

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

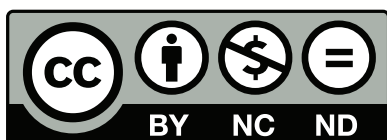
**TÉCNICAS LÁSER PARA EL ANÁLISIS Y DIAGNÓSTICO DE BIENES DE
INTERÉS PATRIMONIAL: ESTUDIO DE MATERIALES DE LA CATEDRAL
DE MÁLAGA Y DE COLECCIONES DEL MUSEO ARQUEOLÓGICO
PROVINCIAL**

TESIS DOCTORAL

**Francisco Javier Fortes Román
Málaga, 2007**

AUTOR: Francisco Javier Fortes Román

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está sujeta a una licencia Creative Commons:

Reconocimiento - No comercial - SinObraDerivada (cc-by-nc-nd):

[Http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es)

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización
pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer
obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de
Málaga (RIUMA): riuma.uma.es

**TÉCNICAS LÁSER PARA EL ANÁLISIS Y DIAGNÓSTICO DE BIENES DE
INTERÉS PATRIMONIAL: ESTUDIO DE MATERIALES DE LA CATEDRAL
DE MÁLAGA Y DE COLECCIONES DEL MUSEO ARQUEOLÓGICO
PROVINCIAL**

Por
Francisco Javier Fortes Román

Directores

José Javier Laserna Vázquez
Catedrático de Química Analítica
Universidad de Málaga

Luisa María Cabalín Robles
Profesora Titular de Química Analítica
Universidad de Málaga

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor por la Universidad de
Málaga

Francisco Javier Fortes Román
Málaga 30 de Mayo de 2007

José Javier Laserna Vázquez, Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga y Luisa María Cabalín Robles, Profesora Titular de Química analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga,

CERTIFICAN

Que el presente trabajo titulado TÉCNICAS LÁSER PARA EL ANÁLISIS Y DIAGNÓSTICO DE BIENES DE INTERÉS PATRIMONIAL: ESTUDIO DE MATERIALES DE LA CATEDRAL DE MÁLAGA Y DE COLECCIONES DEL MUSEO ARQUEOLÓGICO PROVINCIAL, ha sido realizado por el licenciado Francisco Javier Fortes Román en los laboratorios del Departamento de Química Analítica bajo nuestra dirección, reuniendo a nuestro juicio los requisitos necesarios para optar al grado de Doctor por la Universidad de Málaga, por lo que autorizamos su presentación.

Málaga, 30 de Mayo de 2007

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de una u otra manera han contribuido a la realización de esta memoria:

En primer lugar quiero darles las gracias a mis directores de tesis. A Javier, por confiar en mí y darme la oportunidad de trabajar en su excelente grupo de investigación. A Luisa, por transmitirme todos sus conocimientos y por su dedicación y esfuerzo a lo largo de estos cuatro años.

A mis compañeros de laboratorio. A José C., por su ayuda y los grandes momentos vividos en las Cuevas de Nerja y la Catedral de Málaga. A José A., Keith y Helena por su infinita paciencia y por hacerme ver los problemas desde un punto de vista diferente. A José Miguel, por sus acertados consejos y por compartir conmigo todos sus conocimientos. A Rosa, Alicia, Patricia, Diana, Luis, Alina, Alejandro, Javier y Mari Carmen por vuestra paciencia, amistad y apoyo al final de esta tesis. Y a todos aquellos que ya no están en el laboratorio pero de los que siempre tendré un gran recuerdo.

A Miguel Cortés y Marili Simón, que creyeron desde un primer momento en nuestra técnica y me brindaron la posibilidad de analizar en el laboratorio la primera colección de bronce. Gracias también por sus enseñanzas desde un punto de vista arqueológico.

A Sergio Fernández, conservador del Museo de Málaga, por abrirme las puertas del Museo de par en par y poner a mi disposición todas sus colecciones.

A la Consejería de Cultura de la Junta de Andalucía y al Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, por permitir el estudio de caracterización de materiales llevado a cabo en la Catedral de Málaga.

A la Dra. Rosario Villegas de la Universidad de Sevilla, por su colaboración y ayuda en la interpretación de los resultados obtenidos en la Catedral.

Al Deán y al aparejador de la Catedral de Málaga, por facilitar los análisis realizados en la Catedral.

A mis amigos, por todos los buenos momentos que hemos vivido juntos. En especial quiero agradecer esta tesis a mi amigo José María, excelente científico pero sobre todo una magnífica persona.

A mi familia, en especial a mis abuelos, mi tito Antonio y mi tita Toñi, por ser como sois y demostrar siempre lo orgullosos que estabais de mí.

A mis padres y mi hermano, por vuestras palabras de ánimo y vuestra infinita paciencia, pero sobre todo por hacerme persona y enseñarme a ver la vida con respeto. Os lo debo todo.

A Elvira, por demostrarme tu cariño, por darme tu apoyo y por estar siempre a mi lado durante estos años. No lo habría conseguido sin ti.

A mis padres y mi hermano
A Elvira

ÍNDICE

Objetivos	1
------------------------	----------

Capítulo 1. Técnicas analíticas utilizadas en el análisis directo de muestras arqueológicas

1.1. Estado actual del Patrimonio Cultural	7
1.2. Técnicas modernas en arte y arqueología	11
1.2.A. Microscopía electrónica de barrido.....	13
1.2.B. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	16
1.2.C. Espectroscopía Raman.....	21
1.2.D. Fluorescencia de rayos-x	26
1.2.E. Difracción de rayos-x.....	30
1.2.F. Espectroscopía de rayos-x inducido por partículas.....	33
1.2.G. Espectrometría de masas de iones secundarios	35
1.3. Referencias	42

Capítulo 2. La espectrometría de plasmas inducido por láser (LIBS)

2.1. Introducción.....	49
2.2. Mecanismo de formación del plasma	52
2.3. Parámetros que afectan a la formación del plasma.....	59
2.4. Instrumentación LIBS	61
2.4.A. Láser.....	62
2.4.B. Guiado del haz láser.....	62
2.4.C. Colección de la luz	63
2.4.D. Selección espectral.....	63
2.4.E. Sistemas de detección.....	64
2.5. Aplicaciones de LIBS	65
2.6. Principales ventajas de LIBS en el estudio de muestras de interés patrimonial ...	67
2.7. Principales aplicaciones de LIBS en arqueología	71
2.7.A. Aleaciones metálicas.....	71
2.7.B. Análisis de cerámica, rocas y mármoles	74
2.7.C. Pigmentos	75
2.7.D. Limpieza láser.....	76
2.8. Referencias	78

Capítulo 3. Clasificación cronocultural de objetos arqueológicos de bronce mediante espectrometría de plasmas inducidos por láser

3.1. Introducción.....	93
3.2. Experimental.....	96
3.2.A. Instrumentación	96
3.2.B. Descripción de muestras.....	98

3.3. Resultados y discusión	99
3.3.A. Caracterización espectral y efecto de la morfología de la muestra en la señal LIBS	99
3.3.B. Análisis cuantitativo de objetos arqueológicos metálicos	103
3.3.C. Clasificación cronocultural mediante LIBS	107
2.4. Conclusiones	108
2.5. Referencias	111
 Capítulo 4. Caracterización química y clasificación cronocultural de monedas antiguas mediante LIBS y aplicación de métodos quimiométricos	
4.1. Introducción	117
4.2. Experimental	119
4.2.A. Instrumentación	119
4.2.B. Descripción de muestras	121
4.3. Resultados y discusión	122
4.3.A. Caracterización espectral	122
4.3.B. El uso de LIBS y de los métodos quimiométricos para el estudio cronocultural	126
4.4. Conclusiones	133
4.5. Referencias	134
 Capítulo 5. Identificación rápida e <i>in-situ</i> de colecciones del Museo de Málaga mediante LIBS y un nuevo algoritmo matemático	
5.1. Introducción	139
5.2. Experimental	142
5.2.A. Instrumentación	142
5.2.B. Descripción de muestras	146
5.3. Resultados y discusión	148
5.4. Conclusiones	154
5.5. Referencias	156
 Capítulo 6. Monitorización durante el proceso de limpieza de objetos arqueológicos mediante doble pulso LIBS	
6.1. Introducción	161
6.2. Experimental	165
6.2.A. Instrumentación	165
6.2.B. Descripción de muestras	168
6.3. Resultados y discusión	169
6.3.A. Justificación de una configuración experimental de doble pulso	169

6.3.B. Estudio de parametrización en una configuración DP ortogonal en modo de re-excitación.....	172
6.3.C. Monitorización on line durante la limpieza láser de objetos arqueológicos.....	175
6.4. Conclusiones.....	179
6.5. Referencias	181
Capítulo 7. Evaluación analítica in-situ e imágenes químicas de los materiales de construcción de la Catedral de Málaga usando un sistema láser portátil	
7.1. Introducción.....	187
7.2. Experimental.....	189
7.2.A. Instrumentación	189
7.2.B. Descripción histórica de la Catedral de Málaga	192
7.4. Resultados y discusión	193
7.4.A. Análisis espectral y caracterización química de los materiales de construcción.....	193
7.4.B. Análisis de campo y generación de imágenes multielementales.....	198
7.5. Conclusiones.....	205
7.6. Referencias	207
Conclusiones	211
Anexo: Publicaciones	217

Objetivos

En los últimos años, el gran avance experimentado por las técnicas de análisis de superficie en el campo de la ciencia de materiales, ha permitido desarrollar estrategias y metodologías analíticas con el objetivo de extraer la máxima información posible de una muestra sólida. Así, esta información permite al analizador caracterizar un material estableciendo una relación entre la estructura y las propiedades del material. Además, las técnicas analíticas clásicas se basan casi exclusivamente en la determinación cualitativa y cuantitativa de una muestra previamente homogeneizada, lo que implica problemas de contaminación, pérdida de analito y aumento del tiempo de análisis. Por el contrario, la ciencia moderna demanda nuevas técnicas o herramientas de análisis directo que relacionen las propiedades de un material con su estructura.

Actualmente, el análisis de bienes de interés patrimonial está en expansión dentro de la ciencia de materiales. A partir del conocimiento en detalle de los materiales utilizados como materia prima en la fabricación de estas piezas, así como la edad y el estado de conservación, se ha podido estudiar y comprender la cultura antigua. No cabe duda, que las técnicas espectroscópicas modernas poseen un fuerte potencial para responder a todo este tipo de preguntas. Es importante resaltar que las técnicas analíticas utilizadas en arqueología son las mismas que se

utilizan en ciencia de materiales. Por otro lado, cada obra de arte es una pieza única. Esto obliga al analista a utilizar una técnica de análisis que sea directa, prácticamente no destructiva, universal, sensible, rápida, versátil y multielemental. En este sentido, la espectrometría de plasmas inducidos por láser (Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) es una técnica en expansión y cuya aplicación en el campo de la arqueología ha sido ampliamente probada en los últimos años. Como se describe a lo largo de esta memoria, LIBS es una técnica analítica de emisión que genera un plasma en la superficie de la muestra tras la acción de un pulso láser. La caracterización química mediante LIBS ofrece información química tanto a nivel superficial como en profundidad del material estudiado. A partir del conocimiento de los elementos que conforman la estructura del material, se intentará establecer una clasificación cronocultural que permita agrupar las piezas estudiadas en diferentes periodos de la Edad de los metales. Además, otro de los aspectos más importantes dentro del patrimonio cultural es la conservación y restauración de obras de arte. De este modo, la caracterización química superficial permite estudiar el grado de oxidación y alteración del material, estableciendo unos indicadores de contaminación que ayuden al conservador a establecer una línea de actuación sobre la obra de arte.

El objetivo de este trabajo será el desarrollo y evaluación de la técnica LIBS para el análisis y diagnóstico de bienes patrimoniales, centrándose en el estudio de los materiales de construcción de la Catedral Málaga y de colecciones metálicas de Museo Arqueológico Provincial. Dicha memoria de investigación se ha llevado a cabo mediante el empleo de un equipo de laboratorio y el diseño y puesta a punto de un analizador LIBS portátil que ha permitido la inspección y diagnóstico in-situ de aquellas piezas que por su dimensionalidad o su valor patrimonial no han podido ser trasladadas al laboratorio.

Capítulo 1

Técnicas analíticas utilizadas en el análisis directo de muestras arqueológicas

1.1. Estado actual del Patrimonio Cultural

"El Patrimonio Cultural de un pueblo comprende las obras de sus artistas, arquitectos, músicos, escritores y sabios, así como las creaciones anónimas, surgidas del alma popular, y el conjunto de valores que dan sentido a la vida, es decir, las obras materiales y no materiales que expresan la creatividad de ese pueblo; la lengua, los ritos, las creencias, los lugares y monumentos históricos, la literatura, las obras de arte y los archivos y bibliotecas."

(Definición elaborada por la Conferencia Mundial de la UNESCO sobre el Patrimonio Cultural, celebrada en México en el año 1982)

La preservación del Patrimonio Cultural constituye la conservación del legado de las antiguas generaciones. Así, el Patrimonio Cultural se convierte en una herramienta de valor incalculable que permite dar a conocer la historia de cada pueblo.

En los últimos años el Patrimonio Cultural se ha convertido en un importantísimo recurso económico. De esta forma, la herencia cultural no está

exenta de peligros. El Patrimonio Cultural, en su mayor parte de carácter material (edificios, monumentos, museos, archivos,...) está sujeto al peligro de la degeneración e incluso de pérdida, debido a innumerables causas: expolio, mal uso, incuria, preservación inadecuada, mero paso del tiempo, fenómenos naturales, etc., sin contar las debidas a las intervenciones humanas. La aparición del turismo cultural, cuyo número aumenta de año en año (Tabla 1.1), acarrea consecuencias trascendentales para la conservación del Patrimonio. Así, la multitud de turistas que acuden en masa a visitar una zona cultural tiene un impacto negativo sobre la adecuada conservación del patrimonio.

En España, los bienes culturales protegidos se pueden dividir en dos clases: bienes muebles y bienes inmuebles. Según el artículo 335 del código civil, se consideran bienes muebles los susceptibles de apropiación que no sean considerados inmuebles, y en general todos los que se puedan transportar de un punto a otro sin menoscabo de la cosa inmueble a que estén unidos. Por ejemplo: pinturas, grabados, textiles, instrumentos, documentos, esculturas, mobiliario, tapices y retablos. Por su parte, son considerados bienes inmuebles los que recoge el artículo 334 del código civil, y cuantos elementos puedan considerarse consustanciales con los edificios y formen parte de los mismos o de su entorno o lo

Tabla 1.1. Número total de visitantes durante el año 2006 en los principales monumentos de España

Monumento	Ciudad	Número de visitantes
La Sagrada Familia	Barcelona	2.534.279
Museo del Prado	Madrid	2.165.581
La Alhambra	Granada	2.153.491
La Giralda	Sevilla	1.435.910
La Mezquita	Córdoba	1.204.626
Cuevas de Nerja	Málaga	448.036
Museo Picasso	Málaga	342.824

hayan formado, aunque en el caso de poder ser separados constituyan un todo perfecto de fácil aplicación a otras construcciones o a usos distintos del suyo original.

A su vez, los bienes inmuebles (Figura 1.1) integrados dentro del Patrimonio Histórico Español pueden ser declarados: Monumentos, jardín histórico, conjunto histórico, sitio histórico o zona arqueológica.

a) *Monumentos*. Son aquellos bienes inmuebles que constituyen realizaciones arquitectónicas o de ingeniería, u obras de escultura colosal siempre que tengan interés histórico, artístico, científico o social.

b) *Jardín histórico*. Es el espacio delimitado, producto de la ordenación por el hombre de elementos naturales, a veces complementando con estructuras de fábrica, y estimado de interés en función de su origen o pasado histórico o de sus valores estéticos, sensoriales o botánicos.

c) *Conjunto histórico*. Es la agrupación de bienes inmuebles que forman una unidad de asentamiento, continua o dispersa, condicionada por una estructura física representativa de la evolución de una comunidad humana por ser testimonio de su cultura o constituir un valor de uso y disfrute para la colectividad. Asimismo, es conjunto histórico cualquier núcleo individualizado de inmuebles comprendidos en una unidad superior de población que reúna esas mismas características y pueda ser claramente delimitado.

d) *Sitio histórico*. Es el lugar o paraje natural vinculado a acontecimientos o recuerdos del pasado, a tradiciones populares, creaciones culturales o de la naturaleza y a obras del hombre que posean valor histórico, etnológico, paleontológico o antropológico.

e) *Zona arqueológica*. Es el lugar o paraje natural donde existen bienes muebles o inmuebles susceptibles de ser estudiados con metodología arqueológica, hayan sido o no extraídos y tanto si se encuentran en la superficie, en el subsuelo o bajo las aguas territoriales españolas.

De esta forma, para proteger los bienes del Patrimonio Histórico Español y con objeto de facilitar el acceso de los ciudadanos a los mismos y promover la información necesaria para la realización de la actividad científica y técnica, se formularán periódicamente Planes nacionales de información sobre el Patrimonio Histórico Español. Además, los bienes integrantes del Patrimonio Histórico Español deberán ser conservados, mantenidos y custodiados por sus propietarios o los poseedores su titularidad.

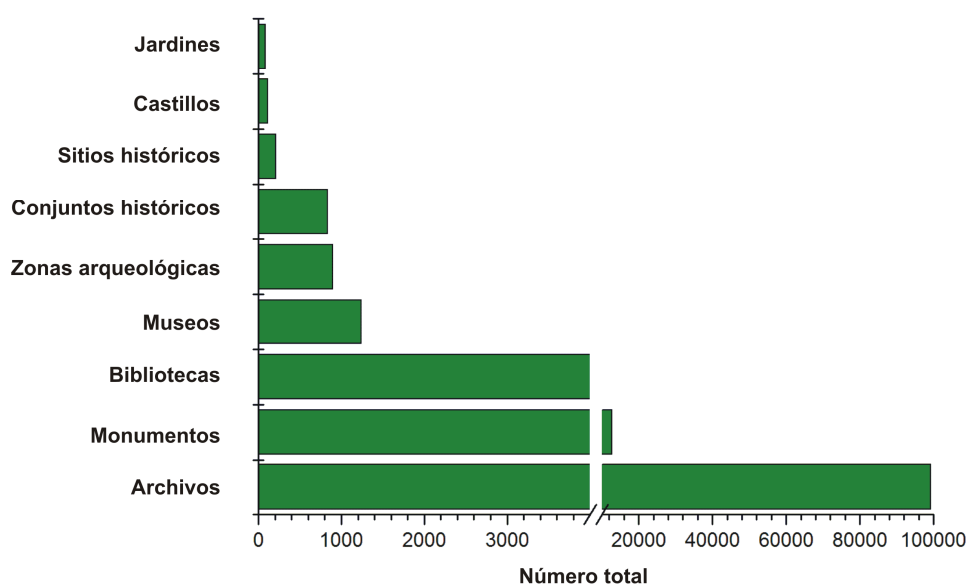


Figura 1.1. Bienes inmuebles integrados en el Patrimonio histórico español.

