what year did you receive your {choice Q25}?

⏪ {if answer Q24 was "no"}

Q28. How many years have you actively practiced conservation?

Q29. Which description best describes the working environment you currently work in?

- ☐ I am an employee in a private conservation studio.
☐ I work in the conservation studio of an institution of cultural heritage.
☐ I work in my own, private conservation studio.
☐ I work on a freelance basis without my own studio.
☐ I do not work as a conservator at the moment.

Q30. In which country do you currently work?

Questions for Book and Paper conservators on UV Viewing

Q31. When you treat or examine a paper artifact, how often do you use UVF(vis)?

- ☐ Never
- ☐ Rarely
- ☐ Sometimes
- ☐ Most of the Time
- ☐ Always

◀ {if answer to Q31 is "rarely"}

Q32. Why do you rarely use UVF(vis)? (multiple answers possible)

- ☐ I do not have the required equipment.
- ☐ I do not understand the principles behind the technique. I rarely see the purpose of examining objects with UV.
- ☐ I do not have the space to create the required set-up. I have too little experience with UVF(vis).
- ☐ I do not have the technical knowledge to work with the equipment. I rarely have the time.
- ☐ Other:

Q33. With what purpose do you use UV?

1) To assess the condition of the object

- ☐ Never
- ☐ Sometimes
- ☐ Most of the time
- ☐ Always

2) To evaluate the result of your treatment

- ☐ Never
- ☐ Sometimes
- ☐ Most of the time
- ☐ Always

3) To identify certain materials and substances

- ☐ Never
- ☐ Sometimes
- ☐ Most of the time
- ☐ Always

Q34. How satisfied are you with the results you obtain using UVF(vis) as an examination tool for paper artifacts?

- ☐ Very Dissatisfied
- ☐ Dissatisfied
- ☐ Satisfied
- ☐ Very Satisfied

Q35. What, do you think, would help you to get more out of UVF(vis) as an examination tool for paper artifacts than you already do?
(>300 characters)

Q36. Indicate for each of the following items how useful they would be to help you get better results using UVF(vis):

1) Detailed instructions on how to photograph UVF(vis) images for documentation purposes.

- ☐ Very Useless
- ☐ Useless
- ☐ Useful
- ☐ Very Useful

2) A collection of case studies illustrating the application of UVF(vis) in practice.

- ☐ Very Useless
- ☐ Useless
- ☐ Useful
- ☐ Very Useful

3) A clear explanation of the possibilities and limitations of the technique as a tool in the examination of paper artifacts.

- ☐ Very Useless
- ☐ Useless
- ☐ Useful
- ☐ Very Useful

4) A collection of reference images of distinct ultraviolet induced fluorescence phenomena observed on paper artifacts.

- ☐ Very Useless
- ☐ Useless
- ☐ Useful
- ☐ Very Useful

5) Detailed instructions on what equipment to use and how best to use it.

- ☐ Very Useless
- ☐ Useless
- ☐ Useful
- ☐ Very Useful

6) A clear explanation of the physical and chemical principles behind UVF(vis) examination in general.

- ☐ Very Useless
- ☐ Useless
- ☐ Useful
- ☐ Very Useful

Q37. Again consider the items from the previous question. Now check 3 items that you find most useful should you want to get better results using UVF(vis).

Q38. Drag and drop the three choices you made earlier in a ranking from 1 (most useful) to 3 (least useful):

Q39. What would be your medium of preference to receive the desired information on UVF(vis) examination of paper artifacts?

- ☐ A reference book explaining UVF(vis) from A to Z. Concise, technical instructions.
- ☐ An interactive educational tool on the web.

- ☐ An online database of reference images organized as a 'wiki' (a web application which allows people to add, modify, or delete content in collaboration with others).
- ☐ An atlas of reference images (either online or on paper).
- ☐ A workshop on UVF(vis) examination of paper artifacts.
- ☐ Other:

Q40. Which description best describes the set-up you use for the examination of objects under ultraviolet light?

- ☐ A permanent, ready to use set-up
- ☐ An improvised set-up

Q41. When examining a paper object under ultraviolet light, what kind of UV lamp do you use?

- ☐ A lamp with a dominant emission peak in the UVA region (typically 365 nm)
- ☐ A lamp with a dominant emission peak in the UVB region (typically 306 nm)
- ☐ A lamp with a dominant emission peak in the UVC region (typically 254 nm) I choose my lamp in accordance with the phenomenon I expect to observe
- ☐ I do not know the dominant emission peak of the lamp I use
- ☐ Other:

Q42. Can you recall an example from your own experience in which UVF(vis) examination was (or could have been) a decisive factor in the course of treatment?

Think of situations in which phenomena observed under ultraviolet light pointed you in a direction you would otherwise not have taken. You might also recall treatments that took an unexpected and undesired turn that could have been prevented had you examined the object under ultraviolet light. Remember: your answer will be processed anonymously.

Please summarize your recollection in a few sentences. (<500 characters)

Q43. Did you make pictures of the ultraviolet induced fluorescence in question?

- ☐ Yes
- ☐ No

Q44. Case studies are excellent examples to illustrate the use of UVF(vis) in practice. Would you be willing to share your case study with the work field?

- ☐ Yes, you may contact me if you think this case study could be of use in your research. My answers will still be processed anonymously: my name or contact details will not be given to third parties in relation to this specific case study.
- ☐ No, I would rather not share this case study with fellow conservators.

Q45. Thank you for wanting to share your experience. On what e-mail address can I contact you?

⏪ {if answer to Q31 is "never"}

Q46. Why don't you use UVF(vis)? (multiple answers possible)

- ☐ I do not have the time.
- ☐ I do not understand the principles behind the technique. I do not have the space to create the required set-up.
- ☐ I do not have the required equipment.
- ☐ I do not have the technical knowledge to work with the equipment. I do not see the purpose of examining objects with UV.
- ☐ I have too little experience with UVF(vis).
- ☐ Other:

Questions for Books and Paper Conservators on UV Photography

Q47. When examining objects under ultraviolet light, how often do you photographically document the UVF(vis) images?

- ☐ Never
- ☐ Rarely
- ☐ Sometimes
- ☐ Most of the Time
- ☐ Always

Q48. Which description best describes the set-up you use to photographically document ultraviolet induced fluorescence?

- ☐ A permanent, professional image lab
- ☐ An improvised set-up

Q49. When you take pictures of UVF(vis) images, do you work in accordance with a manual or prescribed workflow?

- ☐ Yes
- ☐ No

Q50. What type of camera do you use when making UVF(vis) images?

- ☐ A modified digital camera i.e. a camera that is sensitized to UV light by removal of the internal filter
- ☐ An analogue camera
- ☐ A regular digital camera
- ☐ A multispectral camera

Q51. Do you use a color card or color target when creating UVF(vis) images?

- ☐ Yes
- ☐ No

Q52. What kind of target do you use?

- ☐ A Kodak separation guide and greyscale (Q13) or equivalent



- ☐ A fluorescence scale designed for forensic purposes



- ☐ An improvised matt board coated with shellac
- ☐ A Gretag Macbeth ColorChecker (TM) or equivalent
- ☐ Other:



Q53. Do you use an optical light filter?

- ☐ Yes
- ☐ No

Q54. What kind of optical light filter do you use?

- ☐ Kodak Wratten 2E filter
- ☐ Schneider B+W 486 UVIR cut
- ☐ Kodak Wratten 2B filter
- ☐ Baader UVIR Rejection filter
- ☐ Schneider B+W 415 UV cut
- ☐ Other:

Q55. Do you post process your digital UVF(vis) images?

- ☐ Yes
- ☐ No

Q56. Do you post process your images making use of a mathematical model or profile especially designed for the post processing of UVF(vis) images?

- ☐ Yes
- ☐ No, I post process my images judging by eye

◀ [if answer to Q47 is "never"]

Q57. Why don't you photographically document ultraviolet induced visible fluorescence? (multiple answers possible)

- ☐ I do not have the required equipment
- ☐ I do not have the technical knowledge
- ☐ I do not have the time
- ☐ I do not have the required software
- ☐ I do not have the space to create the required set up
- ☐ I do not have enough experience
- ☐ I do not see the purpose
- ☐ Other:

End of survey

Q23. You have reached the end of this survey.

Would you like to be kept informed about the results of this survey?

(Your e-mail address will not be linked to your answers and will not be given to third parties.)

- ☐ Yes, you can put me on the mailing list. My e-mail address is:
- ☐ No, thank you.

Appendix III: Survey Results

Anexo III: Resultados de la encuesta

Table 1 | Inventory of the answers to Q35.

(The answers are not edited and may include typing and spelling errors).

Tabla 1 | Inventario de las respuestas a las P35. (Las respuestas no han sido editadas y pueden incluir errores de escritura y ortografía).

Q35. What, do you think, would help you to get more out of UVF(vis) as an examination tool for paper artifacts than you already do? (>300 words)	Atlas	Atlas / identification	More experience	More knowledge	Equipment	Set up	Training course	Case study	Off topic or unclear	Specifics
I used portable UV-vis molecular fluorescence for the characterization of pigments and lakes on medieval manuscripts, papers and parchments. The weak results were mostly forged or hidden by the high fluorescent spectra from the surface below or the organics additives in the formulation of the paper									●	
A refresher course or booklet (webpage) on the different possible florescence colours for different materials commonly present in paper artworks (i.e: hide glues, iron gall inks, gums, etc).	●	●								
I have too little experience in interpreting the results of UVF, which is also the reason I rarely use it - an evil circle you could say. I'm sure it could be very useful if I knew more about what to look for. The idea of an atlas like you mention sounds absolutely wonderful to me!	●		●	●						
A training course demonstrating the advantages and use of the method in practice				●			●			
I would love a reference book or guideline that shows what certain fluorescence indicates depending on what you are looking at (for example, shellac fluoresces orange, gelatin fluoresces purple/blue, etc.). Sometimes I'm not quite sure how to interpret what I see.										
More focus on the theme and if the use in media art was obvious									●	
Although they may exist, I think images of UV fluoescing materials would be great to see as an online reference. Examples could be paper additives, adhesives, pigments, dyes, even images taken pre- and post-treatment.	●	●						●		
To learn more about the practical use of the lamp that I own. But it is very old and I don't know exactly how to use it.					●					
More knowledge as to what I am looking at	●			●						

	Atlas	Atlas / identification	More experience	More knowledge	Equipment	Set up	Training course	Case study	Off topic or unclear	Specifics
Q35. What, do you think, would help you to get more out of UVF(vis) as an examination tool for paper artifacts than you already do? (>300 words)										
Having a dedicated set up for UVF examination would be great, space is always an issue though. Also having a compendium of likely outcomes (e.g. what colors certain pigments fluoresce) would be very useful for new graduates.						●				
I primarily use it to identify either the presence of modern materials in an otherwise very old looking item, or to help confirm the presence of iron gall ink. If I knew of other uses, I might well use them						●				
A handbook with photographs and comments to map and explain what is observed.	●									
I would find a poster of pictures showing all the major conditions and materials UVF can reveal on paper objects very useful.	●	●								
Readily accessible result charts.									●	
There are interesting observations of UV visible fluorescence of materials in/on paper. Some are identified or understood. Most of them are still ambiguous for interpretation. Until there is a database of the UV visible fluorescence behavior gathered, it is difficult to make conclusive analysis.	●	●								
Results are often difficult to ascertain, as for instance a small oil spot and a foxing spot may both fluoresce orange. The halo created around iron gall ink is easier to verify. (Some phenomena are actually easier to see with the naked eye.)	●									
A good article in conservation literature				●						
More published articles outlining what pigments do and don't fluoresce, how media binder affects the fluorescence and how fillers and sizes in paper affect fluorescence.		●		●						
Probably. I sometimes use UV-Vis to identify iron gall ink or to make it more readable. I hardly know how I should use it in daily practice, except for illuminating whiteners and fungi.									●	
Knowledge of the advantages				●						
I think an online resource that includes photos of various conditions with explanations of what the UV fluorescence means would be a great addition to paper conservation.	●									
It would be nice if one could deduct, a bit, the activity of moulds-suspected papers										Mould

	Atlas	Atlas / identification	More experience	More knowledge	Equipment	Set up	Training course	Case study	Off topic or unclear	Specifics
Q35. What, do you think, would help you to get more out of UVF(vis) as an examination tool for paper artifacts than you already do? (>300 words)										
A reference database with examples and images of some kind, which could aid in the identification and interpretation of materials and condition phenomena. Knowing that interpretation of results from technical examination is rather subjective.	●	●								
I can see differences in the paper, tidelines are always quite easy to see, but what do you do with the information you see? How will you use it for conservation treatment and how do you let it way in your choice for treatments? And what is it exactly what you see? these are always my questions.	●			●						
I very rarely used UV light for any of the above purposes. In my experience it was almost always used to read faded ferrogalllic inks.									●	
More use of UV would not change my treatments. Access to a more specific range of known UVfrequencies might yield more information. I mostly use UV for examination of parchment and vellum during the cleaning process to enable me to work without disturbing manuscript and cleaning albumen prints.									●	
A better understanding of how to interpret UV-Vis in different contexts.				●						
Investing in the right equipment. Following a training course. Spending more time reading up on				●	●		●			
the subject.										
UV chart to know substances and variants with images.	●	●								
Dedicated set-up for examination and photography.						●				
Maybe a study that is dedicated to the subject, with fine photographs and examples.	●									
Having a series of cards with pigments, tapes, conservation materials etc. out on it to use for comparative purposes.	●	●								Reference collection
A catalogue with what different colours of fluorescence mean.	●	●								
Better knowledge about what different kinds/colours of fluorescence mean. I can often see that something is there or is different, but I can't make any further conclusions.	●									

	Atlas	Atlas / identification	More experience	More knowledge	Equipment	Set up	Training course	Case study	Off topic or unclear	Specifics
Q35. What, do you think, would help you to get more out of UVF(vis) as an examination tool for paper artifacts than you already do? (>300 words)										
More examples of the way fluorescence looks and its meaning (all this in context)	●									
More knowledge				●						
An on-line atlas of images or wiki and case studies or examples of applications	●							●		
A printed chart showing the effects of UVF on different pigments, mould stains, water stains, metal particles, foxing spots etc. could be a useful tool to demonstrate to students.	●									Education
Better light source, mount for light source, better workspace in low/no lighting						●				
I do not think about it and know it badly; I use it in the presence of microorganisms, mold to support a visual examination with normal light; but I do not use this data afterwards									●	
It would be interesting to be able to interpret results better and to compare them to 'known' examples. An atlas would be incredibly helpful for visual reference. Which materials fluoresce in which color?	●	●								
I would like to know more about the patterns of fluorescence and the absorbance of UV radiation of heritage materials, and the influence of time on these patterns. I do see a lot more than without the UV radiation, but I don't know exactly what I am looking at. Sharing knowledge would be fruitful	●			●						
More information to help identify (rule out the presence of) a particular phenomena or material, e. .g residues left by bleaches, optical brighteners in blotters/towels etc. I am aware of some uses based on personal experience. If these experiences were crowd sourced it would be a more powerful tool.	●									Crowd-sourced experience
Guidelines, charts like for instance that shellac colours green under UV-Vis, etc.	●	●								
-									●	
If I knew how to interpret the image I get, i.e. how to identify adhesives, former treatments etc.	●	●								
Probably, to have a reference guide to compare. Now, I use UVF only to identify basically fungus or old repairs.	●									