1.2. Técnicas modernas en arte y arqueología

La ciencia y la tecnología juegan un papel fundamental en los estudios de diagnóstico, caracterización y conservación concernientes a las obras de arte y los artefactos arqueológicos, contribuyendo de esta forma al crecimiento de muchas áreas científicas e históricas. Respecto a la caracterización de los materiales constituyentes de obras de arte, monumentos, edificios, objetos arqueológicos y documentos antiguos, no cabe duda que las técnicas espectroscópicas¹ poseen un fuerte potencial para solventar la mayoría de los problemas asociados con la determinación de los constituyentes elementales y moleculares de estos objetos. El conocimiento de los materiales empleados en el proceso de fabricación así como su edad y la metodología de trabajo favorecen la comprensión y el estudio de la cultura antigua. El estudio de los indicadores de degradación es otra área en la que la química analítica resulta inalcanzable. Todas las cosas, hechas o no por el hombre, están sujetas a procesos de degradación. El conocimiento de estos procesos y la identificación de sus indicadores podrían ayudar a encontrar métodos mas apropiados para evitar el deterioro de estos objetos. Esto, conduce a considerar otro término fundamental en el patrimonio cultural: *Conservación*. Los métodos científicos² deben ser empleados para evaluar el estado de conservación de un material. La información obtenida debe entonces ser usada para seleccionar la ruta más apropiada de conservación o restauración. Por esta razón, en la última década, laboratorios de todo el mundo han iniciado proyectos de investigación en el tema de la aplicación de técnicas espectroscópicas para salvaguardar el patrimonio cultural, normalmente en cooperación con museos, galerías de arte y otras instituciones.

Los métodos analíticos utilizados en este campo de investigación son idénticos a los que se usan en la ciencia moderna, una vez que presentan los mismos problemas que los materiales empleados actualmente. Sin embargo, hay una diferencia fundamental entre los materiales modernos y los objetos de arte;

una obra de arte no puede ser reemplazada. De forma general, el método ideal en el análisis de muestras de valor histórico, artístico o arqueológico debería cumplir las siguientes características:

a) No-destructivo. El método de análisis debe respetar la integridad física del material. De esta forma, se debe eliminar por completo el muestreo o en su defecto, limitarlo a cantidades muy pequeñas de muestra. Habitualmente, los objetos de gran valor sólo pueden ser analizados cuando el análisis no produce ningún daño en la superficie del objeto. Es decir, obtener la máxima información con el mínimo consumo de muestra.

b) Rapidez. La rapidez en una técnica analítica se traduce en la posibilidad de analizar gran cantidad de muestras o que una única muestra pueda ser analizada en varias posiciones.

c) Universal. Es decir, que un único instrumento pueda analizar gran cantidad de objetos de distintas formas y tamaños con una mínima preparación de la muestra.

d) Versátil. La misma técnica puede ser utilizada para obtener información global y local en áreas muy pequeñas (milímetros o micrómetros) de una muestra heterogénea.

e) Sensible. La técnica debe ser capaz de detectar cantidades muy pequeñas de elementos traza.

f) Multielemental. Al realizar una medida, la técnica analítica debe ser capaz de dar información simultánea sobre todos los elementos que conforman la muestra.

Dentro de las técnicas analíticas modernas empleadas normalmente en la caracterización y conservación de objetos de interés cultural cabe destacar la microscopia electrónica de barrido, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, la espectroscopía Raman, la fluorescencia de rayos-x, la difracción de rayos-x, la espectroscopía de rayos-x inducido por partículas y la espectrometría de masas de iones secundarios. A continuación se discute brevemente el fundamento de cada técnica y su aplicación en el campo del Patrimonio Cultural.

1.2.A. Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido³ (Scanning electron microscopy, SEM) genera imágenes de superficies a alta resolución. Se trata de la técnica de microscopía electrónica más usada dentro del campo de las ciencias de los materiales. Hay que resaltar que SEM posee una magnificación de 100000x y una profundidad de campo 100 veces mayor que el microscopio óptico.

En el SEM⁴ se genera un haz de electrones incidentes en una columna situada sobre la cámara de muestra. Los electrones son producidos por una fuente de emisión, como un filamento de wolframio. Estos electrones se enfocan en un haz muy pequeño mediante una serie de lentes electromagnéticas situadas en la columna del SEM. Finalmente, el haz es dirigido hacia la superficie de la muestra. Tal y como se muestra en la Figura 1.2, la interacción del haz de electrones con la muestra produce una amplia gama de señales: electrones retrodispersados, secundarios y Auger, fotones debidos a la fluorescencia de rayos-x y otros fotones de diversa energía; como consecuencia de los procesos de dispersión elástica e inelástica que tienen lugar en la superficie de la misma.

Los electrones de alta energía que son expulsados por colisión elástica del haz incidente con la muestra se conocen como electrones retrodispersados. Por tanto, la energía de los electrones retrodispersados y del haz incidente será la misma. Los electrones de baja energía resultantes de la dispersión inelástica se llaman electrones secundarios.

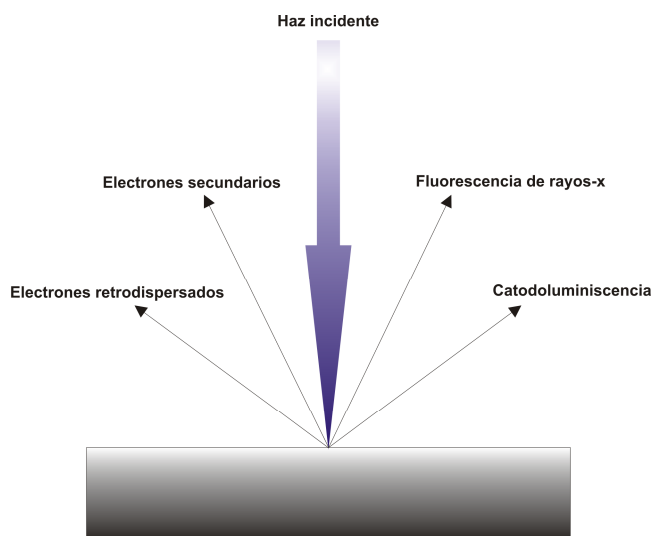


Figura 1.2. Procesos de dispersión elástica e inelástica que ocurren en la interacción del haz de electrones con el material.

Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a:

- Electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones.
- La emisión de rayos-x, que se utiliza en el análisis de microsonda de electrones.

Para generar imágenes el haz incidente debe escanear una sección típicamente cuadrada sobre la superficie de la muestra. Los electrones emitidos son detectados y la intensidad de la señal se manifiesta en la pantalla de un tubo de rayos catódicos (CTR). La información analítica extraída para la formación de imágenes puede ser de varios tipos:

a) *Imágenes de electrones secundarios*. Este modo proporciona imágenes de alta resolución sobre la morfología de la muestra. Dado que los electrones secundarios son producidos por dispersión inelástica, tienen poca energía y no pueden viajar más de unos pocos nanómetros dentro de la muestra. Por esta razón, la señal secundaria se puede considerar típicamente superficial.

b) *Imágenes de electrones retrodispersados*. Este modo proporciona imágenes de contraste como función de la composición elemental, además de información topográfica superficial. Los electrones retrodispersados son aquellos electrones producidos por dispersión elástica, tienen una energía similar al haz incidente y por tanto, mucho mayor que la de los electrones secundarios discutidos anteriormente. La información suministrada por los electrones retrodispersados es de varios micrómetros por debajo de la superficie de la muestra. Es importante resaltar que la producción de electrones retrodispersados va a depender tanto del número atómico de la muestra como del ángulo de incidencia del haz incidente con la superficie.

c) *Fluorescencia de rayos-x*. La formación de rayos-x resulta de la relajación hasta el estado fundamental de un átomo que ha sido ionizado por un electrón incidente. Dado que la energía del fotón de rayos-x emitido es una propiedad única del átomo que ha sido ionizado, la detección y medida de los rayos-x permite la identificación de las especies químicas. Lo que se conoce como rayos-x “característicos”.

Otra de las ventajas de la microscopia electrónica de barrido es la posibilidad de realizar análisis cuantitativos de las muestras incorporando un espectrómetro de energía dispersiva de rayos-x (SEM-EDX).

Actualmente, la microscopia electrónica moderna⁵ esta considerada como una herramienta fundamental en el estudio y caracterización de materiales

arqueológicos.⁶ Asimismo, esta técnica ha resultado de gran ayuda en el desarrollo de procedimientos de conservación en objetos antiguos, obras de arte y edificios.^{7, 8} Además, la posibilidad de realizar análisis cuantitativos incorporando una microsonda de rayos-x ha favorecido enormemente el uso de la técnica en aplicaciones arqueológicas.⁹

1.2.B. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier³ (FTIR) es una de las pocas técnicas capaces de ofrecer información acerca del enlace químico de un material. FTIR es usada en la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, determinación de grupos funcionales en materiales orgánicos, identificación de efluentes cromatográficos y en la determinación de la conformación molecular (isómeros estructurales) y la estereoquímica (isómeros geométricos) de un compuesto. La principal ventaja de la espectroscopía infrarroja es determinar los grupos funcionales de una muestra. Los diferentes grupos funcionales absorben a frecuencias características de la radiación infrarroja. Utilizando diversos accesorios de muestreo, los espectrómetros IR pueden aceptar gran variedad de tipos de muestras: gases, líquidos y sólidos.

La porción infrarroja del espectro electromagnético,^{4, 10} 13000-10 cm⁻¹, se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El espectro infrarrojo suele estar presentado en número de ondas (ν) o en longitud de onda (λ). El número de ondas es directamente proporcional a la frecuencia y también a la energía de la absorción IR. La longitud de onda y el número de ondas se pueden interconvertir con la siguiente expresión:

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda \text{ (}\mu\text{m)}} \times 10^4$$

Los espectros FTIR obtenidos son función de la intensidad de absorción frente al número de onda (en cm⁻¹). La transmitancia óptica se define como la

fracción de luz incidente, a una longitud de onda especificada, que pasa a través de una muestra. De esta forma, la ecuación utilizada para calcular la transmitancia óptica será:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Donde I_0 es la intensidad del haz incidente e I es la intensidad de la luz procedente de la muestra. La transmitancia se relaciona con la absorbancia a través de la siguiente expresión:

$$A = \log_{10}(1/T) = -\log_{10} T = -\log_{10} \frac{I}{I_0}$$

El infrarrojo lejano (aproximadamente $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee baja energía y puede ser usado en espectroscopía rotacional y en análisis de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas. La espectroscopía en el IR cercano ofrece rápidos análisis cuantitativos sin preparación de muestra. Además, sus instrumentos pueden a menudo ser combinados con espectrómetros UV-visible y acoplados con fibras ópticas que favorecen su aplicación para análisis remoto.

La espectroscopía infrarroja funciona porque los enlaces químicos tienen frecuencias específicas a las cuales vibran, correspondientes a niveles de energía. Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la superficies de energía potencial, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. En particular, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado basal electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una

primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace. Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Los átomos en un grupo CH_2 , encontrado comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas, tal y como se muestra en la Figura 1.3:

- Estiramientos simétricos y asimétricos.
- Flexiones simétricas y asimétricas en el plano (scissoring y rocking, respectivamente).
- Flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (wagging y twisting, respectivamente).

Los espectrómetros IR de transformada de Fourier han reemplazado a los instrumentos dispersivos en muchas aplicaciones gracias a su mayor velocidad y sensibilidad. En un sistema IR de transformada de Fourier hay tres componentes básicos: una fuente de radiación, un interferómetro y un detector. La fuente produce radiación continua y suele ser un sólido calentado eléctricamente a 1000-1800 °C. El interferómetro mas usado es el interferómetro de Michelson (Figura 1.4), que divide el haz y genera una diferencia de caminos ópticos entre los haces. El interferómetro produce señales interferentes generadas cuando el haz atraviesa la muestra.

Es posible obtener un espectro infrarrojo en muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Sin embargo, muchos materiales son opacos a la radiación IR y deben ser diluidos o disueltos en una matriz transparente. Para un material, un haz de luz

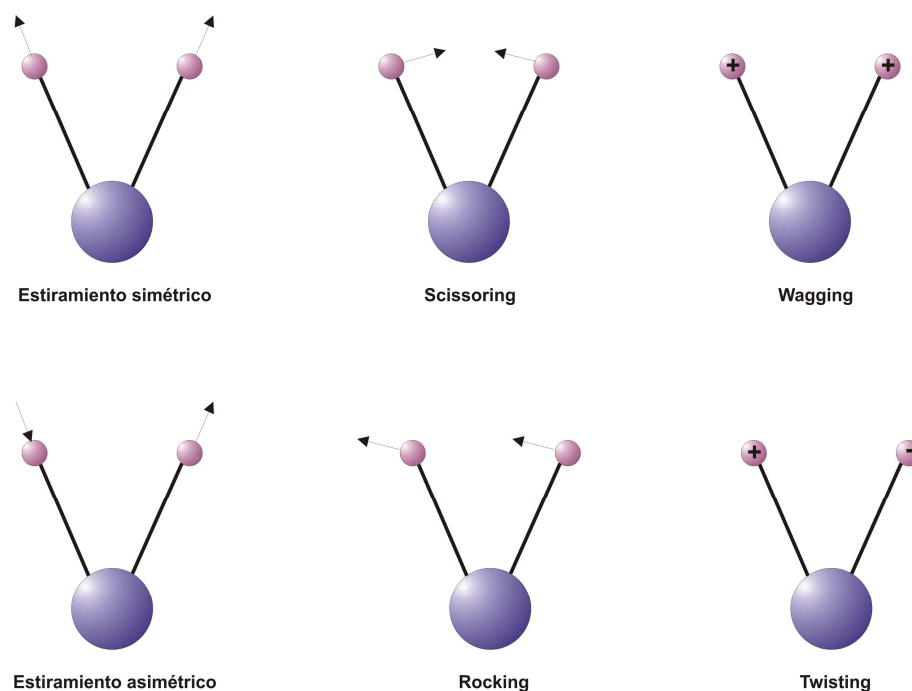


Figura 1.3. Modos de vibración de una molécula CH_2 .

infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un haz monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes. De esta forma, las longitudes de onda que son absorbidas por una muestra son características de su estructura molecular.

Las complejas interacciones de los átomos en la molécula provocan que la absorción IR de los grupos funcionales pueda variar en un amplio rango. Las

bandas de absorción en el rango $4000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ son exclusivamente debidas a grupos funcionales OH, C=O, N-H, C-H... mientras que la región $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ se conoce como “huella dactilar” y las bandas de absorción de esta zona se deben generalmente a fenómenos intramoleculares específicos de cada material. La interpretación detallada de las bandas IR en la región de la huella dactilar suele ser difícil.

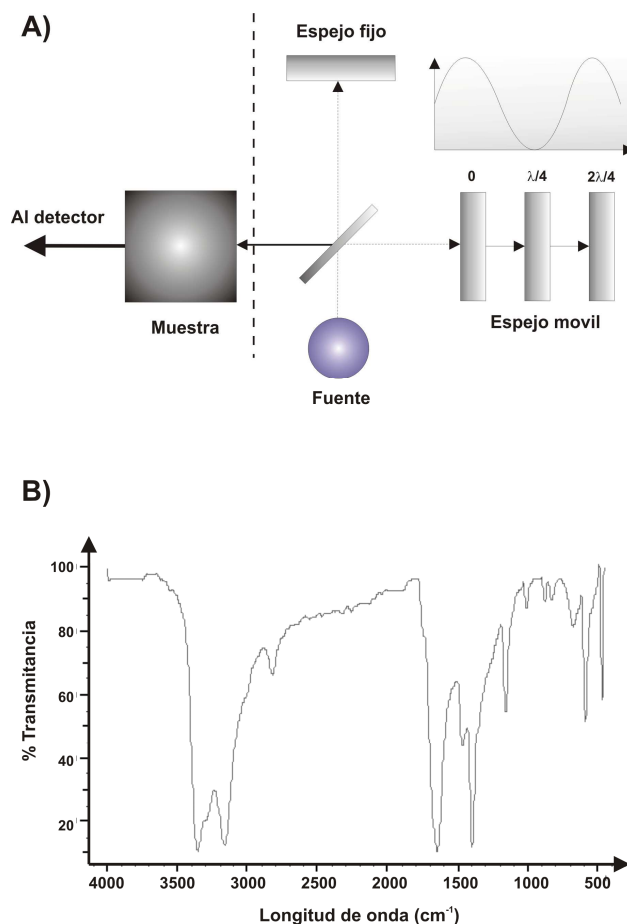


Figura 1.4. Instrumentación utilizada comúnmente en espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, mostrando A) el interferómetro de Michelson y B) espectro infrarrojo de etanamida.

Actualmente, la microscopía infrarroja por transformada de Fourier con radiación sincrotrón¹¹ (SR-FT-IR) supone un avance tecnológico respecto a la espectroscopía infrarroja convencional, ofreciendo una mayor relación señal/ruido y una mejor resolución espacial. La técnica ha sido aplicada satisfactoriamente al estudio de pinturas antiguas y al análisis de capas de corrosión y alteración formadas por mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos, metales arqueológicos,⁶ pigmentos y polímeros.¹² Así, SR-FT-IR es una técnica espectroscópica muy poderosa en el análisis de materiales pintados. En este sentido, la estructura laminada de muestras pintadas formadas por mezclas complejas de varios compuestos, hace necesario el empleo de técnicas a nivel microscópico.

1.2.C. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman,^{4, 9} que apareció a principios del Siglo XX, debe su nombre a su descubridor, C.V. Raman. La técnica aporta información sobre la estructura molecular de la muestra, identificación de grupos funcionales en muestras desconocidas, estudios cinéticos de reacción y detección de impurezas y aditivos. Una de las ventajas que presenta la espectroscopía Raman es la capacidad de analizar cualquier tipo de muestra, bien sea sólida, líquida o gaseosa.

La espectroscopía Raman es muy similar a la espectroscopía IR puesto que ambas técnicas investigan las vibraciones moleculares. FTIR es un fenómeno de absorción en el que los fotones (con una energía igual a la diferencia entre dos niveles vibracionales) absorbidos originan una transición desde el nivel fundamental a un nivel vibracional excitado. Por el contrario, la espectroscopía Raman es un fenómeno de dispersión donde la energía de los fotones incidentes es mucho mayor que la energía de la transición vibracional. Además, en IR la absorción solo tiene lugar si se produce un cambio en el momento dipolar durante la vibración, mientras que para que ocurra la dispersión Raman se debe dar un cambio en la polarizabilidad. Esto ocasiona algunas diferencias entre la

espectroscopía Raman e IR. La información obtenida en un experimento Raman puede ser muy diferente a la obtenida en un experimento IR puesto que las reglas de selección de la mecánica cuántica son distintas. Por otro lado, ocurre que cuando una vibración molecular es activa en IR, no lo es en Raman y viceversa.

La radiación electromagnética, al colisionar con una molécula, puede ser transmitida, absorbida o dispersada. Cuando la colisión es elástica, la radiación incidente y dispersada tienen la misma frecuencia, produciendo un fenómeno conocido como dispersión Rayleigh. Por el contrario, en una colisión inelástica, la radiación dispersada puede tener una frecuencia mayor o menor con respecto al incidente, produciendo la llamada dispersión Raman o efecto Raman. En el caso del efecto Raman, las diferencias de energía entre los fotones incidentes y los dispersados están cuantizados, correspondiendo a la diferencia de energía dentro de los niveles vibracional o rotacional de la molécula.