Q35. What, do you think, would help you to get more out of UVF(vis) as an examination tool for paper artifacts than you already do? (>300 words)	Atlas	Atlas / identification	More experience	More knowledge	Equipment	Set up	Training course	Case study	Off topic or unclear	Specifics
Lack of understanding of the interpretation of the observations	●									
Since there are so many variables in terms of materials that can affect their documentation and interpretation, it would be useful to have an accessible database of information following a set of basic standards. Text and photos with metadata would be helpful. This has been done regionally.	●									
Maybe a database with pictures of the characteristics of materials and substances in paper	●	●								
It would help to have better guides written about how materials look under UVF, for identification purposes.	●	●								
Availability of a standardized reference scale so the color or intensity of the fluorescence can be described clearly in written reports (I believe such a scale is being developed by Photograph Conservator Paul Messier, but it is not available yet).										Target
A visual dictionary of images to help decipher what I see when I am looking at works under UV	●	●								
I use it just to "look" another way of seeing. It does not usually correspond to direct information, direct materials, or direct condition –but it is very useful, even though it rarely means anything.									●	
A better understanding of the causes for what I see.				●						
I think that things like this survey are important for making this a more useful tool. As most of my UV(vis) examinations are qualitative, having access to a range of observations by other conservation professionals would be useful.	●									Crowd-sourced
An easier to handle UV-source with different wavelengths to choose.					●					
A single lamp with selections of different ranges (long, medium and short range spectra) so I could refine my viewing depending on what I am looking for.					●					
As you have mention in the introduction, an atlas of possible visual results would be helpful and educational to some extent. The estimation of the impact of the irradiation on fragile materials would also be helpful.	●			●						Education
A reference library of images of substrates, media and condition problems (mold, etc) viewed in UV	●									

	Atlas	Atlas / identification	More experience	More knowledge	Equipment	Set up	Training course	Case study	Off topic or unclear	Specifics
Q35. What, do you think, would help you to get more out of UVF(vis) as an examination tool for paper artifacts than you already do? (>300 words)										
The ability to take a photograph of the artifact under UVF light and have the image capture a true representation of what the eye sees.										Target
Don't know. No strong ideas.									●	
Sure, when I will have the time, I would like to expand my known material samples (adhesives mostly) to compare. If there are known stain samples that would be very helpful too. I use UV-vis to identify mold too.	●	●								
Better equipment					●					
Yes.									●	
Having a list of substances that fluoresce and corresponding timelines of when they were introduced if man-made.	●									
More reference samples of materials with which to compare appearance. More convenient location of dark room (too far from studio). Better photographic set up. More expertise with digital imaging for UV. More use in evaluation of treatment.	●		●			●				Photography
More published examples of use and obtainable results.	●			●				●		
A damage atlas might be helpful.	●									
Color target for UV photography with known fluorescent pigments to use as a standard for comparison and color balancing. images.										Target
The only way I could get more out of it is if I could trade the cones in my eyes for those of a bee so that I could read UVF without the aid of a lamp!									●	
More understanding of the behaviour of specific materials, especially adhesives and binders when viewed with UV, especially at different wavelengths. Access to light sources with a greater range of wavelengths of UV.	●				●					
More engaged discussion and standardization of UV/vis imaging techniques as they relate to photographs and works on paper.				●						Target / discussion in field
?									●	

Q35. What, do you think, would help you to get more out of UVF(vis) as an examination tool for paper artifacts than you already do? (>300 words)	Atlas	Atlas / identification	More experience	More knowledge	Equipment	Set up	Training course	Case study	Off topic or unclear	Specifics
A book about the uses of UVF in paper conservation. I would like to add that I only use UVF in the studio and with the help of a painting conservator to assess the condition of cadastral maps (1st half of the 19 century) that have been varnished at the end of the 19 C. century.				●						
Usually long-wave UV is more revealing, although short wavelengths can be helpful to discern information regarding the item viewed. As a visually subjective method, it is very helpful to have a ready reference chart of known materials to check against.	●	●								Reference chart
Using narrow wavelength LED illumination might result in different fluorescence from the same material thus help to discriminate / identify more precisely the substances observed (media, stains, spots). I don't know if it already exists along with an identification / discrimination tree.	●	●			●					
Reference images of known condition problems / substances photographed using long and short wave UV to use as a comparison with the material currently being examined.	●	●								
I can't think of anything. Materials either fluoresce or they don't									●	
Sometimes it is hard to integrate the UVF lamp in the working process. The possibility to integrate the UVF in the working desk so that there is the chance to use the the UV without having irritations on the objects/ material/artefacts...						●				
A quicker, better expertise on the subject (on my own part) so trotting out the UV light each time doesn't require a re-education.			●							
Probably to use it more frequently, and in time see the possible benefits of its use and understand what to look for when using it.	●		●							
A handy chart of possible results for comparison would be helpful. I don't use it as much as I would like because I don't have a dedicated dark area in my studio.	●		●			●				
I would like to have more references of the assessment of condition of an object. Better equipment, handy and mobile. And more knowledge of examination with UV.	●			●	●	●				
I am satisfied now.									●	
Would be nice to have a handbook with color photos, including photos of possible variations in appearance that may be characteristic of the same condition, such as a natural resin coating or ink with a shellac binder.	●	●								

Q35. What, do you think, would help you to get more out of UVF(vis) as an examination tool for paper artifacts than you already do? (>300 words)	Atlas	Atlas / identification	More experience	More knowledge	Equipment	Set up	Training course	Case study	Off topic or unclear	Specifics
I am just worried of the effects of UV radiation on the fibers of paper materials especially the fragile items. I believe UV is an effective tool for the examination of inorganic materials (because they are often more resistant than organic ones).										Damaging effects of UV
To understand its proper use				●						
Total	64	18	5	19	8	7	2	15	3	
Respondents	89	89	89	89	89	89	89	89	89	
Percentage (total: number of respondents) x 100	52%	2%	6%	21%	9%	8%	2%	3%	17%	

Table 2 | Inventory of the answers to Q42.

Think of situations in which phenomena observed under ultraviolet light pointed you in a direction you would otherwise not have taken. You might also recall treatments that took an unexpected and undesired turn that could have been prevented if you had examined the object under ultraviolet light. Remember: your answer will be processed anonymously. Please summarize your answer in a few sentences. (<500 characters). (The answers are unedited and include typing and spelling errors.)

Tabla 2 | Listado de respuestas al cuestionario Q42.

Piense en situaciones en las que los fenómenos observados bajo luz ultravioleta le indicaron una dirección que, de otro modo, no habría tomado. También puede recordar tratamientos que tomaron un giro inesperado, y no deseado, que podrían haberse evitado si hubiera examinado el objeto bajo luz ultravioleta. Recuerde: su respuesta se procesará de forma anónima. Resuma su respuesta en unas pocas frases. (<500 caracteres). (Las respuestas no han sido editadas y pueden incluir errores de escritura y ortografía).

Q 42: Can you recall an example from your own experience in which UVF(vis) examination was (or could have been) a decisive factor in the course of treatment?	Identification of specific materials	Detection of type II patterns	Detection of type I patterns	Evaluation of treatment	N/a or unclear	Specifics
1. I could identify the green pigments verdigris (Cu Resinate) and the purple Chrozophora tinctoria in old illuminated manuscripts in a non-invasive way with fluorimetric technique by matching the lab standards with the unknown papers and the results were successful where other spectroscopic techniques (Raman and XRF) were limited. I could locate the biotic decay on papers that were colorless under visible light.					●	-

Q 42: Can you recall an example from your own experience in which UVF(vis) examination was (or could have been) a decisive factor in the course of treatment?	Identification of specific materials	Detection of type II patterns	Detection of type I patterns	Evaluation of treatment	N/a or unclear	Specifics
2. I was working on a print on Japanese paper with staining around the edge, it appeared to be hide glue and fluoresced under UV. Once the treatment was thought to be finished (there were still stains but the 'crusty' areas appeared to be gone and could not be felt) I reexamined the piece under UV and there were traces of fluorescence still present. Further washing was carried out and the spots were removed. Under final UV all the fluorescence was removed.			●	●		Detection of traces of adhesive
3. I had a late 19th century color lithograph with some hand- painting (watercolor). At some point in its history, someone had painted over the sky with what appeared to be house paint. UVF(vis) examination suggested that the primary pigment in the overpaint was the rutile form of titanium white, so clearly this paint was not contemporaneous. With the curator's approval, I was able to remove this overpaint and reveal the lithograph and its original hand-coloring.	●		●			Detection of overpainting Identification of titanium white
4. Sorry, no answer.					●	
5. Usually it is most useful to me in furniture repair, particularly to understand what resins were used and where on the artifact they were used.					●	
6. I was trying to identify whether I was removing leather dressing that soaked into paper or if I was only removing the gelatin sizing when coming up with a treatment plan. It appeared that I was removing the dressing and not just the sizing, which influenced how I proceeded with further tests.					●	
7. "UV helps in so many ways – zinc white; to distinguish between metallic inclusions and foxing; to observe the extent of solarization a paper object received in its lifetime, previous treatments or the migration of optical brighteners"	●	●	●	●	●	Identification of pigments Identification of Zinc White Detecting metal inclusions Detection of previous treatments Evaluation / monitoring movement of OBA during treatment Assessment of the extent of solarization (?)
8. No, I rarely use it.					●	
9. The identification of pigments prior to washing and also looking at effectiveness of washing treatments after spot bleaching.	●			●		Identification of pigments Evaluation / detection of residues (bleach) after treatment
10. I have used UV examination to determine whether objects have been treated in the past for example old master prints that may present facsimile repairs. I also use it to see if an organic solvent has been rinsed out properly after a tape removal treatment.			●	●		Detection of previous treatments Evaluation / detection of residues (solvent) after treatment