Al interaccionar la luz con la materia pueden ocurrir dos eventos, tal y como se muestra en la Figura 1.5, que exista un intercambio de energía entre los fotones incidentes y las moléculas o bien, ese intercambio no exista.

- No existe intercambio de energía entre los fotones incidentes y las moléculas (y por lo tanto no existe efecto Raman)
- Los cambios de energía ocurren entre los fotones incidentes y las moléculas. Las diferencias de energía son iguales a las diferencias de los estados vibracionales o rotacionales de la molécula.
 - Las moléculas absorben la energía: a esto se le denomina dispersión Stokes. El fotón resultante es de inferior frecuencia y genera una línea de Stokes en el lado rojo del espectro incidente.
 - La molécula pierde energía: dispersión anti-Stokes. Los fotones incidentes son desplazados a frecuencias más elevadas (azul) del espectro, y generan por lo tanto una línea que se denomina anti-Stokes.

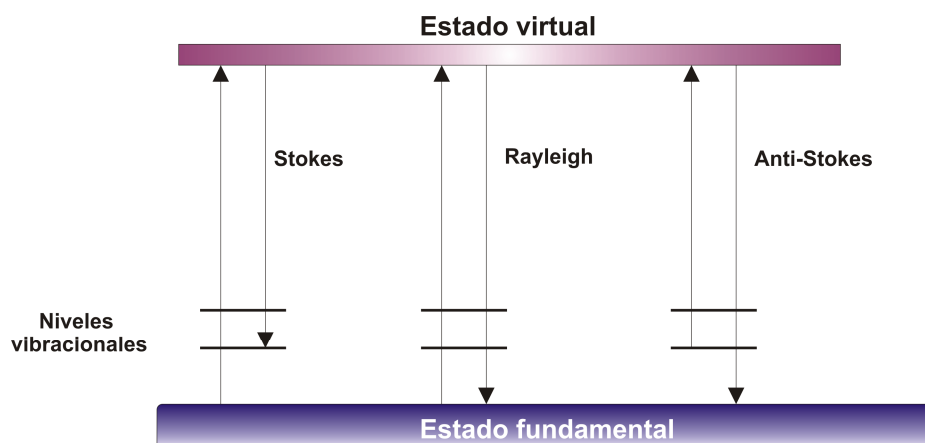


Figura 1.5. Procesos de interacción de la luz con la materia, mostrando la dispersión Stokes, anti-Stokes y Rayleigh.

Aproximadamente, solo $1 \cdot 10^{-7}$ de la luz se dispersa de forma inelástica. Además, la información química y estructural del material viene determinada por los cambios en la longitud de onda de la radiación dispersada. Esta dispersión ocurre en todas direcciones y puede también, originar cambios en la polarización.

Una de las limitaciones de la dispersión Raman normal es que resulta ser mucho más débil que la emisión de fluorescencia. Esto se puede atribuir a las propiedades inherentes de la muestra o a la presencia de pequeñas impurezas en la misma. Puesto que la región del espectro electromagnético donde ocurre la fluorescencia es siempre la misma y la longitud de onda Raman depende de la línea de excitación, se podría evitar el problema de fluorescencia utilizando una línea de excitación alternativa. Recientemente, el uso de la espectrometría Raman por transformada de Fourier ofrece otra solución a este problema.

Hasta 1970 los espectrofotómetros Raman utilizaban una lámpara de mercurio como fuente de excitación.¹ Anteriormente, la espectroscopía Raman, al contrario que la espectroscopía IR, no se utilizaba en análisis de rutina de

materiales debido a que la radiación dispersada era muy débil en intensidad y se necesitaban varias horas para adquirir un espectro. Sin embargo, el potencial de la técnica creció enormemente con el uso de los láseres como fuentes de excitación.

El esquema de un espectrofotómetro Raman típico se basa fundamentalmente en un haz láser, normalmente un láser de Nd:YAG a su longitud de onda fundamental, que impacta con la muestra y la radiación dispersada es colectada y dirigida al monocromador, hasta finalmente llegar al detector, generalmente un fotomultiplicador. Este detector puede ser reemplazado por un detector multicanal con el objetivo de registrar espectros más rápidamente. Además, se puede acoplar un microscopio óptico para realizar microscopía Raman, tanto en transmisión como en reflexión, dependiendo del problema que se quiera solucionar o del tipo de muestra. En este caso, el haz láser puede ser cuidadosamente enfocado sobre la superficie de la muestra a través del objetivo de un microscopio, permitiendo al analista examinar regiones muy pequeñas de la muestra.

La microscopía Raman esta considerada una herramienta muy valiosa en la caracterización química de materiales en obras de arte, así como de sus productos de degradación.^{6, 13, 14} En el caso de objetos coloreados, los pigmentos son los compuestos más significativos. El conocimiento en detalle de los pigmentos presentes en un objeto suele ofrecer información muy útil a la hora de caracterizar, restaurar, conservar, datar y autenticar obras de arte.^{15, 16} Además, existen bases de datos^{17, 18, 19} sobre la fecha en la que esos pigmentos se empezaron a usar en obras de arte. Consecuentemente, la identificación de los pigmentos usados en un trabajo nos podría indicar la fecha en la que se realizó y su autenticidad (Tabla 1.2).

Tabla 1.2. Pigmentos caracterizados mediante espectroscopía Raman.

Pigmento	Color	Nombre químico	Fecha
Lámpara negra	Negro	Carbono amorfo	3000 A.C.
Azul egipcio	Azul	Silicato de cobre y calcio	3100 A.C.
Sienna	Naranja	Oxido de hierro (III)	Antigüedad
Oxido de cromo	Verde	Oxido de cromo (III)	Desde Siglo XIX
Malaquita	Verde	Carbonato básico de cobre (II)	Mineral
Rutilo	Blanco	Oxido de titanio (IV)	1947
Yeso	Blanco	Sulfato cálcico hidratado	Mineral
Plomo rojo	Rojo	Oxido de plomo (II, IV)	Antigüedad
Realgar	Rojo	Sulfuro de arsénico	Mineral
Amarillo zinc	Amarillo	Cromato de zinc	Desde Siglo XIX

1.2.D. Fluorescencia de rayos-x

La fluorescencia de rayos-x es una herramienta analítica empleada en la identificación cualitativa y la determinación cuantitativa de una gran variedad de sólidos y líquidos, con una mínima preparación de muestra y de forma no destructiva. Entre sus múltiples aplicaciones cabe destacar su uso en control de calidad en la industria de los catalizadores, en aplicaciones forenses, determinación de la contaminación superficial durante la producción de semiconductores, en la clasificación de aleaciones metálicas y en el control de procesos en la industria del acero y el cemento.

La espectrometría de fluorescencia de rayos-x es un método espectrométrico basado en la detección de los rayos-x emitidos por un átomo excitado.^{4, 10, 20, 21} Esta técnica es un proceso de dos etapas que empieza con la salida de un electrón de la capa interior del átomo. Así, las muestras son irradiadas con rayos-x, que son fotones con energía situados entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma del espectro electromagnético. Los fotones pueden interaccionar con la materia de distintas formas según su energía. Al ser muy penetrantes, los rayos-x permiten muestrear un importante volumen de muestra. Los fotones, en régimen de rayos-x, pueden interaccionar con los electrones que orbitan alrededor del núcleo. El núcleo por si solo no contribuye en la absorción o dispersión de fotones.

La interacción de un fotón de energía $h\nu$ con un átomo aislado A tiene como resultado el paso del estado i al estado f del átomo.

$$A_i + h\nu_i \rightarrow A_f + h\nu_f$$

El termino A_f indica al átomo y además a todas las partículas no fotónicas producidas durante la reacción. La interacción de rayos-x con la materia origina dos procesos:

a) *Efecto fotoeléctrico*. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Entonces, los electrones de capas más externas

ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria. Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico. La absorción fotoeléctrica solo puede ocurrir si la energía del fotón es igual o mayor a la energía de enlace del electrón. El resto de la energía es transferida al electrón en forma de energía cinética.

b) Dispersión elástica e inelástica. La dispersión es el cambio de dirección que experimenta el fotón cuando la radiación interacciona con la materia. Si la energía del fotón es la misma antes y después de la dispersión, el proceso es elástico y se conoce como dispersión *Rayleigh*. Por el contrario, si la dispersión es inelástica el proceso se conoce como dispersión *Compton*.

Cuando los rayos-x pasan a través de la materia, algunos fotones se perderán por absorción fotoeléctrica mientras que otros serán dispersados. La intensidad I_0 de un haz de rayos-x que pasa a través de una capa de espesor d y densidad ρ se reduce hasta una intensidad I de acuerdo con la Ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu \rho d}$$

El número de fotones (la intensidad) se reduce pero la energía se mantiene. El término μ es el coeficiente de atenuación de masas y tiene dimensiones de cm^2/g . El coeficiente de atenuación de masas está obviamente relacionado con la sección atravesada, con el tipo de electrones que constituyen el material y con la energía de los fotones.

Como se ha comentado anteriormente, inmediatamente después de la absorción fotoeléctrica el átomo se encuentra en un estado altamente excitado. Las posiciones vacantes son ocupadas por electrones de capas superiores, originando fotones de rayos-x como consecuencia de la diferencia de energía entre estos dos

estados. Estos rayos-x se llaman “característicos” (Figura 1.6) porque su energía es diferente para cada elemento. La energía del fotón detectado se designa por K, L o M dependiendo del nivel de energía que esta siendo ocupado; por ejemplo, un hueco en la capa K ocupado por electrones del nivel L resulta en la emisión de rayos-x K_{α} . Existen dos formas de detectar los rayos-x emitidos por el material: espectrómetros de rayos-x de energía dispersiva (EDXRF) y espectrómetros de rayos-x de longitud de onda dispersiva (WDXRF).¹⁰ En WDXRF se utilizan los planos de un cristal para dispersar los fotones emitidos en sus longitudes de onda según la ley de Bragg. El sistema WDXRF al trabajar secuencialmente, proporciona mejor sensibilidad y resolución espectral que EDXRF. Por el contrario, el sistema de energía dispersiva colecta simultáneamente todos los fotones emitidos hacia el detector. Cada fotón genera un pulso eléctrico con una amplitud proporcional a la energía del fotón. Este sistema tiene la ventaja de detectar todos los elementos simultáneamente, lo que implica una disminución del tiempo de medida.

Uno de los principales usos de la fluorescencia de rayos-x es su capacidad para realizar análisis rápidos in-situ y a tiempo real de prácticamente cualquier tipo de muestras sólidas o líquidas. Así, el espectro adquirido proporciona información analítica de todos los elementos presentes en la muestra. La identificación elemental se confirma con la presencia de las líneas K_{α} y K_{β} . Cuando XRF se usa conjuntamente con la difracción de rayos-x u otras técnicas de espectroscopía molecular, como IR y Raman, la identificación de compuestos y fases también es posible.

La determinación cuantitativa de una muestra por XRF se basa normalmente en una relación entre la intensidad de los rayos-x emitidos y la concentración del elemento en la muestra, expresado a través de la ecuación:

$$I = mC + b$$

Donde I es la intensidad de los rayos-x emitidos, m es la pendiente de la línea, b es el background y C es la concentración.

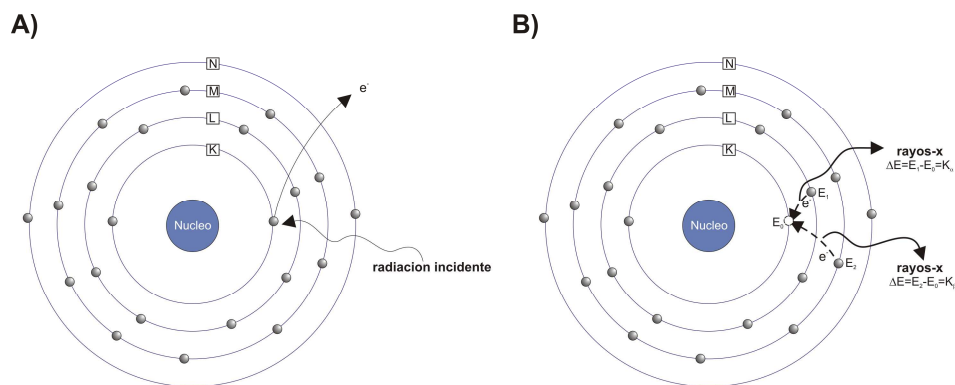


Figura 1.6. Diagrama esquemático de la absorción fotoeléctrica cuando A) la radiación incidente expulsa electrones de las capas interiores del átomo y B) las posiciones vacantes son ocupadas por electrones de capas superiores, originando la emisión de rayos-x característicos.

En los casos en los que la matriz del material es conocida y es posible utilizar patrones estándar de referencia, el error cometido puede ser menor a 1%. Estas características convierten a la fluorescencia de rayos-x en una herramienta muy poderosa para el análisis de muestras arqueológicas y de arte.²² Entre las aplicaciones más importantes cabe destacar la caracterización de pigmentos,²³ aleaciones metálicas,²⁴ manuscritos,²⁵ vidrios¹⁹ y cerámicas.²⁶ Como ya se mencionó al principio del capítulo, el carácter no destructivo y la capacidad de realizar análisis *in-situ* son dos propiedades fundamentales en una técnica analítica aplicada al análisis patrimonial. En este sentido, XRF no afecta a la naturaleza física del material y con la instrumentación adecuada es capaz de proceder al análisis sin necesidad de tocar físicamente el material ni realizar un muestreo. Además, se han desarrollado equipos XRF portátiles capaces de llevar a cabo el análisis en cualquier entorno.²⁷⁻²⁹

1.2.E. Difracción de rayos-x

La difracción de rayos-x (DRX) es una técnica analítica muy versátil en la caracterización de sólidos, incluyendo cerámica, metales, material electrónico, materiales geológicos, orgánicos y polímeros. Estos sólidos pueden estar en forma de polvo, cristales, láminas y fibras. DRX se aplica normalmente en la determinación de estructuras cristalinas, la identificación de las fases de un material y para medir las propiedades estructurales (tamaño de grano, composición de fase, la orientación preferente y los defectos estructurales) de esas fases.⁹ Los difractómetros de rayos-x pueden ser de monocristal o polvo. Los de monocristal se utilizan normalmente para la identificación de la estructura molecular de una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos tal y como se muestra en la Figura 1.7, mientras que los difractómetros de polvo se usan para la identificación de fases y análisis cuantitativo. En 1895 William Röntgen descubrió los rayos-x, que son radiación electromagnética de 1 Å de longitud de onda. La teoría de la difracción de rayos-x por la materia cristalina se desarrolló a partir de los trabajos de Bragg y Debye-Sherrer. La base del método consiste en hacer incidir un haz de rayos-x sobre una muestra cristalina.

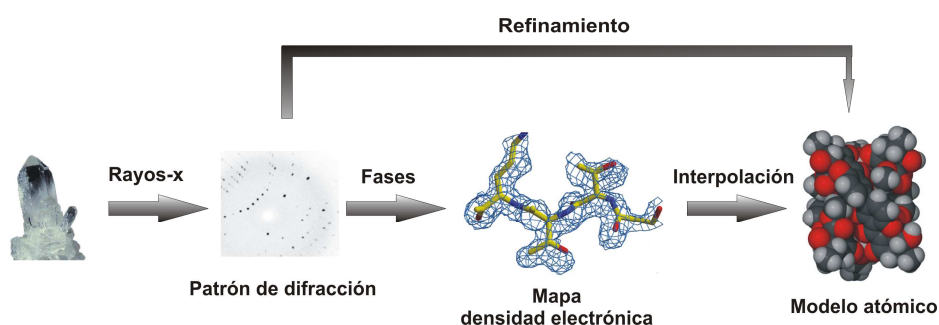


Figura 1.7. La difracción de rayos-x de monocristal es una herramienta que utiliza el patrón de difracción producido por bombardeo del cristal con rayos-x, para obtener la estructura cristalina del material.

Consecuentemente, cada uno de los átomos que forman el cristal producirá rayos-x difusos, de la misma frecuencia y longitud de onda que el haz incidente.

Entre las ondas difusas producidas por cada átomo pueden producirse interferencias, fenómeno conocido como difracción. La difracción ocurre en determinadas direcciones y con una intensidad que depende de la dirección. La determinación de estas direcciones se realiza con la ecuación de Bragg (Figura 1.8):

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde n es el índice de refracción, λ es la longitud de onda, d es la distancia entre planos (espaciado) y θ el ángulo que determina la dirección de la difracción. La determinación de los valores de los espaciados es la base para identificar minerales mediante difracción de rayos-x. La radiación utilizada en una medida de difracción contiene diversas longitudes de onda, $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y K_{β} que son características de la fuente de rayos-x. La elección de la radiación depende de las características de la muestra. A continuación se describirán los dos sistemas de difracción de rayos-x:

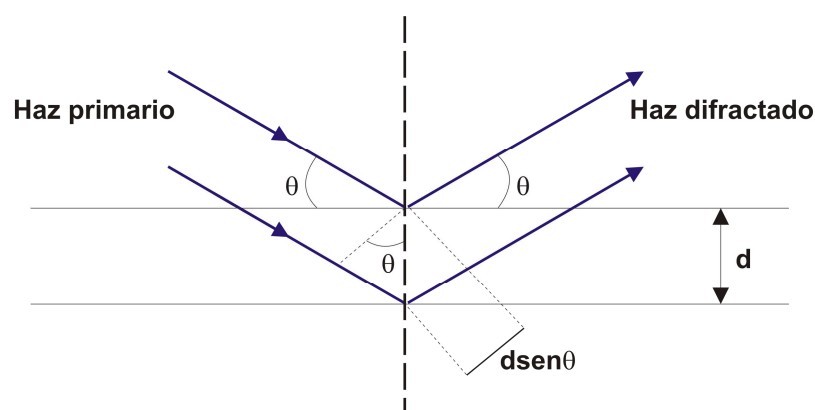


Figura 1.8. Difracción de rayos-x por una serie de planos paralelos, donde θ es el ángulo de difracción y d el espaciado entre planos.

a) *Difracción de monocristal*. La aplicación más importante de la difracción de monocristal es la determinación de la distribución atómica en un sólido cristalino. La muestra se coloca en el centro del haz incidente y una vez determinada la orientación de la matriz, se calculan todas las posibles reflexiones de la muestra. Los parámetros del entramado pueden ser rápidamente determinados y comparados con bases de datos para identificar la estructura del material. Además, la difracción de rayos-x de monocristal permite obtener la configuración absoluta de las moléculas activas óptimamente.

b) *Difracción de polvo*. Un aspecto importante en la difracción de rayos-x en polvo es la preparación de la muestra. Una apropiada preparación de la muestra ayuda a conseguir precisión en la posición de los picos para análisis cualitativo y reproducibilidad en la intensidad de las medidas para análisis cuantitativo. El análisis cuantitativo es la relación entre la intensidad difractada de una fase (dependiente de factores como la multiplicidad de la reflexión, el factor de polarización de Lorentz, la temperatura de Debye, el factor de absorción, la orientación, la estructura,...) y su concentración.