Q 42: Can you recall an example from your own experience in which UVF(vis) examination was (or could have been) a decisive factor in the course of treatment?	Identification of specific materials	Detection of type II patterns	Detection of type I patterns	Evaluation of treatment	N/a or unclear	Specifics
11. I wished to remove old mending paper that had been treated with Thymol. The mends were numerous and not easy to find. UVA allowed me to assess the extent and location of these mends.			●	●		Detection of thymol. Evaluation during treatment
12. I used UVFs to detect the metabolism of microorganisms on paper but have never found anything interesting... Seems like there's more into it! So, please, let me know about the results of your work! Good luck!		●				Detection of mould infested areas
13. I hardly use UV-Vis. See previous answer					●	
14. UVF examination revealed that a surface coating was not a simple natural resin varnish, which explained why my solubility testing was so frustrating.	●					Identification of synthetic varnishes
15. What springs to mind is treatment concerning so-called foxing. Whether it is a result of mold or metal particles and one is planning on using reducing bleaches to treat discoloration in these areas. Once UV also showed adverse effects of a foxing treatment, with pronounced halos around treated area.		●	●	●		Detection of metal inclusions Evaluation of treatment / detection of tidelines
16. No, I have never let the UV take part of my decision in a conservation treatment. This is exactly what I am interested in: how do you let the UV examination take part in your treatment decision? Because most phenomena are also visible with the naked eye once you have seen it with the UV. And why would you treat something in paper if you cannot see it with the naked eye, who wants to pay for a treatment where you can see no result with the naked eye only under UV?					●	
17. Not applicable					●	
18. I have used it to make sure that chemical residues from treatment have been removed and sometimes I have needed to wash again when I thought I was done.				●		Evaluation / detection of residues (chemical) after treatment
19. Writing on the dirty vellum spine of the De Queros (a maritime explorer) bound documents was obscure. UV allowed me to work around friable manuscript and decoration to render gallotannic iron ink clearly visible. Without UV, I would not have had enough information to clean the surface.			●	●		Detection of obscured writing Detection of iron gall ink Evaluation during treatment
20. An oriental painting contained an area with metal that appears to have corroded. It was not recognizable as metal - it resembles a black pigment. Had this been known the subsequent application of aqueous treatment may have been modified, reduced or rejected. As an indication of the presence of iron gall ink, UV has been very useful although more confirmation is usually desired. Iron gall ink usually means erring on the side of caution rather than attempting conventional treatments.			●			Detection of metal pigments Detection of iron gall ink

Q 42: Can you recall an example from your own experience in which UVF(vis) examination was (or could have been) a decisive factor in the course of treatment?	Identification of specific materials	Detection of type II patterns	Detection of type I patterns	Evaluation of treatment	N/a or unclear	Specifics
21. I use UV examination mostly for mold, to trace the extent of affected areas and the effectiveness of the treatment. I also use UV examination during adhesive removal, again to check the effectiveness of the treatment. Finally, I use UV to detect optical brighteners on paper.	●	●	●	●		Detection of mould infested areas Detection of traces of adhesives Detection of OBA
22. I do not have time to give a long written answer.					●	
23. The object was mostly retouched. With UVlight you could see exactly where the object was retouched. Retouched parts absorbed the UV light. The original paint reflected the UV light as yellowish. I was able to make a retouching mapping for the whole object. During an examination of a pastel drawing I wasn't sure if it was a pastel or a crayon drawing. With UVlight I could see a varnish and new it was a pastel drawing.			●			Detection of retouches Detection of varnish
24. I can't think of any that took an unexpected turn as a result of UV examination, but I have used it to monitor the existence of tidelines (from stain reduction) and to look at various unidentified varnishes/adhesives.	●			●		Identification of varnishes and adhesives Evaluation of treatment / detection of tidelines
25. Research into effects of binding media in paper					●	
26. Discovery of text not evident with normal light			●			Detection of obscured writing
27. To distinguish which surface is varnished or unvarnished, to see where are retouching area, to identify shellac varnish	●		●			Detection of varnish Identification of shellac
28. UVF displayed water tide-lines, which showed to me that the artwork had been treated previously and could have been detrimental to treat it again. Previous repairs and retouching fluorescing under UVF alerted me about areas of damage not visible with the naked eye. This proved that the work had undergone earlier treatment and was not perfect as originally perceived A print was partially 'over-painted' by an artist and sold as an original. Under UVF it was easily shown not to be so.		●	●			Detection of tidelines Detection of damage Detection of retouches
29. Examination of copper pigments and their interaction with paper support; Examination of paper after washing, to determine the extent of sizing remaining and its movement within the paper. Also, I have used the digital microscope as a tool for treatment, when mechanically removing dirt accretions over manuscript text. It allowed me to distinguish between the ink and the dirt so I could do the maximum cleaning without damaging the ink layer.		●	●	●	●	Assessment of copper corrosion Detection of undesired movement in sizing
30. The analysis with UV-Vis does not change my treatments envisaged before ... by pure misunderstanding!					●	

Q 42: Can you recall an example from your own experience in which UVF(vis) examination was (or could have been) a decisive factor in the course of treatment?	Identification of specific materials	Detection of type II patterns	Detection of type I patterns	Evaluation of treatment	N/a or unclear	Specifics
31. It has been useful in several instances to detect the use of bleach (residual) from previous treatments, in which case the owner can be informed about the increased risk of treatment. It has been helpful for the detection of forgeries in terms of the presence of optical brighteners. I use it mostly to see the extend of mold damage.	●	●	●	●		Evaluation / detection of residues (bleach) after treatment Detection of OBA Detection of mold infested areas
32. I primarily use UV light to record the change in tideline staining.		●				Evaluation of treatment / detection of tidelines
33. We had to treat a large object, that had been treated in the 1980s without a trace of documentation. It was very helpful to observe the old retouches under UV light. It gave a quick overview of how thoroughly the object was retouched and coated, much better discernible than with the naked eye. It made us realize not to try to undo the old restoration. Another advantage was that our opinion was immediately understood by the client seeing pictures of the UV images.			●			Detection of retouches Communication with client
34. If I am going to bleach something UV examination is a must to look for not or minimally visible metal so in daylight. I have experienced that metal inclusions, can cause very small foxing to develop in the weeks after oxidative bleaching, even with some rinsing. A week borohydride application followed by water rinsing can fix this. In one case where aggressive bleaching was desired, the bleaching treatment made small holes in the paper where the metal (copper?) was.			●			Detection of metal inclusions
35. Helped me identify a shellac varnish so I know what to do if the client wants to have it removed for further treatment	●					Identification of shellac
36. It is not so much that I have not treated an object, because I saw spots under UV-Vis light that I had not seen in daylight. I usually use UV-Vis to confirm what I already suspected with the naked eye in daylight. It is 23 years that I have been in the profession I looked at an object under UV light about 5 times and I saw strange spots or metal particles that I had not seen in daylight. I wish I could detect more with UV-Vis than what can be seen with it in practice					●	
37. A general fungus infection on a photograph collection. The diagnosis led to change the enviromental conditions and to relocate the archive.		●				Detection of mold infested areas
38. The last examination carried out: finding a work arrived for a temporary exhibition in a museum and for which there was suspicion of mold. UV-Vis examination allowed me to avoid the risk of microbiological attack,		●				Detection of mold infested areas
39. I identified shellac as the varnish on a drawing and was able to design my treatment with an effective approach. The treatment was successful.	●					Identification of shellac