La aplicación de técnicas analíticas, inicialmente desarrolladas en ciencia de materiales, en arte y arqueología ofrece a los historiadores información adicional del objeto. Todos los objetos son susceptibles de sufrir corrosión así que es importante estudiar estos fenómenos con el objetivo de conservar la pieza. En este sentido, las técnicas basadas en rayos-x³⁰ han ganado mucha popularidad en estas aplicaciones gracias, entre otros, a su carácter no destructivo. Por su parte, la difracción de rayos-x se ha aplicado sobre todo en el estudio y caracterización de objetos de arte de carácter cerámico. De este modo, se puede realizar una identificación tanto de los componentes principales de la cerámica como de los pigmentos utilizados en la decoración de la misma.

1.2.F. Espectroscopía de rayos-x inducido por partículas

La espectroscopía de rayos-x inducida por protones⁴ (PIXE) es una técnica analítica cuantitativa y no destructiva que depende de los rayos-x “característicos” emitidos cuando partículas de alta energía ionizan átomos de una muestra. Generalmente las partículas empleadas en PIXE son protones e iones de helio. PIXE es una de las tres técnicas que dependen de la espectrometría de los rayos-x emitidos durante la irradiación de una muestra. Las otras técnicas utilizan electrones (análisis por microsonda de electrones, EMPA y energía dispersiva de rayos-x, EDS) y fotones (fluorescencia de rayos-x, XRF).

PIXE tiene una historia muy larga si consideramos que los electrones son partículas cargadas que pueden provocar la emisión de rayos-x característicos de los elementos de un material. La técnica³¹ tuvo su origen en 1914 cuando Moseley, en uno de sus trabajos iniciales, medía la energía de los rayos-x característicos de los diferentes elementos de la tabla periódica. En 1950 Castaing y colaboradores demostraron que los rayos-x emitidos por una especie en un microscopio electrónico podría ser utilizado para análisis multielemental. De este modo, se mostró que un microscopio electrónico de barrido podía ser equipado con un espectrómetro de rayos-x. En 1970, Johansson demostró que la combinación de protones como fuente de excitación y un sistema de detección de rayos-x basado en un detector de Si (Li) constituía una herramienta muy poderosa en el análisis multielemental de componentes traza. El descubrimiento de este nuevo método analítico, conocido por el acrónimo PIXE, es atribuido a Sven Johansson. Desde su origen PIXE ganó gran popularidad gracias sobre todo a su gran sensibilidad, permitiendo el análisis de componentes trazas con concentraciones por debajo de 10 ppm, casi tres ordenes de magnitud mejor que las técnicas que emplean microsonda de electrones. Sin embargo, los efectos de matriz dificultan el análisis cuantitativo en PIXE. De forma general, las principales aplicaciones de la técnica vienen determinadas por sus múltiples ventajas, expresadas en términos de:³²

- *Carácter multielemental.* PIXE ofrece la posibilidad de analizar simultáneamente casi todos elementos de la tabla periódica, salvo los más ligeros.
- *Sensibilidad.* PIXE es una técnica muy sensible, apropiada para el análisis de componentes trazas. La sensibilidad depende tanto de las condiciones experimentales como de la composición química de los elementos mayoritarios. El límite de detección viene determinado por la relación señal-background del detector de Si (Li).
- *Exactitud.* El nivel de exactitud es suficiente para el estudio de objetos de arte y arqueología, los cuales no tienen un grado de homogeneidad mejor del 5-10%.
- *Carácter no destructivo.* Esta cualidad es de vital importancia en sus aplicaciones dentro del campo del patrimonio cultural.

Por el contrario, PIXE es una técnica estrictamente elemental (no ofrece información acerca del estado de oxidación de la especie analizada) y limitada exclusivamente a análisis superficial. Estas desventajas pueden condicionar en cierto modo las aplicaciones de la técnica.

El principio básico de la técnica PIXE se basa en la emisión de rayos-x característicos tras la interacción de un haz de partículas cargadas con el material. De esta forma, partículas cargadas (normalmente protones) procedentes de un acelerador entran en una cámara a vacío donde se encuentra la muestra a analizar. Los protones excitan los electrones más internos del átomo, expulsándolos y dejando una posición vacante. Ese hueco puede ser ocupado por un electrón procedente de una capa superior para volver a su configuración electrónica original. La diferencia de energía entre estos dos estados se llama rayos-x característicos y son distintos para cada elemento. Hay que tener en cuenta que la probabilidad de ionizar una capa atómica de un elemento depende de la profundidad del material. De esta forma, PIXE es una técnica más adecuada para el

análisis de capas de espesores muy finos, análisis superficial de materiales. La emisión de rayos-x y su detección están controladas por procesos de absorción fotoelectrónica del material y la eficiencia del espectrómetro. El espectro PIXE consiste en un fondo de energía junto con las líneas características de los átomos presentes en la muestra. A baja energía, esta señal de fondo impide el análisis preciso de los elementos presentes en la muestra, sobre todo de los componentes trazas. Cada elemento puede originar más de un pico de rayos x debido a las transiciones de las capas K, L y M, las cuales pueden estar a su vez divididas en K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , L_{γ} ... Así, se pueden esperar un gran número de picos en una muestra desconocida. Existe una gran probabilidad de que muchos de estos picos estén solapados o interferidos unos con otros, lo que puede complicar la interpretación de los resultados.

La necesidad de una técnica analítica rápida, no destructiva y multielemental que ofrezca información superficial del material ha llegado a ser un factor común en campos de aplicación tan diversos como la industria, el medioambiente, la geología, las ciencias forenses, la metalurgia y la arqueología.³² De esta forma, PIXE es capaz de realizar medidas directas de muestras arqueológicas tanto a vacío como a presión atmosférica.³³ PIXE es muy utilizado en la caracterización de aleaciones metálicas,³⁴ como por ejemplo en el caso de monedas antiguas.³⁵ Otra de las ventajas de la técnica es la posibilidad de análisis *in-situ* en museos, galerías de arte o laboratorios de conservación.

1.2.G. Espectrometría de masas de iones secundarios

La espectrometría de masas de iones secundarios (Secondary ions mass spectrometry, SIMS) es una técnica de análisis superficial con un amplio rango de aplicaciones en ciencia de materiales,³⁶ gracias a su excelente sensibilidad, resolución en profundidad subnanométrica y resolución lateral (1 μm -100 nm). SIMS es una técnica de caracterización utilizada principalmente en el campo de los semiconductores y la microelectrónica,³⁷ capaz de medir todos los elementos e

isótopos de la tabla periódica. De entre las múltiples ventajas de la espectrometría de masas de iones secundarios^{9, 38} cabe destacar:

- SIMS es capaz de detectar todos los elementos de la tabla periódica.
- Tiene resolución isotópica.
- SIMS proporciona información química a partir de moléculas, fragmentos y agregados.
- Excelente sensibilidad.
- Excelente resolución lateral y en profundidad.
- Es prácticamente una técnica no destructiva de análisis.
- Puede ser cuantitativa según la matriz.
- Proporciona espectros de masas, fáciles de interpretar.

Massey y Burhop publicaron el primer estudio superficial por desbastado en 1952, aunque en aquella época se desconocía el fundamento de la técnica.³⁹ De este modo, desde 1960 SIMS se ha convertido en una de las técnicas de superficies más importantes aplicadas al análisis de materiales inorgánicos.

El principio fundamental de SIMS (Figura 1.9A) ocurre cuando un haz de iones (normalmente argón, oxígeno o cesio) impacta sobre la superficie del material, transfiriendo así una cierta cantidad de energía a los átomos de la muestra por colisión directa o indirecta. El ión primario genera una intensa pero breve colisión en cascada, provocando el movimiento de los átomos desde la matriz hasta la superficie, donde forman parte de la señal de iones secundarios. La zona donde se produce la colisión en cascada se conoce como “región desordenada”. Según este proceso los iones primarios penetran en la superficie del sólido a diferentes profundidades (1-10 nm) y transfieren su energía cinética en función del material, de la energía y la masa del ión primario. La energía no absorbida se localiza en la superficie del sólido en forma de cascada de impactos, induciendo de esta forma el desbastado de partículas neutras o cargadas positiva o

negativamente. Los iones primarios que llegan a la superficie de la muestra provocan modificaciones físicas y (algunas veces, dependiendo de la especie) químicas sobre la misma. Estos cambios debido a la interacción de los iones primarios son de vital importancia en SIMS para determinar la probabilidad de ionización. Al ser el “*sputtering*” un fenómeno esencialmente superficial, cualquier especie que llegue a la superficie procedente del vacío residual es susceptible de ser desbastado, comprometiendo de este modo al límite de detección del análisis. El potencial analítico de esta técnica reside en la intensidad de los iones secundarios que pueden ser observados a tiempo real, aunque los datos también pueden ser guardados para un posterior procesamiento de los mismos. SIMS es esencialmente una mezcla de *sputtering* y espectrometría de masas, aplicada casi siempre a superficies sólidas. Los iones secundarios son dirigidos a través de un campo eléctrico hacia un analizador de masas donde se separarán según su relación masa/carga. Una vez separados, los iones secundarios se cuentan mediante un multiplicador de electrones, un detector microcanal o una copa de Faraday. Es importante resaltar que el espectro de masas SIMS sólo ofrece información cualitativa de tal modo que, la intensidad del pico no es una medida directa de la concentración de la especie en la muestra. Sin embargo, las intensidades de los diferentes isótopos de un elemento sí refleja la abundancia relativa de esos isótopos en la muestra. A continuación se verá la información SIMS que puede ser extraída de la superficie del material:

a) *Espectro de masas*. Es el modo más común para inspeccionar un cierto volumen del material.

b) *Perfil de profundidad*. El perfil de profundidad tiene como objetivo monitorizar la distribución de los distintos componentes del material en profundidad. El haz de iones escanea una región del material a flujo constante que da como resultado la formación de un cráter.

c) *Imágenes SIMS*. En modo imagen el haz de iones escanea una región típicamente cuadrada del material para trazar un mapa de los iones secundarios generados. En SIMS existen dos modos de imagen en según si el analizador de masas es un cuadrupolo o un tiempo de vuelo. En sistemas basados en un analizador de cuadrupolo el mapeo de las especies de interés es secuencial, mientras que un analizador de tiempo de vuelo se registra simultáneamente el espectro de masas completo.

d) *Mapa 3D SIMS*. La combinación del modo imagen con el perfil de profundidad origina un mapa químico en 3D

En la Figura 1.9B se representan las principales aplicaciones en SIMS, a partir del tipo de información extraído de la superficie de la muestra.

Un espectrómetro de masas de iones secundarios consta fundamentalmente de una fuente de iones primarios, una cámara de muestra, un analizador de masas de los iones secundarios generados y un detector. Los iones primarios generados en la fuente se enfocan sobre la superficie de la muestra mediante una lente de condensación. Además, se suelen utilizar placas deflectoras de carga para enfocar el haz en un punto concreto o bien para realizar barridos en la muestra. La densidad de corriente y el tipo de ion primario afectan críticamente al análisis SIMS. Las corrientes de los iones primarios usados normalmente en SIMS tienen entre 10 nA y 15 nA y una energía de 1-20 keV, aunque depende del material y la aplicación, de tal modo que altas densidades de corriente son empleadas para la realización de rápidos perfiles de profundidad o análisis de alta sensibilidad, mientras que si el material es de pequeño espesor se utiliza baja densidad de corriente. Las fuentes de iones primarios más comunes en SIMS suelen ser cañones de argón, galio o metales alcalinos. El bombardeo con iones de gas noble (el uso de Ar^+ es muy popular en SIMS estático, donde el aumento en la señal de los iones secundarios no es necesario) da lugar a una escasa ionización en

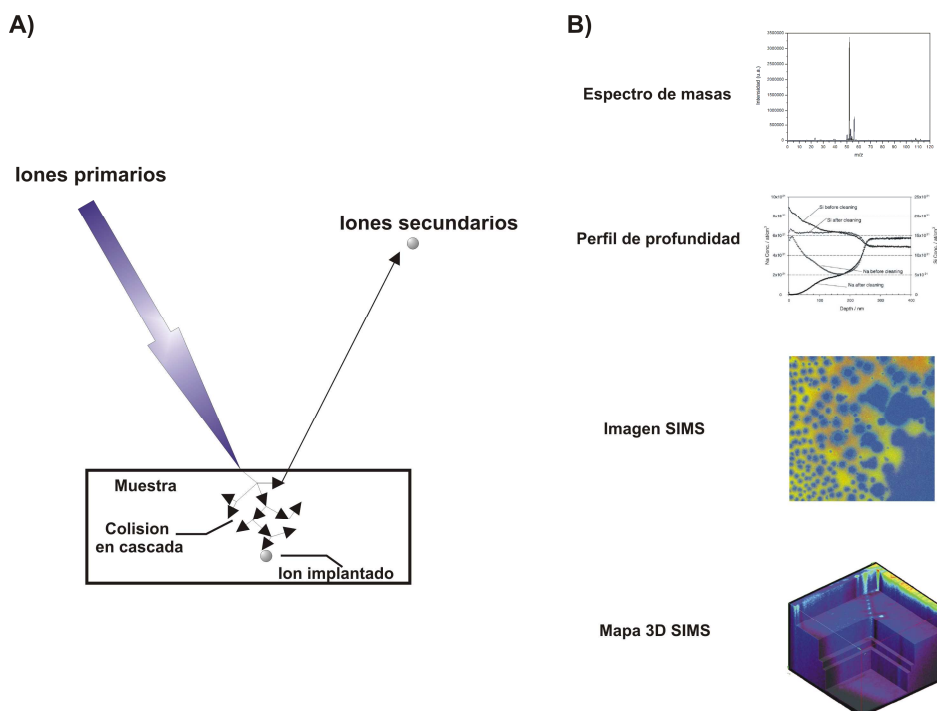


Figura 1.9. Diagrama general de A) mecanismo de formación de los iones secundarios tras la acción del haz primario sobre la superficie de la muestra y B) principales aplicaciones en SIMS a partir de la información extraída de la superficie de la muestra.

los átomos desbastados con lo que se suelen emplear fuentes de O_2^+ y Cs^+ que suelen aumentar la producción de aniones y cationes, respectivamente. Las fuentes de iones de N_2^+ también favorecen la formación de iones secundarios pero no tan eficazmente como O_2^+ , aunque resulta muy útil en el análisis de capas de oxidación de metales. La resolución lateral obtenida en SIMS va a depender tanto de la aplicación como del modo de operación, mientras que la resolución en profundidad vendrá determinada por la energía de los iones primarios, el ángulo de incidencia del haz de iones, de la masa de los iones y obviamente, del material.

Un equipo SIMS se puede clasificar en función del tipo de analizador de masas. Los más comunes suelen ser el sector magnético, el cuadrupolo y el tiempo de vuelo. Los instrumentos de sector magnético son muy populares gracias sobre todo a su buena resolución de masas y su alta transmisión de iones secundarios. Por otro lado, los sistemas SIMS con analizador de masas de cuadrupolo tienen la ventaja de poseer bajos campos de extracción que permiten su aplicación en la realización de perfiles de profundidad de alta resolución. Además, los sistemas de cuadrupolo son más baratos y menos complejos que otros instrumentos. En los sistemas de tiempo de vuelo TOF-SIMS (time-of-flight SIMS) el haz primario es pulsado y los iones secundarios generados son detectados rápidamente en una secuencia de masas. De tal modo, que cada ion que pasa a través del espectrómetro de masas es detectado. En cuanto a los detectores, los más empleados suelen ser los multiplicadores de iones, la copa de Faraday y los detectores microcanal.

En SIMS existen dos modos distintos de operación en función de la energía depositada sobre la superficie de la muestra: SIMS estático (SSIMS, static SIMS) y SIMS dinámico (DSIMS, dynamic SIMS).

a) SIMS estático. Se usa para determinar la distribución lateral de elementos específicos en la capa más externa del material. El haz de iones primarios utiliza una fuente de Ar^+ , de energía relativamente baja ($\leq 10^{13}$ iones primarios/ cm^2), para conseguir una baja tasa de desbastado. SIMS estático proporciona un espectro de masas completo de la zona analizada, aunque SSIMS también ofrece información de tipo molecular.

b) SIMS dinámico. SIMS dinámico utiliza un haz de iones primarios de mayor energía que los empleados en SIMS estático. Este modo de operación se usa en la obtención de perfiles de profundidad, es decir una representación de los iones secundarios generados en el material en función del tiempo de desbastado.

Un tercer modo de operación en SIMS es el modo imagen o *imaging SIMS*, el cual se describe a continuación.

c) *Imaging SIMS*. Las imágenes de distribución elemental superficial han resultado muy útiles en medidas de difusión, estudios de reactividad y corrosión, identificación de contaminantes... gracias sobre todo a su gran sensibilidad. Las imágenes se construyen mediante el bombardeo del haz primario sobre una determinada región del material. Así, barriendo la superficie se obtiene simultáneamente información química y espacial del material.

SIMS ha sido evaluada a lo largo de los años como un método de análisis alternativo al resto de técnicas analíticas convencionales comúnmente aplicadas en el campo del arte y la arqueología.^{40, 41} La técnica ha sido aplicada a una gran variedad de problemas analíticos en este campo de investigación incluyendo tecnología y autenticación, origen y procedencia, procesos de degradación y conservación. Así, en la bibliografía se pueden encontrar multitud de trabajos de investigación de SIMS aplicados a vidrios,^{42, 43} metales,⁴⁴ pigmentos,⁴⁵ etc.

Otra técnica que se utiliza en la actualidad para el análisis de muestras del Patrimonio Cultural es la espectrometría de plasmas inducido por láser (LIBS). El fundamento de esta técnica así como sus principales aplicaciones en el campo de la arqueología se estudiarán con mayor profundidad en el siguiente capítulo.

1.3. Referencias

1. E. Ciliberto and G. Spoto (Eds.), *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Wiley Interscience, New York, 2000.
2. G. Bitossi, R. Giorgi, M. Mauro, B. Salvadori and L. Dei, *Spectroscopic techniques in cultural heritage conservation: A survey*, Appl. Spectrosc. Rev. 40 (2005) 187.
3. L.D. Hanke, *Handbook of Analytical methods for materials*, Materials evaluation and engineering, Inc., 2001.
4. C.R. Brundle, C.A. Evans and S. Wilson (Eds.), *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces and thin films*, Butterworth-Heinemann, Inc., USA, 1992.
5. Bradley L. Thiel, *Imaging and Microanalysis in Environmental Scanning Electron Microscopy*, Mikrochim. Acta, 155 (2006) 39.
6. D.C. Creagh and V. Otieno-Alego, *The use of radiation for the study of material of cultural heritage significance*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 213 (2004) 670.
7. A. Giunilia-Mair, *On surface analysis and archaeometallurgy*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 239 (2005) 35.
8. I. De Ryck, A. Adriaens, E. Pantos and F. Adams, *A comparison of microbeam techniques for the analysis of corroded ancient bronze objects*, The Analyst 128 (2003) 1104.
9. M. Schreiner, M. Melcher and K. Uhler, *Scanning electron microscopy and energy dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage*, Anal. Bioanal. Chem. 387 (2007) 737.
10. F.A. Settle, *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1997.
11. N. Salvadó, S. Butí, M.J. Tobin, E. Pantos, A.J.N.W. Prag, and T. Pradell, *Advantages of the Use of SR-FT-IR Microspectroscopy: Applications to Cultural Heritage*, Anal. Chem. 77 (2005) 3444.

12. G.A. Mazzocchin, F. Agnoli and I. Colpo, *Investigation of roman age pigments found on pottery fragments*, Anal. Chim. Acta 478 (2003) 147.
13. P. Vandenabeele, *Raman spectroscopy in art and archaeology*, J. Raman Spectrosc. 35 (2004) 607.
14. G.D. Smith and R.J.H. Clark, *Raman microscopy in archaeological science*, J. Archaeological Sci. 31 (2004) 1137.
15. P. Vandenabeele, J. Tate and L. Moens, *Non-destructive analysis of museum objects by fibre-optic Raman spectroscopy*, Anal. Bioanal. Chem. 387 (2007) 813.
16. H.G.M. Edwards, A.S. Wilson, N.F.N. Hassan, A. Davidson and A. Burnett, *Raman spectroscopic analysis of human remains from a seventh century cist burial on Anglesey, UK*, Anal. Bioanal. Chem. 387 (2007) 821.
17. M. Bouchard and D.C. Smith, *Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass*, Spectrochim. Acta Part A 59 (2003) 2247.
18. R.J.H. Clark, *Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface*, C.R. Chimie 5 (2002) 7.
19. I.M. Bell, R.J.H. Clark and P.J. Gibas, *Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (Pre- ~1850 AD)*, Spectrochim. Acta Part A 53 (1997) 2159.
20. R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto and H.M. Widmer; *Analytical Chemistry*, Ed. Wiley-VCH, 1998.
21. K.H.A. Janssens, F.C.V. Adams and A. Rindby; *Microscopic X-ray Fluorescence Analysis*, Ed. Wiley, 2000.
22. M. Mantler and M. Schreiner, *X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology*, X-Ray Spectrom. 29 (2000) 3.
23. N. Civici, O. Demko and R.J.H. Clark, *Identification of pigments used on late 17th century Albanian icons by total reflection X-ray fluorescence and Raman microscopy*, J. of Cultural Heritage 6 (2005) 157.
24. M. Wadsak, I. Constantinides, G. Vittiglio, A. Adriaens, K. Janssens, M. Schreiner, F.C. Adams, P. Brunella and M. Wuttman, *Multianalytical study of*

- patina formed on archaeological metal objects from Bliesbruck-Reinheim*, *Microchim. Acta* 133 (2000) 159.
25. M. Manso and M.L. Carvalho, *Elemental identification of document paper by X-ray fluorescence spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 164.
26. P.L. Leung and H. Luo, *A study of provenance and dating of ancient Chinese porcelain by X-ray fluorescence spectrometry*, *X-Ray Spectrom.* 29 (2000) 34.
27. Ch. Zarkadas, A.G. Karydas, *A portable semi-micro-X-ray fluorescence spectrometer for archaeometrical studies*, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1611.
28. P. Moiola and C. Secaron, *Analysis of art objects using a portable x-ray fluorescence spectrometer*, *X-Ray Spectrom.* 29 (2000) 48.
29. D.N. Papadopoulou, G.A. Zachariadis, A.N. Anthemidis, N.C. Tsirliganis and J.A. Stratis, *Comparison of a portable micro-X-ray fluorescence spectrometry with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the ancient ceramics analysis*, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 1877.
30. M. Schreiner, B. Frühmann, D. Jembrih-Simbürger and R. Linke, *X-rays in art and archaeology: An overview*, *Powder Diffr.* 19 (2004) 3.
31. S.A.E. Johansson, J.L. Campbell and K.G. Malmqvist; *Particle-induced x-ray emission spectrometry (PIXE)*; Volume 133 en *"Chemical analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications"*, J. D. Winefordner series editor, 1995.
32. I.M. Govil; *Proton induced x-ray emission- A tool for non-destructive trace element analysis*, *Current science* 80 (2001) 1542.
33. A. Von Bohlen, S. Röhrs and J. Salomon, *Spatially resolved element analysis of historical violin varnishes by use of μ PIXE*, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 781.
34. Z. Smit, P. Pelicon, J. Simcic and J. Istenic, *Metal analysis with PIXE: The case of Roman military equipment*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 239 (2005) 27.

35. A. Denker, J. Opitz-Coutureau, M. Griesser, R. Denk and H. Winter, *Non-destructive analysis of coins using high-energy PIXE*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 226 (2004) 163.
36. D.S. McPhail, *Applications of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) in materials science*, J Mater Sci. 41 (2006) 873.
37. P.K. Chu, *SIMS and microelectronics*, Mater. Chem. Phys. 38 (1994) 203.
38. C.M. Barshick, D.C. Duckworth and D.H. Smith; *Inorganic mass spectrometry: fundamentals and applications*, Marcel Dekker, New York, 2000.
39. H.S.W. Massey and E.S.H. Burhop, *Electronic and ionic impact phenomena*, Oxford University Press, London (1952).
40. G. Spoto, *Secondary ion mass spectrometry in art and archaeology*, Thermochim. Acta 365 (2000) 157.
41. D.S. McPhail, *Some applications of SIMS in conservation science, archaeometry and cosmochemistry*, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 7107.
42. S. Fearn, D.S. McPhail and V. Oakley, *Room temperature corrosion of museum glass: an investigation using low-energy SIMS*, Appl. Surf. Sci. 231–232 (2004) 510.
43. M. Dowsett and A. Adriaens, *The role of SIMS in cultural heritage studies*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 226 (2004) 38.
44. K. Hallet, D. Thickett, D.S. McPhail and R.J. Chater, *Application of SIMS to silver tarnish at the British Museum*, Appl. Surf. Sci. 203–204 (2003) 789.
45. A. Adriaens and M.G. Dowsett, *Applications of SIMS to cultural heritage studies*, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 7096.

Capítulo 2

La espectrometría de plasmas inducidos por láser (LIBS)

2.1. Introducción

La espectrometría de plasmas inducidos por láser (LIBS) es una técnica capaz de proporcionar información espectral de cualquier especie química y en cualquier entorno real. Las múltiples ventajas de la técnica, que serán discutidas posteriormente, han permitido la caracterización química de cualquier tipo de muestra: metales, rocas, polímeros, polvo, líquido, vidrios, arena, madera,... ya sea a temperatura ambiente o a vacío. Debido a la gran versatilidad de la espectrometría de plasmas inducidos por láser, esta técnica ha sido empleada en un gran número de aplicaciones.

LIBS es un método de espectroscopía de emisión atómica que utiliza el plasma generado por un láser como fuente de vaporización, atomización y excitación.¹ Así, al irradiar la muestra con un pulso láser de alta energía, se favorece la formación de un plasma de elevada temperatura y densidad electrónica.

La ablación láser se basa en el análisis directo de la luz procedente del plasma formado. Esta tecnología de análisis ha sido descrito en la bibliografía mediante un gran número de acrónimos, entre los que destacan: LIBS (laser-

induced breakdown spectrometry) o espectrometría de ruptura dieléctrica inducidos por láser, LIPS (laser-induced plasma spectrometry) o espectrometría de plasma inducido por láser, LIESA (laser-induced emission spectral analysis) o análisis espectral de la emisión inducida por láser y LA-AES (laser ablation-atomic emission spectrometry) o ablación láser-espectrometría de emisión atómica.

Aunque la espectrometría de plasmas inducidos por láser tiene más de 40 años de existencia, antes de 1980, el interés del método se centraba en el fundamento físico de formación del plasma motivado principalmente por dos factores: el alto coste y la baja estabilidad pulso a pulso de los láseres. Desde entonces las capacidades analíticas de la técnica han llegado a ser mucho más evidentes. Actualmente, los continuos desarrollos tecnológicos (láser, espectrógrafos y detectores), junto con la necesidad de realizar medidas analíticas no factibles con otras técnicas analíticas convencionales, han propiciado un renovado interés por el método.

Como se ha comentado anteriormente, LIBS es un método de emisión atómica (AES). El propósito de la emisión atómica (AES) consiste en determinar la composición elemental de una muestra (sólida, líquida o gas) a partir de una serie de etapas fundamentales:

- 1) Atomización/vaporización de la muestra para producir átomos libres.
- 2) Excitación de los átomos.
- 3) Detección de la luz emitida.

El reconocimiento de la luz emitida permite identificar simultáneamente los elementos presentes en un material a partir de la huella espectral de cada especie. Cabe resaltar que en comparación con otras técnicas convencionales, LIBS no requiere una etapa de preparación de muestra puesto que las etapas de vaporización, atomización y excitación ocurren en una única etapa. Esto conlleva a una reducción del tiempo de análisis. Además, debido a la alta densidad de

energía requerida para formar el plasma, del orden de 10 GW/cm², todos los materiales pueden ser vaporizados. Esta capacidad convierte a LIBS en un método universal de análisis elemental. Además de estas ventajas, LIBS posee otras propiedades que la convierten en una herramienta ideal para el análisis elemental de cualquier tipo de material:

- Sencillez.
- Posibilidad de análisis a tiempo real.
- No necesita preparación de muestra.
- Análisis *in-situ* en cualquier entorno real.
- Capacidad de analizar cualquier tipo de material sólido, líquido o gas.
- Fácil de automatizar.
- Alto grado de sensibilidad.

Sin embargo, la capacidad de LIBS de realizar análisis sin una etapa previa de preparación de la muestra puede limitar la exactitud de los resultados. Así, la heterogeneidad de la muestra, las fluctuaciones pulso a pulso del láser, los efectos de matriz y la geometría de la muestra, son factores limitantes que pueden afectar a las características del plasma y consecuentemente a la cantidad de masa ablacionada. De tal forma, la precisión, la exactitud y el límite de detección del análisis LIBS probablemente serán más dependientes de las propiedades de la muestra que en cualquier otra técnica analítica convencional.

Por otro lado, el plasma generado mediante ablación láser puede ser utilizado como medio de transporte a otras técnicas analíticas (tales como llama, horno de grafito, plasmas de acoplamiento inductivo o espectrometría de masas) donde las partículas separadas de la muestra serán posteriormente atomizadas e ionizadas.

2.2. Mecanismo de formación del plasma

La ruptura dieléctrica inducida por láser se puede definir como la generación, tras la acción de un pulso láser, de un gas parcialmente ionizado conocido como *plasma*.¹⁻² La formación del plasma implica la deposición sobre la superficie de la muestra de una cierta densidad de energía (también conocido como Irradiancia, W cm^{-2} o Fluencia, J cm^{-2}) que supere un valor umbral. Existen tres tipos de umbral:

- **Umbral de daño.** Se define como la irradiancia necesaria para provocar una modificación apreciable sobre la superficie del material.
- **Umbral de ablación.** Se define como la irradiancia mínima a la que ocurre la evaporización del material.
- **Umbral de plasma.** Se define como la irradiancia mínima para producir la vaporización e ionización acompañada de emisión óptica. Generalmente, su valor es superior al umbral de ablación.

Conviene resaltar que estos valores umbrales dependen tanto de las propiedades físico-químicas del material como de las características físicas del láser (fluctuaciones pulso a pulso, longitud de onda, anchura de pulso, distancia focal, energía,...), influyendo además en el mecanismo de formación del plasma.

El mecanismo de formación del plasma (Figura 2.1) implica, en una primera etapa, la absorción de la radiación por parte del material, lo que se conoce como *interacción láser-materia*.³⁻⁴ Así, el haz láser se hace incidir sobre la superficie de la muestra para provocar un aumento en la temperatura del sólido (es decir, trabajar a alta Irradiancia usando láseres pulsados y focalizando el haz). Parte de esta radiación incidente se emplea en calentar y superar los calores latentes de fusión y vaporización del sólido, mientras que otra parte de la radiación es reflejada por la superficie, o bien se pierde por conducción térmica.

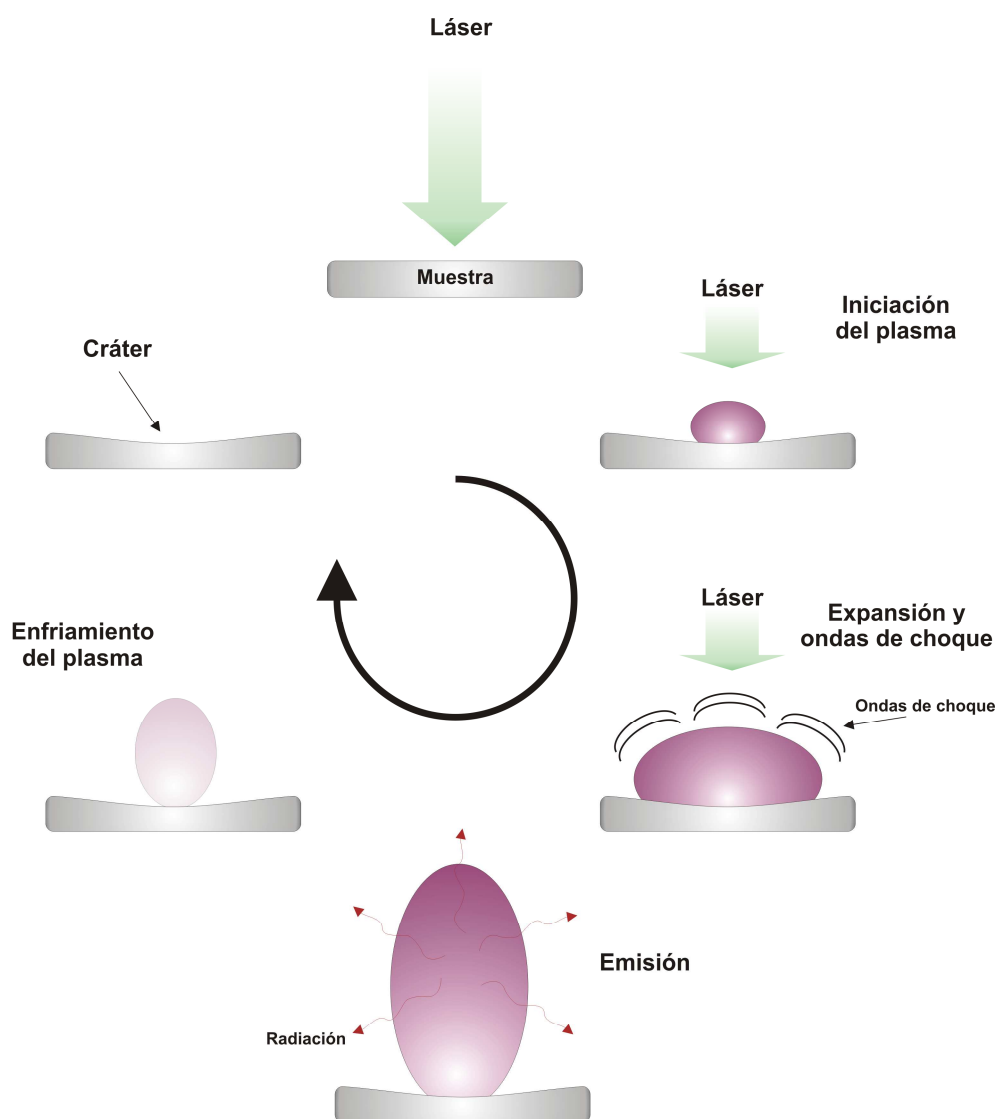


Figura 2.1. Mecanismo de formación y extinción del plasma formado tras la acción de un pulso láser sobre la superficie de un material.

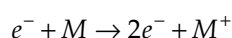
Cuándo la temperatura que alcanza el material es suficientemente elevada, se produce la eyección de partículas desde la superficie del material. Esto ocurre porque el calor no puede ser conducido eficientemente por el interior y antes de vaporizar la superficie del material, las capas interiores del material alcanzan sus temperaturas y presiones críticas y favorece la explosión de la superficie. Además, la vaporización, ebullición o sublimación del material origina la formación de un vapor entre el sólido y la radiación láser incidente. A la eyección del material le acompaña un sonido característico producido por la onda de choque con el gas que rodea al plasma. El proceso de interacción láser-materia se puede dividir esquemáticamente en dos regímenes:

- A irradiancias moderadas (por debajo de $\sim 10^6 \text{ W cm}^{-2}$), este vapor formado es poco denso y esencialmente transparente.
- A irradiancias elevadas, el vapor tiende a absorber fuertemente la radiación láser para producir la ruptura dieléctrica del vapor y formar el plasma.

La interacción del haz con el material desprendido de la superficie (átomos, iones y electrones) origina una fuerte termalización e ionización del vapor. Así, la ruptura del vapor da lugar a la generación de un plasma de elevada temperatura y densidad electrónica. La transferencia de energía que ocurre entre el pulso láser y el material desprendido ocurre a través de un proceso conocido como *bremsstrahlung inverso* (del alemán “*bremsen*” frenado y “*strahlung*” radiación).⁴⁻⁸ Este término se usó para identificar la emisión de luz por parte de los electrones que se ven frenados por la presencia de campos electromagnéticos, siendo la aceleración obviamente el proceso inverso. Este proceso implica la absorción de fotones por los electrones libres, los cuales ganan energía del haz láser durante las colisiones con átomos neutros e ionizados, promoviendo así la ionización y excitación del vapor a través de la colisión de los electrones con especies neutras.

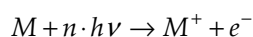
Para que ocurra este proceso y sea lo suficientemente intenso, debe existir una elevada concentración de electrones. Existen dos mecanismos que explican la generación y el crecimiento de los electrones durante el proceso de formación del plasma.

a) Crecimiento en cascada. El primer mecanismo que explica la formación y el crecimiento de electrones es la ruptura en cascada, es decir el aumento exponencial del número de electrones en función del tiempo. En este caso, los electrones absorben la radiación láser incidente. Si los electrones adquieren suficiente energía, pueden originar la ionización del sólido o gas a través de la siguiente ecuación:



Para que ocurra este mecanismo es necesario que exista un electrón inicial en el volumen focal y además, que los electrones adquieran una energía superior a la energía de ionización del gas.

b) Ionización multifotónica. La ionización multifotónica implica la absorción simultánea por un átomo o una molécula de un número suficiente de fotones para producir su ionización. La ionización multifotónica se describe por la reacción:



Este proceso tendrá lugar si la energía total de los n fotones es mayor al potencial de ionización del átomo.

Los plasmas generados tras la acción de un pulso láser sobre la superficie de un material son de gran interés, como método de transmisión de energía y presión hacia la muestra. La naturaleza del plasma y el efecto que resulta sobre la

superficie son función de las condiciones ambientales, la irradiancia y la longitud de onda.¹ El plasma se expande en todas direcciones como resultado de su aumento de densidad, presión y temperatura con respecto a la atmósfera que le rodea.⁹ La transferencia de radiación, la presión superficial, la velocidad del plasma y la temperatura son parámetros fuertemente influenciados por la naturaleza del plasma.

La velocidad inicial durante el proceso de expansión es del orden de 10^5 m/s. La velocidad de expansión será proporcional a la irradiancia del pulso y además dependerá de la energía cinética de las partículas. La relación entre la velocidad de expansión radial (que depende de la cantidad de material ablacionado y la presión de la atmósfera circundante) y la velocidad de expansión axial en el eje de propagación del plasma (que depende además del ritmo de absorción de energía óptica del frente de onda) determinará la forma geométrica del plasma.