Q 42: Can you recall an example from your own experience in which UVF(vis) examination was (or could have been) a decisive factor in the course of treatment?	Identification of specific materials	Detection of type II patterns	Detection of type I patterns	Evaluation of treatment	N/a or unclear	Specifics
40. The seriousness of copper corrosion can be easily detected with UV light. Sometimes in normal light it does not show clearly while in UV it does. This can influence the decision to treat or not to treat.		●				Assessment of copper corrosion
41. Examination of a print with foxing revealed that the paper was full of embedded metal particles, the most I have ever seen in artist's paper. Because of that, I used a chelating agent to remove the metal, which is a treatment I do not often perform. It was a very successful treatment, visually reducing the foxing and preserving the paper from further damage by metal oxidation.			●			Detection of metal inclusions
42. UV light examination is extremely useful when identifying pigments and subsequently choosing the appropriate aqueous or non-aqueous conservation procedure to treat the item (e.g. identifying gamboge as a pigment and therefore avoiding the use of alcohol in treatments due to colour change). It is also a vital tool in identifying active mold growth which fluoresces under UV light.	●					Identification of pigments Identification of gamboge Detection of active mold growth
43. I have treated manuscripts with UV induced fluorescent halos around iron gall ink lines, because it indicates diffusion of ferrous metals that have caused (and will continue to cause) oxidation of the paper. Generally, I will choose to wash (adding ethanol to water as needed to limit solubility problems) the manuscript and use a phytate and/or alkalizing agent such as calcium bicarbonate.		●				Assessment/detection of ink corrosion
44. No example comes to mind					●	
45. I use sodium borohydride a lot and it helps me check that it is rinsed out. If not, there are white deposits that fluoresce under UV. I also have found very helpful looking at stains and seeing how different they are.			●	●		Evaluation / detection of residues (sodium borohydride) after treatment Identification of types of stains
46. A total lack of fluorescence helping to identify iron gall ink.	●					Identification of iron gall ink
47. I have used UV to examine lines from water events to determine extent damage to the paper substrate. It has changed the way I might poultice an adhesive so I don't drive some material or the stain into the paper fibers. There are great articles out there about this		●		●		Evaluation of treatment / detection of tidelines
48. Used to identify airbrushed overpaint in vintage posters. Photos and documentation used by purchaser in a lawsuit against the dealer and auction houses for misrepresentation. Used to identify reverse foxing that was liable to result in white spots if the paper was washed and bleached.			●			Detection of over-painting Identification of reversed foxing

Q 42: Can you recall an example from your own experience in which UVF(vis) examination was (or could have been) a decisive factor in the course of treatment?	Identification of specific materials	Detection of type II patterns	Detection of type I patterns	Evaluation of treatment	N/a or unclear	Specifics
49. I've observed haloing of iron gall ink, even after employing a fixative (cyclododecane), encouraging me to not consider this a way to access aqueous treatment in the case of a minor iron gall ink inscription on an artifact that would otherwise benefit from wet treatment.		●		●		Evaluation of iron gall ink corrosion after treatment. Detection of Iron gall ink
50. UV light as an aid in identifying colorants/pigments helps determine appropriate treatments which won't affect them adversely. In revealing the extent of degradation to support caused by certain pigments or possible additives to the support that might not be visible in normal light, it helps me decide if additional support to a fragile area should be added, or if immersion treatments are suitable (additives can precipitate out from certain modern papers in pH altered water or some solvents).	●	●				Identification of colorants Identification of pigments Assessment of the extent of degradation
51. A decision to remove a varnish and change of overall color tone of the artwork.					●	
52. To determine the condition of iron gall ink and therefore decide whether the item should be treated with calcium phytate or if preventative conservation measures should be employed instead.		●				Assessment of the extent of ink corrosion
53. To discover if mold on an object is active or dormant.		●				Detection of active mold growth
54. First, if I were doing stain reduction, I would check the stain under UV, either oil based, water based or other so that I can prepare solutions depends on the observation with UV. Sometimes UV can also tell you if the stain was previously treated. UV lamp is also useful to check the mold related problems on the paper.	●	●	●			Identification of types of stains Detection of previous treatments Assessment of mold infested areas
55. I would never rely solely on the results of one test or one method of examination. If I use UV it's probably in relation to a surface coating or dry mount tissue, and I'll also do microtests for solvent solubility and look at things under magnification. I have never had something unexpected happen that could have been prevented with examination under UV light.					●	Detect surface coating
56. In cases where I am not sure if I am seeing mold residue, the UVF evidences that mold hyphae has had an impact on the course of treatment I have chosen.		●				Detection of mold infested areas
57. The examination is used to give further information on the condition and composition of the object. It is not used as a definitive test to decide treatment options.					●	
58. I am usually looking to determine if pages or plates are original to the book or are facsimiles.			●			Detection of previous treatments
59. UV indicated phenomena have never changed a proposed treatment.					●	
60. I have used it to determine if an item containing iron gall ink has received a prior water-based treatment: used to observe lateral migration of the ink.		●				Assessment of ink corrosion

Q 42: Can you recall an example from your own experience in which UVF(vis) examination was (or could have been) a decisive factor in the course of treatment?	Identification of specific materials	Detection of type II patterns	Detection of type I patterns	Evaluation of treatment	N/a or unclear	Specifics
61. Not in conservation treatment, but reading faded text and photographing it.			●			Detection of obscured writing
62. No					●	
63. UV examination has helped identify parts of tide lines that were not visible under normal illumination. These areas would have not been treated otherwise. UV has also helped determine whether chemicals used for stain reduction have been fully rinsed from the paper. UV examination has also shown alterations in organic dye-based lithography ink after light bleaching treatment that was not noticeable in normal illumination.		●		●		Detection of tidelines Evaluation / detection of (chemical) residues after treatment Detection of chemical changes after bleaching
64. I cannot recall a specific example, but we often using UV to determine the presence of optical brightening agents in photographs, mold and/or previous conservation treatment. All of these can be significant factors in treatment.		●	●			Detection of OBA Detection of mold infested areas Detection of previous treatments
65. UV vis examination can help decipher the history of an item that is brought in for treatment, such as was it bleached before, does it have stilbene optical brighteners, history of mold exposure, particular coatings or media or layers that might be sensitive to water or particular solvents, among other things. After treatment, you can see how effective reduction of unwanted things or retention of desired things has been. the quality of your own work, are you leaving tidelines, etc.?	●	●	●	●		Detection of previous treatments Detection of OBA Detection of mold infested areas Detection of surface coating Detection of solvent sensitive media
66. I use UVF (vis) routinely to discriminate between foxing from metal inclusion or foxing with biological origin in order to decide how / if I should address the spots. I recently treated a modern colored ink drawing on Eastern paper, very straightforward localized treatment to water remove a wet stain on suction table. That went very well. I assessed the result of stain treatment afterwards and had a look under UV to realize my hands were fluorescing a light yellow color -as did the verso of my object.		●	●	●		Detection of metal inclusions Detection of mold infested areas
67. I have examined the use of various solvents for removing Post-it notes from an inkjet photo print. For some solvents no normal visual change was obvious, but all solvents caused movement of the optical brighteners in the paper when viewed under UV. I have also used UV to evaluate local solvent use during stain reduction in an art print paper that seemed to have some sort of fluorescent additive in the paper.				●		Evaluation / monitoring movement of OBA during treatment
68. I examined and photographed many types of late 19th and early to mid-20th century photoreproductions under UV light, and then repeated the photographs after various treatments. This was part of a research project, and it informed my findings on safe treatments for this type of object, and how these treatments affect the object.				●		