Así, el plasma evoluciona a través de diversos estados estacionarios, desde que se forma hasta que se extingue (estas etapas se encuentran bien descritas para varios regímenes de irradiancia). Existen tres modelos¹⁻² que explican los procesos de propagación y expansión del plasma:

- **Onda de combustión generada por láser**, LSC (laser supported combustion wave).
- **Onda de detonación generada por láser**, LSD (laser supported detonation wave).
- **Onda de radiación generada por láser**, LSR (laser supported radiation wave).

Estos modelos dependen de las características de la muestra (coeficiente de absorción, presión de vapor, reflectividad,...), las condiciones termodinámicas de la atmósfera circundante y de las características del láser (energía, longitud de

onda y ancho de pulso). Los modelos LSC y LSD son los que mejor concuerdan con los resultados experimentales obtenidos en los experimentos LIBS en régimen de baja irradiancia, donde la temperatura y la densidad electrónica del plasma son relativamente bajas. En la Figura 2.2 se observa el mecanismo de expansión del plasma a presión atmosférica.

El plasma inicial se encuentra débilmente ionizado y es por tanto transparente a la radiación láser. A medida que aumenta la densidad electrónica, el plasma se vuelve opaco a la radiación incidente, la cual no puede alcanzar la muestra. Este fenómeno se conoce como *plasma shielding*^{2, 10} (efecto de apantallamiento) y aunque a priori pueda resultar un efecto negativo, tiene la ventaja de generar plasmas muy energéticos. Así, el calentamiento de la muestra ocurre a través de procesos de conducción térmica desde el plasma.

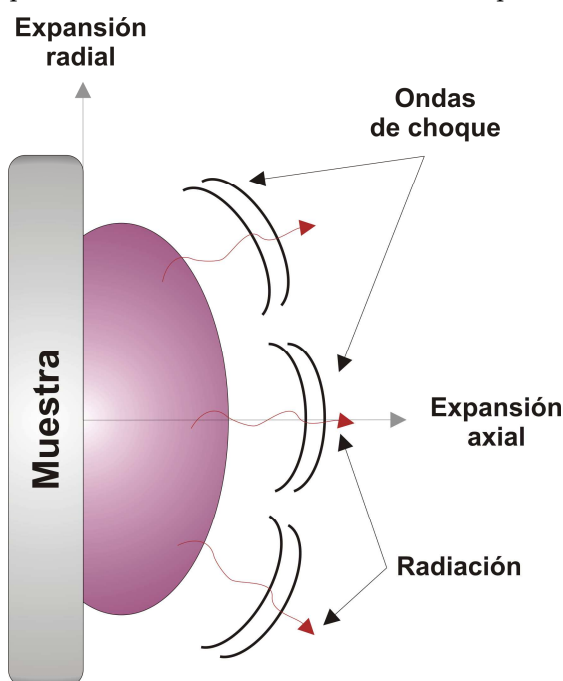


Figura 2.2. Principales características en el proceso de expansión de un plasma a presión atmosférica.

La radiación láser sigue aportando energía al plasma (preferentemente en la región del plasma más alejado de la superficie de la muestra) induciendo la expansión del plasma en la dirección del pulso láser.

En cuanto a la morfología del plasma,¹¹ ésta se refiere a la caracterización espacial del plasma formado tras la acción de un pulso láser. La información obtenida puede estar en cualquiera de las tres dimensiones del espacio y es normalmente dependiente del tiempo. Además, los datos espaciales se pueden relacionar con alguna de las propiedades del plasma, como la densidad, la temperatura y la distribución composicional. La información espectral resulta de gran interés, ya que indica la presencia de especies atómicas en distintas posiciones del plasma y permite realizar cálculos de distribución de presión y temperatura. La información morfológica se relaciona directamente con la dinámica del plasma.

Los plasmas formados se caracterizan por una alta temperatura ($> 15000\text{K}$) y densidad electrónica ($> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) de modo que la extinción de los mismos ocurre bastante tiempo (decenas de microsegundos) después de finalizar el pulso láser. Durante el proceso de enfriamiento y extinción del plasma se produce una recombinación de electrón-ión y una relajación hasta el estado fundamental de los átomos excitados.¹² Como consecuencia de esto se produce la emisión de radiación a longitudes de onda discretas para cada especie. Además, el *espectro* resultante evoluciona rápidamente en función del tiempo, puesto que el plasma formado se debe a la acción de una fuente pulsada. Así, a tiempos cortos la luz del plasma está dominada por un continuo de *luz blanca* provocada por el *bremsstrahlung* y la recombinación de radiación en el plasma. A este tiempo, el ensanchamiento de la línea espectral está fuertemente dominado por el efecto Stark debido a la alta densidad inicial de iones y electrones libres. La densidad electrónica es función del tiempo, de forma que al evolucionar el plasma la densidad electrónica también disminuye. Si la luz del plasma se integra durante todo el tiempo que dura la emisión del plasma, esta luz continua puede interferir en la detección de los componentes minoritarios del plasma. Por esta razón, las medidas LIBS se suelen

realizar utilizando un sistema de detección a tiempo resuelto. En la Figura 2.3 se recogen las etapas más importantes en el uso de LIBS como herramienta de análisis.

2.3. Parámetros que afectan a la formación del plasma

La interacción láser-materia es un fenómeno complicado que depende tanto de las características del láser como de las propiedades físico-químicas de la muestra. Entre los factores que afectan el proceso de ablación se incluyen las propiedades del pulso láser tales como longitud de onda, anchura de pulso, fluctuaciones temporales y espaciales del pulso láser, frecuencia de repetición e irradiancia. Las propiedades mecánica, física y química de la muestra (reflectividad, conductividad térmica, temperatura de ebullición, calor latente de fusión/vaporización, calor específico y morfología superficial) también modifican el comportamiento del proceso de ablación. A continuación se describen algunos de estos parámetros:

a) Morfología de la muestra. Tal y como se ha mencionado anteriormente, una de las ventajas de LIBS reside en la posibilidad de analizar muestras sin necesidad de preparación de las mismas. Sin embargo, esto puede resultar un problema cuando la muestra no es homogénea. Existen varios tipos de heterogeneidad: cuando el material no es uniforme o por el contrario la composición superficial no es representativa.

b) Geometría de la muestra. LIBS se basa en la generación de un plasma cuando un haz láser de elevada potencia se hace incidir sobre la superficie de la muestra. Cambios en la distancia lente-muestra pueden provocar cambios en la cantidad de masa ablacionada así como en la temperatura y densidad electrónica, afectando de este modo al fenómeno de emisión.

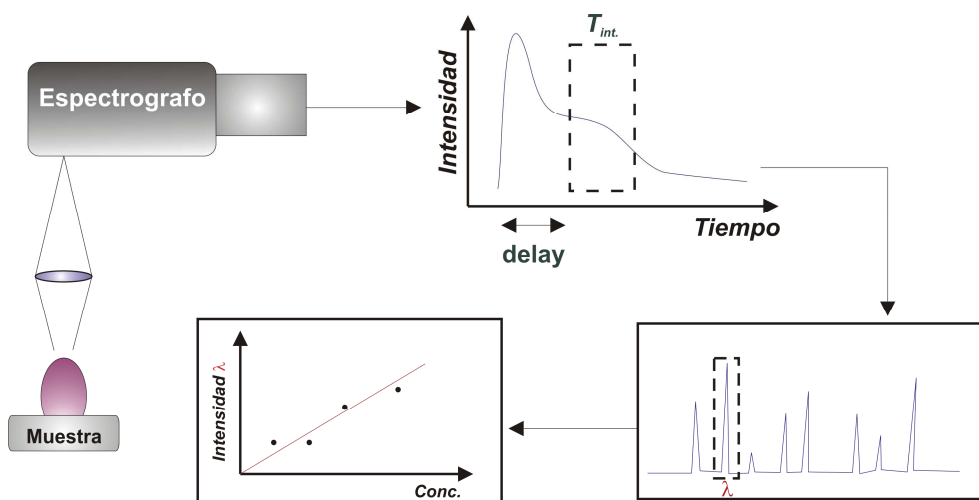


Figura 2.3. Fundamentos de la ablación láser para la adquisición de la señal procedente del plasma formado en el material y la realización de un análisis cuantitativo.

c) *Efectos de matriz.* Al igual que otras técnicas analíticas, LIBS también presenta efectos de matriz.¹³ Así, las propiedades físicas y químicas de la muestra pueden afectar a la señal emitida por los elementos que forman la matriz del material. Las propiedades físicas (calor latente de vaporización, conductividad térmica,...) de la muestra afectan a las etapas de ablación en LIBS, modificando de esta forma la cantidad de masa ablacionada de un elemento de una matriz a otra. Por otro lado, los efectos químicos ocurren cuando la presencia de un elemento afecta a las propiedades de emisión de otro elemento.

2.4. Instrumentación LIBS

Los principales componentes de un instrumento LIBS (Figura 2.4) son el láser, el sistema óptico de guiado y enfoque del haz, el sistema óptico para colectar la luz del plasma, un sistema de selección espectral, el detector y el sistema de almacenamiento y procesamiento de datos. Es importante resaltar que la configuración final del instrumento LIBS dependerá, entre otros factores, del tipo de aplicación. Otros factores a tener en cuenta son:

- Número de elementos a monitorizar.
- Características de la muestra: estado, tamaño, forma, heterogeneidad,...
- El tipo de análisis.

A continuación se discutirán brevemente los distintos componentes que conforman un instrumento LIBS.

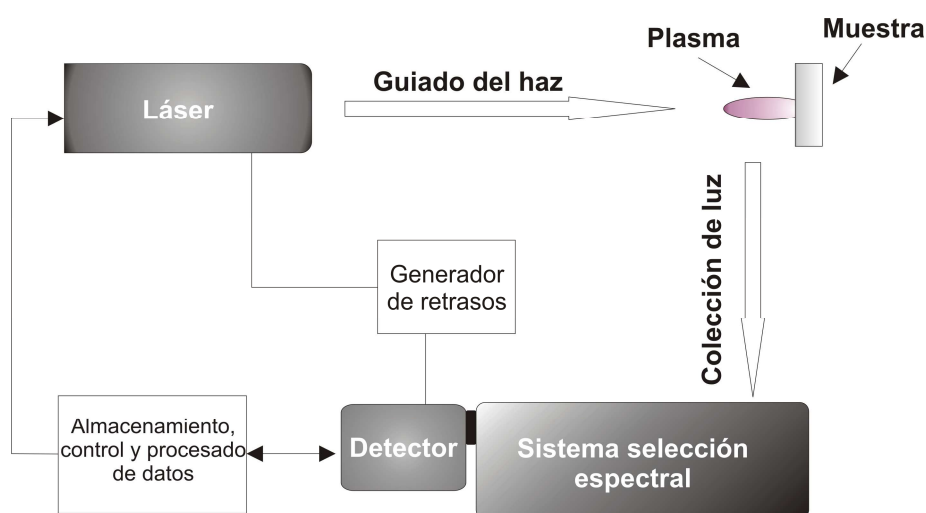


Figura 2.4. Esquema básico de un instrumento LIBS.

2.4.A. Láser

El láser es una fuente de radiación monocromática utilizada en la técnica LIBS como método de vaporización, excitación y atomización de la muestra. La energía por pulso, la frecuencia de repetición, la calidad del haz, el tamaño, el peso, el suministro eléctrico y el sistema de refrigeración del láser son algunos de los factores más importantes a tener en cuenta para que un láser pueda ser utilizado en LIBS. En función del medio activo del láser, la emisión podrá ser continua o pulsada. El láser debe poseer una energía suficiente para generar plasmas sobre la superficie de la muestra, requisito que cumplen los láseres pulsados. Actualmente, el sistema más utilizado es el láser de Nd:YAG actuado por modulador electro-óptico o Q-switched. Además este tipo de láser es muy utilizado en la tecnología LIBS portátil. Otros láseres utilizados en LIBS son el láser de rubí, el láser de CO₂, el láser de excímero y el de colorante. Estos láseres, en comparación con el láser de Nd:YAG, requieren un mayor mantenimiento y un material óptico especial.

En la actualidad, existen láseres de femtosegundo cada vez más utilizados en experimentos LIBS. Al contrario de lo que ocurre con los láseres de nanosegundos, el uso de láseres de femtosegundo disminuye el efecto térmico sobre la superficie irradiada, mejora la forma del cráter y evita el plasma shielding. Por otro lado, su mayor coste y mantenimiento respecto a los láseres de nanosegundo son sus principales inconvenientes.

2.4.B. Guiado del haz láser

Los componentes ópticos comúnmente utilizados en el guiado del haz desde la fuente de radiación láser hasta la muestra son espejos, lentes y prismas. El guiado del haz también se puede realizar mediante el uso de una fibra óptica, sobre todo en aquellas configuraciones experimentales que requieren una mayor estabilidad mecánica. Las principales desventajas del uso de la fibra óptica como sistema de guiado son su fragilidad y la pérdida de calidad del haz cuando éste emerge de la fibra.

La geometría del análisis depende en cada caso particular de la muestra y la aplicación en cuestión.

El enfoque es la última etapa en el guiado del haz láser desde la fuente de radiación hasta la superficie de la muestra. Esto se suele realizar con lentes o espejos. La irradiancia se define como la potencia del pulso láser por unidad de superficie (la sección transversal del haz sobre la superficie de la muestra).

2.4.C. Colección de la luz

Al igual que ocurre en la etapa de guiado del haz, espejos, lentes y fibra óptica son los componentes más usados en la colección de la luz del plasma. Así, la luz emitida por el plasma es dirigida, a través de estos componentes, al sistema de selección/detección espectral. El máximo rendimiento de colección se consigue con una configuración bi-axial (el haz láser y el sistema de colección no comparten el mismo camino óptico) en la que la imagen del plasma se enfoca en la rendija de entrada de un espectrómetro. Sin embargo, la posición del plasma en esta configuración es crítica ya que pequeños cambios en la posición del plasma pueden reducir significativamente la cantidad de luz colectada. Estos problemas se pueden evitar con una configuración co-axial (el haz láser y el sistema de colección comparten el mismo camino óptico). La colección de la luz también se puede hacer mediante fibras ópticas, siendo menos crítica en este caso la posición del plasma.

2.4.D. Selección espectral

El sistema de colección de la luz así como el análisis del espectro de emisión son la base de una medida en LIBS. Existen diferentes componentes para la selección espectral en un experimento LIBS:

- Filtros de paso de banda. Se utilizan cuando las líneas de emisión son pocas y se encuentran bien separadas.

- Filtros acusto-ópticos (AOTF). Estos filtros permiten el paso de una banda muy estrecha de longitudes de onda.
- Monocromadores. Es un espectrómetro que permite seleccionar una determinada longitud de onda para que emerja por la rendija de salida del sistema de detección.
- Espectrógrafos. Estos sistemas presentan una configuración muy parecida a un monocromador y permite realizar medidas en un rango de longitudes de onda.
- Espectrógrafos Echelle. Estos sistemas ofrecen la posibilidad de recoger la emisión de en toda la región UV-visible en un único pulso láser.

Actualmente el sistema de selección espectral más utilizado es el espectrógrafo, aunque la elección de un sistema u otro depende tanto de la composición de la muestra como de la aplicación analítica.

2.4.E. Sistemas de detección

El tipo de detector utilizado va a depender del sistema de selección espectral escogido. Así, los sistemas de detección más sencillos son tubos fotomultiplicadores (PMT) y fotodiodos (PD). Estos sistemas se basan en un material fotosensible que genera una señal proporcional a la cantidad de luz incidente. Se suelen utilizar en conjunción con filtros de paso de banda, AOTF's y monocromadores. Otros sistemas de detección son los dispositivos de transferencia de carga (de acoplamiento de carga, CCD o de inyección de carga, CID). Los sistemas CCD son los más utilizados actualmente en la mayoría de las aplicaciones de LIBS, gracias sobre todo a su elevada sensibilidad, baja corriente oscura, alta eficiencia cuántica, su amplio rango dinámico y su capacidad multicanal. Hoy en día, se comercializan sistemas CCD que llevan incorporados un sistema intensificador de imagen, los I-CCD. La combinación de estos componentes mejora la sensibilidad de los CCD y además permite generar retrasos y puertas de lectura

sobre el intensificador, evitando además la iluminación del detector a tiempos distintos a los marcados en la mencionada puerta.

2.5. Aplicaciones de LIBS

La espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIBS) es una técnica espectroscópica desarrollada en los años 80 a partir del descubrimiento del láser en 1962.¹⁴ Los primeros trabajos de LIBS se centraban en intentar de comprender los mecanismos involucrados durante el proceso de ablación. Actualmente el uso de la técnica ha crecido considerablemente y se ha convertido en un campo de investigación muy apetecible para la medida directa de muestras sólidas,¹⁵⁻¹⁸ líquidas,¹⁹⁻²² gases²³⁻²⁴ y aerosoles²⁵⁻²⁸ sin necesidad de preparación de las mismas.

La mayoría de aplicaciones²⁹⁻³² de la técnica se basan en la medida cualitativa y cuantitativa de una gran variedad de muestras. Mientras que el análisis cualitativo de una muestra es una tarea relativamente sencilla, la medida cuantitativa³³⁻³⁶ requiere un mayor control y esfuerzo. Recientemente, han surgido diversos procedimientos teóricos a partir del cálculo de temperaturas y densidades electrónicas del plasma, para evitar el uso de patrones de referencia y la consecuente construcción de la recta de calibrado para cada especie. Cabe destacar el método LIBS sin calibración (CF-LIBS, free calibration LIBS), demostrado en multitud de aplicaciones.³⁷⁻³⁹

Actualmente el campo de aplicación de LIBS es mucho más amplio, siendo considerada una herramienta analítica superficial.⁴⁰ Durante la última década el potencial de la técnica en aplicaciones metalúrgicas, geológicas⁴¹⁻⁴² y medioambientales ha sufrido un aumento significativo, gracias sobre todo a los avances experimentados en el campo de la instrumentación láser y los sistemas de detección. Así, en la bibliografía se han descrito multitud de aplicaciones de LIBS en aceros,⁴³⁻⁴⁸ células fotovoltaicas,⁴⁹⁻⁵¹ vidrios,⁵²⁻⁵³ catalizadores,⁵⁴⁻⁵⁷ suelos,...

El uso de LIBS en modo multipulso ha permitido mejorar las capacidades analíticas de la técnica en términos de límites de detección y reproducibilidad de las medidas. Tradicionalmente la técnica de doble pulso LIBS estaba asociada directamente con el análisis de líquidos. Sin embargo, muestra algunas ventajas cuando se aplica al análisis de sólidos, permitiendo así el desarrollo de la técnica de doble pulso LIBS en una gran variedad de análisis.⁵⁸⁻⁶⁰

Además, la posibilidad de construir equipos portátiles para la realización de análisis *in-situ*, ha aumentado considerablemente el número de aplicaciones de la espectrometría de plasmas inducida por láser. Entre las aplicaciones portátiles más importantes podemos destacar las de carácter geológico,⁶¹ industrial⁶² y en el campo del patrimonio cultural.⁶³

Las aplicaciones biomédicas (materiales calcificados, materiales blandos y biofluidos) de LIBS es un campo de aplicación de reciente expansión.⁶⁴⁻⁶⁶ El análisis de muestras biomédicas requiere la identificación y cuantificación de especies moleculares. Aunque LIBS solo es capaz de ofrecer información elemental del material, la capacidad de realizar análisis *in-situ* y su excelente resolución lateral y en profundidad compensan esta limitación.