Q 42: Can you recall an example from your own experience in which UVF(vis) examination was (or could have been) a decisive factor in the course of treatment?	Identification of specific materials	Detection of type II patterns	Detection of type I patterns	Evaluation of treatment	N/a or unclear	Specifics
69. I used the UV to be more certain if a paper artifact had previously had mold damage		●				Detection of mold infested areas
70. I frequently use it to note the amount of sodium borohydride remaining in the paper between rinses. I also use it to confirm the presence or absence of metals or mold in foxing.		●	●	●		Evaluation/detection of residues (sodium borohydride) after treatment Detection of metal inclusions Detection of mold infested areas
71. Sorry, almost no experience in using UV. Only a little bit when examining mold.						Detection of mold infested areas
72. I cannot think of any.					●	
73. 1. Confirmation that the ink binder in some broadsides was shellac, which was initially indicated by solubility in alcohol. As a result I avoided the use of alcohol when washing the broadsides. 2. I use UVF examination to determine if a yellow pigment is gamboge. If so, that limits or prevents the use of water and solvents. Humidification must be gentle or the gamboge will bleed. 3. I use UV-Vis to examine mold, foxing, and optical brighteners, before and after treatment.	●	●	●	●		Identification of shellac Identification of gamboge Evaluation / detection of mold infested areas before and after treatment Evaluation of foxing before and after treatment Evaluation / monitoring movement of OBA during treatment
74. I used to the laminated cabinet for observing the varnish conditions on the painting (it was on the canvas). I also used it for observation of glue which was used for the pottery. restoration.					●	
75. Used only to identify iron gall ink from carbon based ink	●					Identification of iron gall ink
	18	27	27	21	20	

CONSERVATI^{360°}N

ANALYTICAL INDEX

ÍNDICE ANALÍTICO

ANALYTICAL INDEX

A

- | | |
|-------------------------------|--|
| aberration | 108–111 |
| absorption..... | 103–118, 133–135, 183–227, 274 |
| acquisition..... | 15, 44–64, 100, 142–143, 167–190,
202, 215–223, 238 |
| Adobe Lightroom..... | 53 |
| ageing (of materials) | 162–166, 233–237, 257–262,
292 |
| ambient stray radiation | 50, 69–95 |
| analyte..... | 122–134 |
| angle of beam spread | 79 |
| antibody..... | 121–135 |
| antigen | 134 |
| apparent | 42, 90–109, 243 |
| apparent reflectance..... | 109 |
| archaeology | 142, 156 |
| array..... | 107–115, 148 |
| autofluorescence..... | 134 |

B

- | | |
|------------------|--|
| band... | 15, 61–68, 84–143, 157–205, 224–225, 238 |
| band filter..... | 64, 203 |
| bandwidth..... | 15, 105, 166 |

- | | |
|------------------------------------|--|
| beam size diameter..... | 79 |
| beamsplitter | 124–125 |
| bell-shaped | 69, 96 |
| BG38 (filter) | 76–92, 206 |
| binder (analysis).... | 50, 91–105, 133–134, 174–186,
215, 240–256, 313–327 |
| biological growth (detection)..... | 151 |
| biopigment..... | 40 |
| BLB (Black Light Blue)..... | 45, 68, 238, 299 |
| broadband light source | 167 |

C

- | | |
|--|-------------------------|
| cadmium pigment (identification) | 31, 69, 91–99, 111 |
| calcium oxalate (detection)..... | 156 |
| calibration | 46–52, 108–110, 201–238 |
| CCD array | 108–115, 128, 204, 240 |
| cellulose degradation (in paper) | 282 |
| chromophore | 32 |
| CIE (Commission Int. d'Eclairage)..... | 32, 217 |
| CMOS detector (Complementary Metal-Oxide Semiconductor)..... | 108, 128, 203–206 |
| color correction | 170–171, 211 |

color scale 48
 commercial camera 64, 167–168
 composite 106–112, 126, 238, 281
 compound 14, 31–37, 62–67, 97–99, 120–129,
 183–198, 267
 condenser 123–125
 conduction 104–111
 semi-conductor 79, 111–136, 186–203
 confocal luminescent microscopy 123–125, 135,
 262–266, 270–274
 consolidant (detection) 65, 97–100, 261–274
 cube 15, 106–136, 183–196

D

dark room 184, 317
 dependence 50, 109, 189
 detector 31, 62, 96–136, 148, 167, 202–205,
 223–226, 239
 diasopic 123
 dichroic 124–136
 diffuse reflection 205–221
 digital 14–24, 36–46, 68, 109, 136–142, 157,
 203–211, 234–237, 250–251, 266,
 283, 299, 317–322
 dispersive 107, 127, 239
 DLE bands (Deep Level Emission) 186–195
 DUG11 (filter) 76–92
 dye (detection) 148, 326

E

E illuminant 96
 edge 105–133, 169, 186, 320
 Egyptian blue (detection) 14, 141–153, 202–212
 electromagnetic spectrum 36, 86, 205
 EM gain (Electron Multiplying gain) 116
 emission 14–15, 29–33, 45–227,
 251, 268, 283–303
 epi-illumination 123
 excitation 29–32, 61–136, 161–179, 202–226

exciting 30–32, 108–123
 exposure time 71–72, 90–95, 179

F

false color 106–117, 203–219, 238
 FIB (Focused Ion Beam) 120
 filter 15, 30, 45–46, 64–136, 166–186,
 203–239, 283–299
 flash 45, 76–95, 206, 238
 flashtube 16, 66–93
 FLIM (Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy)
 32
 fluorescent 31–49, 65–94, 122–151, 211,
 265–273, 298–326
 fluorophore 31–32, 122–135
 FORS (Fiber Optic Reflectance Spectroscopy)
 146–157
 Fourier 63, 107
 FT (Fourier transform) 107, 156–165, 241–249
 fungus (detection) 151–153, 313–323
 FWHM (Full Width at Half Maximum) 79, 111–115,
 166

G

G range 96
 gaussian 107, 185
 glare 124
 grism 115

H

halogen 95, 127, 184
 HBO (High pressure mercury arc) 121
 HID (High Intensity Discharge) 45
 HPLC (High Performance Liquid Chromatography)
 115, 148
 HPLC-DAD (High-performance Liquid
 Chromatography with Diode-Array Detector) 148
 hue 111, 128–132, 175, 217

hyperspectral imaging 181–197
 hyperspectral luminescence imaging 182

I

IDAS-UIBAR, Visible bandpass filters 46, 77
 IFM_(immunofluorescence microscopy) 134
 illuminant 95–96
 illumination source 204–208
 image atlas 280, 292–294
 image cube 106–117, 183
 incident 123–126, 283
 infrared 14–15, 36, 62–113, 127–130, 143, 157,
 195–211, 224, 238
 IRfc (Infrared false color photography) 207–212,
 221, 238
 infrared luminescence 69, 113, 201–211
 in-scene 109–111
 intensity 15, 32–66, 86–133, 172–179, 281–299,
 316
 interference 107–133, 166–167, 238
 interference bandpass filter 166
 Interference filter 107–130, 167
 iridescent 40
 irradiance 79, 170–171, 184
 ISA ColorGauge, target 71–77

K

Köhler 124
 Kron/Cousins, B filter 111

L

lake 49, 81, 99–128, 141–178, 243–257, 312
 LED_(Light-Emitting Diodes) 11, 69–107, 122–124,
 141–145, 170, 182–184, 202–207, 230–233, 249,
 318
 light trap 210–215
 long-pass filter 125, 168–169
 Low-pressure mercury lamps 45, 80, 299

luminescence 9–14, 29–252, 265–303
 luminescent 30, 44–49, 63–100, 112–113,
 126–132, 162–198,
 210–215, 257–262, 281–292
 luminophore 61–69, 129

M

mapping 63, 100–115, 129, 177–181, 322
 micro-imaging 120
 microspectrofluorimetry 129–135
 microtomy 120–121
 monitor 16, 96–97, 289, 322
 monochromatic image 169
 monochromator 32, 128
 multiband imaging 15, 201–230
 multispectral 14–15, 37–51, 106–115, 128,
 161–178, 203–204, 226
 multispectral UV 161–178
 multispectral UV-Vis 161–163, 175
 musical instrument 12, 161–163, 179

N

naming (file names) 98, 202–207
 NBE (Near Band Edge) emission 186
 nip2 51
 normalized image 169

O

OM (Optical Microscopy) 119
 open source 51, 75, 99
 optical.. 55–63, 107, 119–125, 171–230, 265–274,
 288–294, 315–327
 optical band gap 188–192
 Optical PTFE (Optical PTFE based standard)
 206–215, 227
 optimization 210