Otra de las múltiples aplicaciones de LIBS es el análisis remoto de cualquier tipo de material y en todo tipo de ambientes.⁶⁷⁻⁶⁸ El laboratorio láser de la universidad de Málaga es pionero en el diseño y construcción de equipos LIBS a distancia.⁶⁹ Actualmente esta tecnología está siendo evaluada para la determinación remota de agentes orgánicos en explosivos y material biológico.⁷⁰

El patrimonio cultural resulta también un campo de investigación muy importante dentro de las aplicaciones de LIBS. Esta aplicación se describe con mayor profundidad en la siguiente sección, donde se discutirán las principales ventajas que presenta la técnica respecto a otras técnicas analíticas de análisis directo de materiales.

2.6. Principales ventajas de LIBS en el estudio de muestras de interés patrimonial

La espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIBS) es una técnica de emisión atómica que utiliza un plasma generado por láser como fuente de vaporización, atomización y excitación. LIBS ha resultado ser en los últimos años una técnica analítica muy valiosa para la caracterización y conservación en el campo de la arqueología, la historia del arte y el patrimonio cultural en general. Como se ha mencionado anteriormente, LIBS posee características que la convierten en una técnica muy atractiva en el análisis de objetos de interés patrimonial. Así, LIBS es un método de análisis muy simple capaz de ofrecer los resultados del análisis prácticamente a *tiempo real*. Además, la capacidad de LIBS de realizar análisis de cualquier tipo de muestras (casi de forma no destructiva) sin necesidad de preparación de las mismas, ha contribuido favorablemente a la caracterización de una gran variedad de objetos arqueológicos, ya sean vidrios, esculturas, metales arqueológicos, madera, cerámica o incluso obras de arte pintadas. Actualmente, los continuos avances en el campo de la tecnología portátil han permitido la construcción de equipos LIBS portátiles para la realización de medidas *in-situ* en museos, galerías de arte, cuevas o en cualquier excavación arqueológica. La capacidad de LIBS de poder efectuar análisis *in-situ* elimina la necesidad de realizar un muestreo sobre la muestra, reduce el tiempo del análisis y evita posibles etapas que puedan provocar el daño del objeto. De tal modo, que para que un equipo LIBS se pueda catalogar como portátil, debe reunir una serie de requisitos generales como la sencillez, robustez, debe ser fácil de automatizar, tener independencia energética y capacidad de analizar en cualquier entorno real.

Otra de las ventajas de LIBS es la capacidad de realizar análisis químicos de objetos arqueológicos con una resolución espacial del orden de las *micras*. Además, la posibilidad de efectuar *perfiles de profundidad* y la información analítica

que puede ser extraída de los mismos resulta de gran importancia en la caracterización química de artefactos arqueológicos.

Así, la gran cantidad de ventajas que ofrece LIBS en este tipo de aplicaciones han motivado un aumento considerable en el potencial de la técnica en los últimos años, siendo cada vez mayor el número de grupos que trabajan en esta línea de investigación. A pesar de esto, la técnica no ha dejado de ser considerada como una herramienta alternativa a otras técnicas analíticas empleadas comúnmente en el campo de la arqueología. Asimismo, las técnicas utilizadas en el análisis de rutina de objetos de interés patrimonial son la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, la espectroscopía Raman, la microscopía electrónica de barrido, la fluorescencia de rayos-x, la difracción de rayos-x, la espectrometría de masas de iones secundarios, la emisión de rayos-x inducido por partículas o el análisis por activación neutrónica. En la Tabla 2.1 se recogen las aplicaciones más importantes de estas técnicas en el Patrimonio Cultural. De esta forma, cada técnica tiene sus ventajas e inconvenientes (Figura 2.5)⁷¹ de forma que la elección de una técnica analítica vendrá determinada por las propiedades físico-químicas de la pieza, las características propias de la técnica y la aplicación analítica. De todas formas, lo ideal en el análisis de muestras de interés patrimonial sería utilizar un conjunto de técnicas distintas puesto que cada una de ellas puede ofrecer una información complementaria imposible de obtener por cualquiera de las demás. Por ejemplo, la técnica PIXE además de tener buena resolución espacial y alto grado de sensibilidad, es capaz de realizar medidas in-situ a presión atmosférica. Sin embargo, está limitada en términos de instrumentación puesto que necesita un acelerador. En cuanto a SIMS, permite realizar análisis cualitativos con una excelente resolución lateral y en profundidad pero tiene la necesidad de trabajar a vacío. XRF es una técnica cuantitativa que permite realizar análisis de materiales cerámicos y metálicos de forma no destructiva. Además, al igual que LIBS tiene la ventaja de realizar análisis in-situ pero presenta problemas en análisis en profundidad.

Tabla 2.1. Principales técnicas analíticas empleadas en el análisis del Patrimonio Cultural

Referencia	Técnica analítica	Tipo de información	Aplicaciones
6-9	Microscopía electrónica de barrido	Información morfológica	Mapping y análisis elemental
6, 11-12	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	Estructura molecular	Análisis en pinturas
13-17	Espectroscopía Raman	Información estructural de cualquier material	Identificación de materiales pictóricos, polímeros,...
21-30	Fluorescencia de rayos-x	Composición química elemental	Análisis de metales, cerámica,...
30	Difracción de rayos-x	Información estructural de materiales	Análisis de cerámica, pigmentos y rocas
31-35	Emisión de rayos-x inducido por partículas	Información elemental	Análisis de metales, cerámica, pigmentos,...
40-45	Espectrometría de masas de iones secundarios	Información elemental	Mapping y análisis elemental

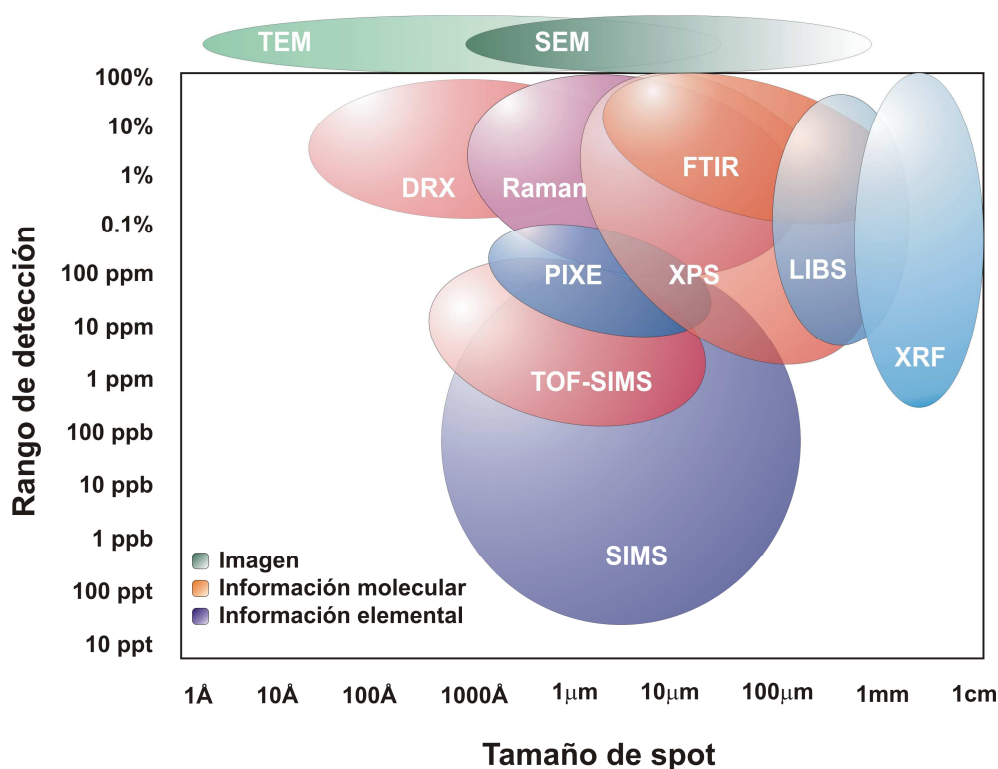


Figura 2.5. Gráfica comparativa de las distintas técnicas empleadas en Patrimonio Cultural en términos de límites de detección y resolución lateral.

El microscopio electrónico de barrido SEM permite realizar imágenes del material, pero presenta la desventaja de que esos materiales deben ser conductores y estar a vacío, limitando de esta forma su análisis in-situ. En cuanto a FTIR, DRX y Raman, ofrecen información estructural de la muestra analizada y además composición molecular pero presentan grandes limitaciones en su sensibilidad y su resolución espacial.

2.7. Principales aplicaciones de LIBS en arqueología

2.7.A. Aleaciones metálicas

A través del conocimiento en detalle de la estructura y los constituyentes químicos de un material, se puede descubrir una información muy valiosa sobre el significado histórico y artístico del objeto.⁷²⁻⁷³ Así, el análisis cualitativo debe ser el primer paso a realizar en la caracterización química de un objeto arqueológico,⁷⁴ ya sea metal, cerámica, esculturas, cuadros, pigmentos, rocas, elementos decorativos,...

Los materiales metálicos más importantes en la antigüedad son las aleaciones de cobre (cabe destacar los bronce, aleación de cobre y estaño) durante la Edad del Bronce y posteriormente los materiales de hierro. Otros elementos con base de plata y oro suelen ser muy utilizados en esta época como elementos u objetos decorativos. Melessanaki y cols.⁷⁵ demostraron las ventajas de LIBS para obtener información elemental sobre el material utilizado en la fabricación de un conjunto de objetos cerámicos y metálicos procedentes de diversos yacimientos arqueológicos de Creta (Grecia). Los autores resaltan el potencial de la técnica en términos de rapidez, permitiendo el análisis de una gran variedad de técnicas en muy poco tiempo.

Las aleaciones basadas en cobre han evolucionado a lo largo de la Edad de los Metales de forma que el contenido metálico de estos materiales permite asignar la pieza con la época en la que el objeto fue fabricado.⁷⁶ Así, se puede establecer una clasificación cronocultural de la Edad de los Metales en base al contenido metálico de las piezas. Fortes y cols. realizaron un análisis cuantitativo de un conjunto de 37 piezas procedentes de dos yacimientos arqueológicos de la provincia de Málaga. De esta forma, el arsénico se estableció como un elemento clave para discernir entre la Edad del Bronce y la Edad del Hierro, permitiendo la clasificación cronocultural de estas piezas. Los resultados cuantitativos demostraron que la clasificación establecida por LIBS concordaba con el criterio

arqueológico de datación. Los mismos autores han propuesto recientemente una clasificación cronocultural de un grupo de monedas antiguas procedentes de Alejandría.⁷⁷ Las muestras (aleaciones ternarias de cobre, estaño y plomo) se catalogaron en cinco épocas distintas del Imperio romano en base a sus relaciones de intensidad de estaño y plomo respecto al cobre, demostrando la posibilidad de clasificar las piezas en base a su composición elemental.

Fantoni y cols.⁷⁸ estudiaron teóricamente y experimentalmente la influencia de la longitud de onda (1064 y 355 nm) de un láser de Nd:YAG en el análisis y diagnóstico de objetos de bronce. Se utilizó un conjunto de bronce cuaternarios (Cu, Sn, Pb y Zn). Las medidas fueron realizadas en el mismo conjunto de muestras y bajo las mismas condiciones para poder validar el modelo a diferentes longitudes de onda. Las concentraciones calculadas a partir de los datos experimentales eran más exactas y precisas al utilizar la longitud de onda a 355 nm que cuando se utilizaba la de 1064 nm. Sin embargo, la composición de la pluma nunca alcanza valores estequiométricos en ambas longitudes de onda incluso a alta fluencia. Una nueva línea de trabajo, realizada por este mismo grupo de investigación, se centra en el análisis de objetos arqueológicos submarinos. Se trata de un proyecto muy ambicioso que intenta caracterizar los bienes patrimoniales sumergidos en las costas de Italia. En este sentido, los experimentos se realizaron con una configuración de doble pulso LIBS (DP-LIBS) para conseguir un aumento en la intensidad de la señal y una mejora en los límites de detección (LOD's).⁷⁹ Así, el primer pulso genera una burbuja en la superficie del material, favoreciendo la ablación del segundo pulso láser y obteniendo de este modo mejores resultados que en modo LIBS normal (SP-LIBS). Los resultados obtenidos demostraron el potencial de LIBS para el reconocimiento *in-situ* de materiales arqueológicos sumergidos.⁸⁰⁻⁸² Además, los autores consiguieron realizar con éxito un análisis cuantitativo de los materiales analizados.

El análisis cuantitativo de muestras patrimoniales ha sido siempre un factor fundamental durante la investigación arqueológica, ofreciendo información

muy valiosa en términos de análisis y conservación del patrimonio cultural. Por otro lado, la dificultad para encontrar materiales de referencia apropiados, la gran variabilidad superficial y en profundidad del contenido metálico, así como los efectos de matriz de este tipo de muestras han dificultado enormemente la realización de análisis cuantitativos⁷⁶ en este campo de investigación. Actualmente, este tipo de análisis se llevan a cabo sin necesidad de realizar rectas de calibrado, únicamente a través del cálculo de la temperatura y densidad electrónica del plasma a partir de consideraciones de equilibrio termodinámico local (LTE). Palleschi y cols. han desarrollado en los últimos años un modelo de cuantificación libre de calibración, lo que se conoce con el nombre de CF-LIBS³⁷⁻³⁹ (free calibration LIBS), aplicando esta aproximación al análisis de materiales arqueológicos. Así, Colao y cols.⁸³ llevaron a cabo un análisis semicuantitativo de objetos de bronce y muestras cerámicas a partir del cálculo de temperaturas y densidades electrónicas de las distintas especies presentes en la muestra. Posteriormente, Corsi y cols.⁸⁴ realizaron un análisis cuantitativo de un conjunto de 12 muestras de bronce (2500-2000 A.C.) procedentes de un yacimiento arqueológico de Italia. Los resultados demostraron la capacidad de CF-LIBS para cuantificar muestras arqueológicas sin necesidad de realizar una curva de calibrado. La aplicación de métodos estadísticos como el análisis por componentes principales (PCA) establece una clasificación de estas piezas. Recientemente, Fornarini y cols.⁸⁵ han realizado un modelo teórico para el análisis cuantitativo de objetos de bronce. El modelo se basa en el cálculo del flujo de calor monodimensional, donde la dependencia de la temperatura y la estequiometría de la pluma con las propiedades de la muestra, son debidas a las interacciones de vaporización. Los resultados obtenidos experimentalmente concordaban en buena medida con los obtenidos a partir del modelo teórico.

LIBS también se ha aplicado en el análisis y caracterización de otros tipos de aleaciones metálicas, utilizadas normalmente en joyería y otros elementos decorativos. Así, LIBS se ha empleado como herramienta no destructiva para

distinguir muestras de perlas originales, de posibles imitaciones.⁸⁶ Las muestras se caracterizaron a través de las líneas de C, H, Na y Mg del espectro obtenido y las medidas de dureza realizadas a partir de la relación Ca (II) 396.8 nm/Ca (I) 422.6 nm. Por su parte, Luque de Castro⁸⁷⁻⁸⁸ desarrollo un método para identificar y cuantificar los componentes mayoritarios (oro y plata) en muestras de joyería. La aproximación de mínimos cuadrados (PLS) les permite garantizar la exactitud de los resultados obtenidos por LIBS.

2.7.B. Análisis de cerámica, rocas y mármoles

Los objetos cerámicos (con o sin decoración) son muy abundantes y resultan muy útiles en la datación y caracterización de yacimientos arqueológicos. La caracterización de piezas cerámicas implica la determinación (cualitativa y cuantitativa) de los componentes traza o minoritarios, normalmente específicos de la zona geológica de la materia prima empleada. La excelente resolución lateral y en profundidad de LIBS permite realizar microanálisis tanto del sustrato cerámico como del pigmento utilizado en su decoración.⁷⁵ Es posible establecer una relación entre la composición del objeto y su procedencia a partir de análisis de correlación lineal.⁸⁹⁻⁹¹

En referencia al material estructural, se han utilizado distintos tipos de piedras y rocas a lo largo del tiempo en multitud de construcciones de índole patrimonial. Entre las piedras de carácter estructural cabe destacar el uso de arenisca y caliza en la mayoría de edificios y monumentos de la antigüedad, mientras que el mármol se considera un elemento decorativo tanto en esculturas como en edificios. La caracterización y el conocimiento en detalle de esta clase de materiales pueden ofrecer información acerca del origen de la pieza y además ayudar al conservador a trazar la línea de restauración más apropiada en cada caso. En este sentido, LIBS se ha aplicado en la caracterización química de mármoles blancos⁹² (material base e incrustaciones superficiales). El objetivo de este trabajo consistía en realizar un análisis cuantitativo a partir de muestras

certificadas de CaCO_3 de distintas concentraciones para posteriormente, establecer una etapa de limpieza⁹³ que eliminara de forma controlada las incrustaciones de la superficie del mármol. Análogamente, la caracterización química de diferentes clases de piedra caliza así como el proceso de limpieza de este tipo de material también ha sido evaluada por LIBS.⁹⁴⁻⁹⁶

Un aspecto muy importante que debe ser tenido en cuenta son las dificultades que existen en la mayoría de los casos para realizar en laboratorio este tipo de análisis. Estos materiales se encuentran en edificios y obras de arte de alto valor imposibilitando de esta forma la toma de muestras. En estos casos resulta imprescindible el empleo de equipos portátiles que permitan realizar análisis *in-situ*. Precisamente, el laboratorio láser de la Universidad de Málaga ha desarrollado diversos equipos portátiles utilizados en un amplio rango de aplicaciones dentro del patrimonio cultural. Así, este equipo se ha evaluado *in-situ* en la Cueva de Nerja (Málaga) para estimar la capa de alteración presente en los espeleotemas.⁶³ En un reciente estudio Fortes y cols.⁹⁷ han realizado una caracterización química de la fachada de la catedral de Málaga mediante la construcción de mapas químicos de distribución de los distintos materiales empleados en su construcción (caliza, arenisca, mármol y mortero). Los mapas de composición generados por LIBS ofrecen información visual sobre la distribución espacial de los constituyentes elementales de la roca estructural, ofreciendo una información crucial sobre la composición química del edificio, aunque LIBS también podría ofrecer datos adicionales sobre la limpieza, el deterioro, la conservación y el tratamiento químico de la superficie.

2.7.C. Pigmentos

Pinturas, frescos y manuscritos pintados son una parte inherente de nuestro patrimonio cultural. Los pigmentos utilizados en estos objetos son característicos de la época en la que la pieza fue fabricada, su procedencia y en muchos casos del artista. La información microscópica y molecular sobre la

naturaleza y distribución de estos pigmentos puede además, resolver preguntas como la técnica de pintura empleada, su autenticidad o las condiciones más adecuadas para su restauración y conservación. Actualmente, la microscopia Raman y la ablación láser son las técnicas más empleadas en la identificación de pigmentos.⁹⁸⁻⁹⁹ En este sentido, existen bases de datos de pigmentos, analizados por ambas técnicas, que permiten la identificación de los mismos en base a su composición química. Además, en estas bases de datos se recogen las épocas en las que estos pigmentos se empezaron a utilizar, permitiendo así una estimación indirecta de su edad y autenticidad.