P

paper (conservation)..... 12-16, 39-44, 63-72,
91-100, 119, 202, 236, 261, 279-327
parabolic reflector 167
parameter.....79, 100, 142, 157, 170, 185, 198-212
parasitic radiation69-71, 83-95
passband..... 115
patina (detection)..... 156, 266-268
Peca 918.....46, 283, 299
phosphor 45
phosphorescence 14, 30-37, 61-62, 103-104
photo-degradation..... 163
photoexcitation 126
photon 123, 303
Photoshop..... 53
pigment (identification) ..39-53, 93-112, 129-153,
165-198, 210-257, 288, 320-327
PL (Photoluminescence) 119-136, 223-227
polychromy 141-157
portable equipments..... 46-55, 143-157, 190, 312
post-processing 50-51
profile 107-109, 186-196
projection.....107-115
push broom line 110, 184

Q

quenching..... 33, 99, 224, 281

R

radiance 32, 108-111, 172
radiation damage..... 121
radiation source. 16, 30, 44-96, 161, 206-210, 281
radiometric 108, 184
Raman effect..... 31-32
Raman spectroscopy 63, 201, 225-227
RAW 53, 81, 97, 170-171, 215
real..... 22, 97-99, 134, 164-179, 198, 248
reference collection 279, 292, 314

reflectance..... 15, 32-37, 49-51, 63-123,
146-157, 182-222
reflectance factor 33, 109
reflection spectroscopy 182
retouches (detection) 161, 179, 237, 289, 322-323
RGB 15, 48, 64-75, 96, 128, 192-206, 238,
250-252
rock art (consolidation) 261-262, 275

S

scan mirror 115
scatter 124-134
sensitivity.....36-64, 96, 108-115, 132, 169,
197-210, 226
singlet 30
software..... 51-54, 75, 96-99, 262-274
source.. 16, 30-135, 161-183, 202-238, 281-292,
315-317
spatial resolution..... 108, 124-130, 184, 203
spectral 15, 33-37, 49-135,
167-169, 183-238, 281
Spectralon UVA..... 32, 51, 71-77
spectrometer 75, 107-115, 170, 223, 239
spectrophotometer 167
spectroscopy..... 62-63, 91, 103-123, 146-165,
182-203, 220-227, 249, 303
stain..... 122-134, 317-326
staining luminescent . 120-136, 261-274, 320-323
standard..... 32, 48-128, 170-175, 202,
218, 280, 293, 317
state 7-17, 30-40, 61-62, 86, 111,
154, 182, 264, 281
steady-state 61-62, 86, 182
stoichiometric composition (pigment)..... 181-182
Stoke 118-124
stray light 73, 184, 209
sulfate..... 211-220
sulfide 104-115
sulfoselenide..... 111, 127
synchrotron..... 121-129

system 67, 107–124, 166–186, 223–226, 238

T

target 47–57, 71–77, 107–110, 168–171,
206–215, 227, 283–298, 316–317

temperature 29, 95–96, 164–166

tidelines (detection) in paper 41, 282–288,
314–326

titanium white (detection) 39, 81, 201, 219–224,
320

transition 16, 30, 61, 103–111

transmission 70, 88, 115–124, 168, 205–217, 281

trap 104–118, 210–215

triplet 30

TRPL (time-resolved photoluminescence
spectroscopy) 223–227

tube 69–94, 123

tungsten 66, 95, 127, 206

U

UG1 (filter) 76–92, 206

UG11 (filter) 76–98, 206

UV-A 161

UVC 36–45, 123

UV-Gray 52

UVL (Ultraviolet-induced luminescence) 11–17,
36–62, 95–99, 141–157,
207, 237–257, 279–294

UV-pass filter 75

UV-VIS luminescence 11–13, 233–236

V

varnish (detection) 31–42, 63–65, 97–100, 127,
142–145, 161–179, 237–248, 321–327

VIL (Visible-induced luminescence) 14–17,
141–154, 207

VIPS 51

viridian (detection) 81, 193–195

Visible bandpass filter 46

VIS-IR, luminescence 206–207

VIS-NIR (Visible-Near Infrared) spectroscopy
181–183

W

W (radiant flux) 22, 79–82, 164–171,
184–187, 273, 299

W/m² 79, 166

watt 79, 108, 171

wavelength 30–32, 44–48, 61–82, 96–132,
166–171, 183–189, 205–218, 303, 316–318

white balance 47–53, 95–97, 211

Wood 15–22, 45, 68, 80, 104

X

XBO (Xenon arc lamp) 121

xenon 68–93, 121–122, 166–169

xenon flashtube 68–93

X-ray 62, 121–127, 157, 239

x-rite ColorChecker 51, 206

Z

z-stage 126

ÍNDICE ANALÍTICO

A

aberración 108–112
absorción 103–118, 133–135, 183–227, 274
acceso abierto 7–8, 51
Adobe Lightroom 53
adquisición 15, 44–64, 100, 142–154, 167–190, 202,
215–223, 238–240
aglutinante (análisis) 50, 91–104, 133–134,
174–186, 215, 240–256
analito 132–134
ancho de banda 15, 105, 166
ángulo de dispersión del haz 79
anticuerpo 121–135
antígeno 134
aparente 99–109
arqueología 142, 156
arte rupestre (consolidación) 261–262, 275
atlas de imagen 279–317
autofluorescencia 134
azul egipcio (detección) 14, 141–153, 204–212

B

balance de blancos 47–53, 95–97, 211
banda 15, 37–68, 84–143, 157–208, 224–238
banda de paso 115

banda óptica 188–192
bandas DLE (emisión de nivel profundo) 186–195
barniz_ (detección) 31–42, 65, 97, 127, 162–178,
243–246

barrido de líneas (sensores que capturan
simultáneamente a lo largo de la trayectoria) 111, 184
BG38 (filtro) 76–92, 206
blanco de titanio (detección) 39, 81, 201–205,
219–223
BLB (negro azul claro) 45, 68, 238, 299
borde 105–111, 124–133, 186

C

calibración 46–52, 108–117, 201–238
cámara comercial 167–168
CCD (matriz) 108–115, 128, 204, 240
cerco (detección en papel) 282–288
CIE (Commission Internationale d'Eclairage) ... 33, 217
CMOS, detector (semiconductores de óxido de
metal complementarios) 108, 128, 203–206
colección de referencia 292
composición estequiométrica (pigmento) 181–182
compuesto 14, 31–40, 62–67, 97–99, 120–129,
181–198, 238, 267
condensador 123

conducción..... 104–111
 consolidante (detección)65, 97–100, 261–274
 corrección de color 170–171, 211
 crecimiento biológico (detección) 151
 cromóforo 32
 cubo 15, 106–136, 183–196
 cubo de imágenes 15, 106–117

D

daños por radiación..... 121
 degradación de la celulosa (en papel)..... 282
 dependencia..... 50, 109, 189
 deslumbramiento..... 124
 detector ..31, 96–136, 148, 167, 202–205, 223–226,
 239–240
 diámetro del tamaño del haz..... 79
 diascópico..... 123
 dicróico..... 124–136
 digital..... 14–24, 36–46,
 68, 109–110, 136–142, 157, 203–211,
 234–237, 250, 266, 283, 299, 317–322
 dispersión.64, 79, 124–134, 165, 215, 239, 264–268
 dispersivo 107, 127, 239
 divisor de haz..... 124–125
 DUG11 (filtro)..... 76–92

E

efecto Raman..... 32
 emisión 14–15, 30–33, 52–227, 268, 283–299
 en escena..... 109–112
 envejecimiento (de materiales)..... 11, 42–44, 126,
 162–178, 218, 233–237, 257–262, 292
 epi-iluminación..... 123
 equipo portátil..... 46–55, 143–157, 190,
 escala de color 48
 espectral 15, 33, 55–135, 168–169, 183–218, 238,
 281
 espectro electromagnético..... 37, 86, 205
 espectrofotómetro..... 167

espectrómetro75, 107–115, 170, 223
 espectroscopía..... 91, 103–123, 146–165, 201–203,
 220–227, 240–249
 espectroscopía de reflectancia 108–110,
 146–157, 220
 espectroscopía Raman..... 201, 225–227
 espejo de escaneo..... 115
 estado8–17, 30–63, 86, 104–111, 154–164,
 182, 264, 280–290
 estado estable 61–62, 86
 estándar 33, 48–128, 170–175, 202,
 218, 274–280, 293
 etapa Z..... 126
 excitación..... 29–32, 61–136, 162–179, 202–230
 excitante..... 30–32, 108, 123
 extinción..... 33, 99, 225

F

factor de reflectancia 33, 109
 falso color 76, 106–128, 204–207, 219, 238
 FIB (haz de iones enfocado) 120
 filtro 15, 30, 45–46, 64–136, 166–186,
 203–239, 283–299
 filtro de banda 65, 203
 filtro de interferencia 107–130, 167
 filtro de paso de banda de interferencia 166
 filtro de paso de banda visible 46
 filtro de paso largo..... 116–136, 168
 filtro de paso UV..... 75
 flash..... 16, 45, 66–95, 206, 238
 flash de xenón..... 68, 86–93
 FLIM (microscopía de tiempo de vida de imagen
 fluorescente)..... 32
 fluorescente31–49, 65–94, 122–134, 146–151,
 211, 265–273, 298–299
 fluoróforo 31–32, 122–135
 forma de campana 69, 96
 FORS (espectroscopía de reflectancia de fibra óptica)
 146–157
 fosforescencia 14, 30–37, 61–62, 103–104

fósforo 45
 fotodegradación 163
 fotoexcitación 126
 fotón 103, 123–124
 Fourier 63, 108, 240
 FT (transformada de Fourier) 108, 156–165,
 240–249
 fuente 16, 30–135, 161–183,
 202–237, 257, 281–292
 fuente de iluminación 33, 204–208
 fuente de luz de banda ancha 167
 fuente de radiación 16, 30, 44–96, 161, 206–210, 281
 FWHM (ancho máximo medio completo) 79,
 111–115, 167

G

ganancia de EM (multiplicación de electrón) 116
 gaussiano 107

H

habitación oscura 184
 halógeno 95
 HBO (arco de mercurio de alta presión) 121
 HID (descarga de alta intensidad) 45
 hongo (detección) 153
 HPLC (cromatografía líquida de alto rendimiento)
 115, 148
 HPLC-DAD (cromatografía líquida de alto rendimiento
 con análisis de detector de matriz de diodos) 148

I

IDAS-UIBAR, filtros de paso de banda visible 46, 77
 IFM_ (microscopía de inmunofluorescencia) 134
 iluminante 95–96
 iluminante E 96
 imagen compuesta 106–112, 238
 imagen de luminiscencia hiperespectral 182
 imagen hiperespectral 181–197

imagen multibanda 15, 201–230
 imagen normalizada 169
 imágenes monocromáticas 169
 incidente 123–126, 283
 infrarrojo 14–15, 37, 63, 83–113, 127–130,
 143, 157, 195–209, 224, 238
 instrumento musical 12, 161–163, 179
 intensidad 15, 31–66, 86–133, 165–179, 222,
 281–292
 interferencia 107–133, 166–167, 238
 IRfc (fotografías de falso color infrarrojo) 207–212,
 221, 238
 iridiscente 40
 irradiancia 79, 170–171, 184
 ISA ColorGauge, target 71–77

K

Köhler 124
 Kron/Cousins, B filtro 111

L

laca 39–49, 81, 99–128, 141–178, 243–257
 lámparas de mercurio de baja presión 45, 80, 299
 LED_ (diodos emisores de luz) 16, 46, 69–107,
 122–124, 184, 202–207, 230, 318
 longitud de onda 30–32, 45–48, 61–82, 96–124,
 166–171, 183–189, 205, 217–218
 luminiscencia 9–266, 279–294
 luminiscencia infrarroja 69, 113, 201–211
 luminiscente 29–49, 63–100, 112–113, 126–132,
 162–198, 210–215, 261, 281–292
 luminóforo 61–69, 129
 luz dispersa 184

M

mapeo 64, 100–115, 129, 177–181
 matriz 98, 111–115, 148
 micro-imagen 120

microespectrofluorimetría 129–135
 microscopía confocal luminiscente 123–135,
 261–274
 microtomía 120
 monitorizar 17, 65, 163, 289
 monocromador 32, 128
 multispectral 14–15, 37–51, 106–115, 128–129,
 161–178, 203–204, 226–227

N

NBE (emisión cerca del borde de la banda) 186
 nip2 51
 nomenclatura (nombres de archivos) 98, 201–207

O

objetivo 8–78, 105–131, 164–184, 201–235, 263,
 283–298
 OM (Microscopía Óptica) 119
 óptica 55, 116–125, 146–157, 171–192, 220–224,
 266–274
 optimización 50, 210
 oxalato de calcio (detección) 156

P

papel (conservación) 11–23, 39–43, 63–72, 91–92,
 119, 208–215, 238, 279–299
 parámetro 79, 100, 142, 157, 170, 185,
 198–212, 240
 pátina (detección) 156, 266–274
 Peca 918 46, 283, 299
 perfil 107–109, 186–196
 Photoshop 53
 pigmento (identificación) 31–69, 91–93, 112,
 129–153, 165–198, 210–257, 288
 pigmento de cadmio (identificación) 31, 69, 93–99,
 111–112
 pigmentos naturales (biopigmentos) 40
 PL (fotoluminiscencia) 120–136, 223–227

policromía 141–157, 182
 post-procesado 50, 228
 proyección 107–115
 PTFE (estándar basado en PTFE óptico) 206–215,
 227

R

radiación difusa ambiental 86
 radiación parasitaria 69–95
 radiancia 33, 109–112, 172
 radiométrica 108–109, 184
 rango G 96
 RAW 53, 81, 97, 170–171, 215
 rayos X 121–127, 148–157, 185–192, 239–240
 real(es) 97–99, 134, 164–179
 reflectancia 15, 33–37, 49–50, 66–123,
 146–157, 182–222
 reflectancia aparente 109
 reflector parabólico 167
 reflexión difusa 209–221
 resolución espacial 108, 124, 184, 203
 retoques (detección) 142–145, 179, 240, 282–289
 RGB15, 48, 64–75, 96, 128, 192–206, 238, 250–252

S

semiconductor 79, 111–136, 186–203
 sensibilidad 36–68, 96, 108–115, 132, 169,
 197–210, 226
 señal 115–134, 167–168, 203–230, 243, 282
 sincrotrón 121–130
 singlete 30
 sistema 7–21, 45–54, 67, 107–124, 163–186,
 223–226, 238–240, 284–294
 software 51–54, 75, 96–99, 262–274
 spectralon UVA 33, 50, 71–77
 Stoke 118–124
 sulfato 211–220
 sulfoseleniuro 111, 127
 sulfuro 104–115, 192

T

temperatura29, 95–96, 164–166
 tiempo de exposición..... 71–72, 90–95, 170–179
 tinción luminiscente.....120–136, 261–274
 tinte (detección) 148
 tono..... 111, 128, 175, 190–198, 217, 249–256, 268
 trampa de luz 210–215
 transición..... 16, 30, 61, 103–111
 transmisión..... 70, 90, 115–124, 168,
 205–222, 240, 281
 triplete 30
 TRPL (espectroscopía de fotoluminiscencia de
 resolución temporal) 223–227
 tubo.....66–94, 123, 238–240
 tungsteno 66, 95, 127

U

UG1 (filtro) 76–92, 206
 UG11 (filtro)..... 76–98, 206
 UV multiespectral..... 161–177
 UV-A 161
 UV-Grey 52
 UV-Vis multiespectral 161–163
 UV-VIS, luminiscencia ..9–19, 37, 161–163, 175–182,
 206–207, 233–235, 279, 312–327
 UVC 36–45, 123
 UVL (luminiscencia inducida por ultravioleta) ..11–17,
 36–62, 95–99, 141–157, 207, 237–257, 279–294

V

vatio 79, 109, 171
 VIL (luminiscencia inducida por luz visible) 14–17,
 141–154, 207
 VIPS 51
 viridiano (detección)..... 193–195
 VIS-IR, luminiscencia 206–207
 VIS-NIR (visible-infrarrojo cercano)..... 181–183

W

W (flujo radiante)22, 79–82, 166, 184–187, 273, 299
 W/m2 79, 166
 Wood..... 15–22, 45, 68, 80, 104

X

x-rite ColorChecker50, 206
 XBO (lámpara de arco xenón) 121
 xenón68–93, 121–122, 166–167



Editorial
UPV