El grupo de investigación de Fotakis y Anglos ha centrado gran parte de su línea de trabajo en la aplicación de LIBS en la identificación de pigmentos en una gran variedad de muestras de interés patrimonial.^{75, 98, 100-102}

Igualmente, hay que resaltar los trabajos realizados en los últimos años por el grupo de investigación de Marta Castillejo en el CSIC (Madrid) para la caracterización e identificación de pigmentos.^{99, 103-106}

2.7.D. Limpieza láser

La principal diferencia entre la ciencia dedicada a la restauración y conservación respecto a la ciencia de materiales reside en el hecho de que el conservador no puede experimentar con la pieza a restaurar. Así, la primera norma que se debe cumplir en conservación es que el objeto debe permanecer intacto, aunque en la práctica este requisito resulta difícil de conseguir. En este sentido, la restauración y conservación implica el conocimiento, de una u otra forma, del material empleado en su fabricación así como de los productos de degradación presentes en la superficie del material. La información acerca de los indicadores de degradación permite al investigador elegir la herramienta más adecuada para su restauración. Actualmente, el uso de la tecnología láser como herramienta de conservación está en expansión.¹⁰⁷ Aunque la interacción láser-materia se considera un hecho bien estudiado, la interacción del haz láser con materiales de interés

patrimonial es un nuevo campo de interés científico. Así, la limpieza láser de objetos arqueológicos es cada vez más popular, creciendo de igual forma su campo de aplicación. Igualmente, conviene resaltar que se desconoce cuál es el mecanismo exacto de interacción del láser con superficies no uniformes, objetos corroídos y oxidados, así como los efectos de oxidación que pueda sufrir un material tras la limpieza láser.

La limpieza láser implica la desorción de la capa de alteración u oxidación presente en la superficie de la muestra. De tal forma, lo que se pretende conseguir es limpiar la mayor superficie de muestra posible con el mínimo número de eventos láser. Para ello, los experimentos de limpieza suelen trabajar en condiciones de baja irradiancia y alto desenfoque. De todas formas, las condiciones de trabajo se verán determinadas por el instrumental, la muestra y la aplicación correspondiente.¹⁰⁸⁻¹¹⁰

La variedad de materiales que han sido conservados en los últimos años mediante la limpieza por láser es enorme. Así, cabe destacar su aplicación para la restauración de objetos de museo,¹¹¹⁻¹¹² documentos,¹¹³⁻¹¹⁴ portales de catedrales, objetos metálicos,¹¹⁵⁻¹¹⁶ madera,¹¹⁷ cuadros,¹¹⁸⁻¹²⁰ ...

Además, LIBS también se usa como herramienta de diagnóstico y control durante la limpieza por láser. De esta forma, mediante la monitorización de la señal, se puede controlar en todo momento la limpieza asistida por láser.

2.8. Referencias

1. A.W. Miziolek, V. Palleschi and I. Schechter, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, UK, 2006.
2. L.J. Radziemski and D.A. Cremers, *Laser-induced plasma and applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.
3. R.E. Russo, *Laser ablation*, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 14.
4. S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli and R. Velotta, *Characterization of laser ablation plasmas*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32 (1999) 13.
5. C.R. Coupling Jr., T.P. turner, R.F. Harrison, G.W. York, W.Z. Osborne, G.K. Anderson, X.F. Corlis, L.C. Haynes, H.S. Steele, K.C. Spicochi and T.R. King, *Impulse coupling to targets in vacuum by KrF, HF and CO₂ single pulse lasers*, Appl. Phys. 64 (1988) 1083.
6. A. Vertes, M. De Wolf, P. Juhasz and R. Gijbels, *Threshold Conditions of Plasma Ignition in Laser Mass Spectrometry of Solids*, Anal. Chem. 61 (1989) 1029.
7. J.R. Ho, C.P. Grigoropoulos and J.A.C. Humphrey, *Gas dynamics and radiation heat transfer in the vapour plume produced by pulsed laser irradiation of aluminium*, J. Appl. Phys. 79 (1996) 7205.
8. X.L. Mao and R.E. Russo, *Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles*, Appl. Phys. 64 (1997) 1.
9. G. Colonna, A. Casavola and M. Capitelli, *Modelling of LIBS plasma expansion*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 567.
10. V.N. Tokarev, J.G. Lunney, W. Marine and M. Sentis, *Analytical thermal model of ultraviolet laser ablation with single-photon absorption in the plume*, J. Appl. Phys. 78 (1995) 1241.
11. I. Schechter and V. Bulatov, *Plasma Morphology* en “*Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) fundamentals and applications*”, A.W. Miziolek, V. Palleschi and I. Schechter, Eds., Cambridge University Press, UK, 2006”.

12. V.S. Burakov, N.V. Tarasenko and N.A. Savastenko, *Plasma chemistry in laser ablation processes*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 961.
13. R. Krasniker, V. Bulatov and I. Schechter, *Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 609.
14. L.J. Radziemski, *From LASER to LIBS, the path of technology development*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1109.
15. Q. Sun, M. Tran, B.W. Smith and J.D. Winefordner, *Determination of Mn and Si in iron ore by laser-induced plasma spectroscopy*, Anal. Chim. Acta 413 (2000) 187.
16. K. Niemax, *Laser ablation – reflections on a very complex technique for solid sampling*, Fresenius J Anal Chem 370 (2001) 332.
17. J. Grubera, J. Heitz, H. Strasser, D. Bäuerle and N. Ramaseder, *Rapid in-situ analysis of liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 685.
18. F. Hilbk-Kortenbruck, R. Noll, P. Wintjens, H. Falk and C. Becker, *Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence*, Spectrochim. Acta Part B 56(2001) 933.
19. B. Charfi and M.A. Harith, *Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1141.
20. A. Kumar, F.Y. Yueh, T. Miller and J.P. Singh, *Detection of trace elements in liquids by laser-induced breakdown spectroscopy with a Meinhard nebulizer*, Appl. Opt. 42 (2003) 6040
21. L. Peter, V. Sturm and R. Noll, *Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet*, Appl. Opt. 42 (2003) 6199.
22. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni and V. Spizzicchino, *Laser-induced breakdown spectroscopy in water: Improvement of the detection threshold by signal processing*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1002.
23. D.A. Cremers and L.J. Radziemski, *Detection of Chlorine and Fluorine in Air by Laser-induced breakdown spectrometry*, Anal. Chem. 55 (1983) 1253.

24. J.B. Simeonsson and A.W. Miziolek, *Time-resolved emission studies of ArF-laser-produced microplasmas*, Appl. Opt. 32 (1993) 939.
25. L.J. Radziemski, T.R. Loree, D.A. Cremers and N.M. Hoffman, *Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols*, Anal. Chem. 55 (1983) 1246.
26. D.E. Poulain and D.R. Alexander, *Influences on concentration measurements of liquid aerosols by laser-induced breakdown spectroscopy*, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 569.
27. M. Hidalgo Nuñez, P. Cavalli, G. Petrucci and N. Omenetto, *Analysis of sulfuric acid aerosols by laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced photofragmentation*, Appl. Spectrosc. 54 (2000) 1805.
28. J.E. Carranza, B.T. Fisher, G.D. Yoder and D.W. Hahn, *On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 851.
29. J.D. Winefordner, I.B. Gornushkin, D. Pappas, O.I. Matveev and B.W. Smith, *Novel uses of lasers in atomic spectroscopy*, J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 1161.
30. W.B. Lee, J. Wu, Y.I. Lee and J. Sneddon, *Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: a review of material approaches*, Appl. Spectrosc. Rev. 39 (2004) 27.
31. R.E. Russo, X.L. Mao, H.C. Liu, J. Gonzalez and S.S. Mao, *Laser ablation in analytical chemistry - a review*, Talanta 57 (2002) 425.
32. C.Y. Liu, X.L. Mao, S.S. Mao, R. Greif and R.E. Russo, *Particle size dependent chemistry from laser ablation of brass*, Anal. Chem. 77 (2005) 6687.
33. V. Lazic, R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni and A. Palucci, *Self-absorption model in quantitative laser induced breakdown spectroscopy measurements on soils and sediments*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 807.
34. E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi and G. Cristoforetti, *Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1115.

35. C. Aragón, J.A. Aguilera and F. Peñalba, *Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd:YAG laser*, Appl. Spectrosc. 53 (1999) 1259.
36. O.V. Borisov, X.L. Mao, A. Fernandez, M. Caetano and R.E. Russo, *Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration behavior during laser ablation of binary Cu-Zn Alloys*, Spectrochim. Acta Part B 54 (1999) 1351.
37. A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, D.P. Singh and E. Tognoni, *CF-LIPS: A new approach to LIPS spectra analysis*, Laser and Particle Beams 17 (1999) 793.
38. M. Corsi, V. Palleschi, A. Salvetti and E. Tognoni, *Calibration free laser induced plasma spectroscopy: a new method for combustion products analysis*, Clean Air 3 (2002) 69.
39. D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti and E. Tognoni, *A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 339.
40. J.M. Vadillo and J.J. Laserna, *Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool*, Spectrochim. Acta Part B 59 (2004) 147.
41. J.M. Vadillo and J.J. Laserna, *Laser-induced breakdown spectroscopy of silicate, vanadate and sulfide rocks*, Talanta 43 (1996) 1149.
42. J.M. Vadillo, I. Vadillo, F. Carrasco and J.J. Laserna, *Spatial distribution profiles of magnesium and strontium in speleothems using laser-induced breakdown spectrometry*, Fresenius J Anal Chem. 361 (1998) 119.
43. M.P. Mateo, L.M. Cabalín, J.M. Baena and J.J. Laserna, *Surface interaction and chemical imaging in plasma spectrometry induced with a line-focused laser beam*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 601.
44. L.M. Cabalín, M.P. Mateo and J.J. Laserna, *Chemical maps of patterned samples by microline-imaging laser-induced plasma spectrometry*, Surf. Interface Anal. 35 (2003) 263.

45. M.P. Mateo, L.M. Cabalín and J. Laserna, *Line-focused laser ablation for depth-profiling analysis of coated and layered materials*, Appl. Opt. 42 (2003) 6057.
46. M.P. Mateo, L.M. Cabalín and J.J. Laserna, *Chemical imaging using microline laser ablation: performance comparison of gaussian and flat top lasers*, Appl. Spectrosc. 57 (2003) 343.
47. L.M. Cabalín, D. Romero, C.C. García, J.M. Baena and J.J. Laserna, *Time-resolved laser-induced plasma spectrometry for determination of minor elements in steelmaking process samples*, Anal. Bioanal. Chem. 372 (2002) 352.
48. M. Sabsabi and P. Cielo, *Quantitative-analysis of aluminum-alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization*, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 499.
49. D. Romero and J.J. Laserna, *Multielemental chemical imaging using laser-induced breakdown spectrometry*, Anal. Chem. 69 (1997) 2871.
50. D. Romero and J.J. Laserna, *Surface and tomographic distribution of carbon impurities in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 13 (1998) 557.
51. D. Romero, J.M. Fernández Romero and J.J. Laserna, *Distribution of metal impurities in silicon wafers using imaging-mode multi-elemental laser-induced breakdown spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999) 199.
52. U. Panne, C. Haisch, M. Clara and R. Niessner, *Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics*, Spectrochim. Acta Part B 53 (1998) 1957.
53. N. Carmona, M. Oujja, E. Rebollar, H. Römic and M. Castillejo, *Analysis of corroded glasses by laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1155.
54. P. Lucena, J.M. Vadillo and J.J. Laserna, *Mapping of platinum group metals in automotive exhaust three-way catalysts using laser-induced breakdown spectrometry*, Anal. Chem. 71 (1999) 4385.

55. P. Lucena, J.M. Vadillo and J.J. Laserna, *Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry*, Appl. Spectrosc. 55 (2001) 267.
56. P. Lucena and J.J. Laserna, *Three-dimensional distribution analysis of platinum, palladium and rhodium in auto catalytic converters using imaging-mode laser-induced breakdown spectrometry*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 177.
57. P. Lucena, J.M. Vadillo and J.J. Laserna, *Spatial distribution of catalytically active elements and deactivants in diesel-engine automobile converters by laser-induced plasma spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom. 17 (2002) 548.
58. A. Bertolini, G. Carelli, F. Francesconi, M. Francesconi, L. Marchesini, P. Marsili, F. Sorrentino, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini and A. Salvetti, *Modi: a new mobile instrument for in situ double-pulse LIBS analysis*, Anal. Bioanal. Chem. 385 (2006) 240.
59. L. St-Onge, M. Sabsabi and P. Cielo, *Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in doublepulse mode*, Spectrochim. Acta Part B 53 (1998) 407.
60. J. Scaffidi, S.M. Angel and D.A. Cremers, *Emission enhancement mechanisms in dual-pulse LIBS*, Anal. Chem. 78 (2006) 24.
61. R.S. Harmon, F.C. DeLucia, C.E. McManus, N.J. McMillan, T.F. Jenkins, M.E. Walsh and A. Miziolek, *Laser-induced breakdown spectroscopy – An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications*, Appl. Geochem. 21 (2006) 730.
62. S. Palanco, A. Alises, J. Cuñat, J. Baena and J. J. Laserna, *Development of a portable laser-induced plasma spectrometer with fully-automated operation and quantitative analysis capabilities*, J. Anal. At. Spectrom. 18 (2003) 933.
63. J. Cuñat, S. Palanco, F. Carrasco, M. D. Simón and J. J. Laserna, *Portable instrument and analytical method using laser-induced breakdown spectrometry for in situ characterization of speleothems in karstic caves*, J. Anal. At. Spectrom. 20 (2005) 295.

64. Q. Sun, M. Tran, B.W. Smith and J.D. Winefordner, *Zinc analysis in human skin by laser induced-breakdown spectroscopy*, *Talanta* 52 (2000) 293.
65. O. Samek, D.C.S. Beddows, H.H. Telle, J. Kaiser, M. Liška, J.O. Cáceres and A. Gonzáles Ureña, *Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of calcified tissue samples*, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 865.
66. M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni and C. Vallebona, *Application of laser-induced breakdown spectroscopy technique to hair tissue mineral analysis*, *Appl. Opt.* 42 (2003) 6133.
67. C. López-Moreno, S. Palanco and J.J. Laserna, *Remote laser-induced plasma spectrometry for elemental analysis of samples of environmental interest*, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1479.
68. C. López-Moreno, S. Palanco and J.J. Laserna, *Quantitative analysis of samples at high temperature with remote laser-induced breakdown spectrometry using a room-temperature calibration plot*, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1034.
69. S. Palanco, C. López-Moreno and J.J. Laserna, *Design, construction and assessment of a field-deployable laser-induced breakdown spectrometer for remote elemental sensing*, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 88.
70. C. López-Moreno, S. Palanco, J.J. Laserna, F. De Lucia Jr, A.W. Miziolek, J. Rose, R.A. Walters and A.I. Whitehouse, *Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces*, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 55.
71. C. Evans & Associates, *Evans Analytical Group*, 2005.
72. D. Anglos, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Art and Archaeology*, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 186.
73. A. Giakoumaki, K. Melessanaki and D. Anglos, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects*, *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (2007) 749.
74. A. Adriaens, *Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research*, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1503.

75. K. Melessanaki, M.P. Mateo, S.C. Ferrence, P.P. Betancourt and D. Anglos, *The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts*, Appl. Surf. Sci. 197-198 (2002) 156.
76. F.J. Fortes, M. Cortés, M.D. Simón, L.M. Cabalín and J.J. Laserna, *Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry*, Anal. Chim. Acta 554 (2005) 136.
77. F.J. Fortes, J.M. Compañá, L.M. Cabalín and J.J. Laserna, *Laser technology as an advanced tool in the chronocultural research of ancient Alexandrian coins*, J. Cultural Heritage, enviado (Marzo 2007).
78. L. Fornarini, V. Spizzichino, F. Colao, R. Fantoni and V. Lazic, *Influence of laser wavelength on LIBS diagnostics applied to the analysis of ancient bronzes*, Anal. Bioanal. Chem. 385 (2006) 272.
79. A. De Giacomo, M. Dell'Aglío, F. Colao and R. Fantoni, *Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach*, Spectrochim. Acta Part B 59 (2004) 1431.
80. A. De Giacomo, M. Dell'Aglío, F. Colao, R. Fantoni and V. Lazic, *Double-pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples*, Appl. Surf. Sci. 247 (2005) 157.
81. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni and V. Spizzichino, *Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1014.
82. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni and V. Spizzichino, *Laser-induced breakdown spectroscopy in water: Improvement of the detection threshold by signal processing*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1002.
83. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic and V. Spizzichino, *Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks—application on multi-layered ceramics and copper based alloys*, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1219.

84. M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, L. Masotti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona and A. Zanini, *Archaeometric analysis of ancient copper artefacts by laser-induced breakdown spectroscopy technique*, Microchim Acta 152 (2005) 105.
85. L. Fornarini, F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic and V. Spizzicchino, *Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: A theoretical and experimental approach*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1186.
86. T.J. Lie, K.H. Kurniawan, D.P. Kurniawan, M. Pardede, M.M. Suliyanti, A. Khumaeni, S.A. Natiq, S.N. Abdulmadjid, Y. I. Lee, K. Kagawa, N. Idris and M. On Tjia, *Elemental analysis of bead samples using a laser-induced plasma at low pressure*, Spectrochim. Acta Part B 61 (2006) 104.
87. A. Jurado-López and M. D. Luque de Castro, *Chemometric approach to laser-induced breakdown analysis of gold alloys*, Appl. Spectrosc. 57 (2003) 349.
88. L.E. García-Ayuso, J. Amador-Hernández, J.M. Fernández-Romero and M.D. Luque de Castro, *Characterization of jewellery products by laser-induced breakdown spectroscopy*, Anal. Chim. Acta 457 (2002) 247.
89. J.M. Anzano, M.A. Villoria, I.B. Gornushkin and B.W. Smith, *Laser-induced plasma spectroscopy for characterization of archaeological material*, Can. J. Anal. Sci. Spectrosc. 47 (2002) 134.
90. A.J. López, G. Nicolás, M.P. Mateo, V. Piñón, M.J. Tobar and A. Ramil, *Compositional analysis of Hispanic Terra Sigillata by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1149.
91. A.J. López, G. Nicolás, M.P. Mateo, A. Ramil, V. Piñón and A. Yáñez, *LIPS and linear correlation analysis applied to the classification of Roman pottery Terra Sigillata*, Appl. Phys. A 83 (2006) 695.
92. V. Lazic, R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone and V. Spizzichino, *Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate*, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004) 429.

93. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Morone, A. Santagata and A. Giardini, *LIBS used as a diagnostic tool during the laser cleaning of ancient marble from Mediterranean areas*, Appl. Phys. A 79 (2004) 213.
94. M.I. Cooper, D.C. Emmony, J. Larson, *Characterization of laser cleaning of limestone*, Optics & Laser Technology 27 (1995) 69.
95. S. Klein, T. Stratoudaki, V. Zafiropulos, J. Hildenhausen, K. Dickmann and Th. Lehmkuhl, *Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line control of laser cleaning of sandstone and stained glass*, Appl. Phys. A 69 (1999) 441.
96. M. Gómez-Heras, M. Alvarez de Buergo, E. Rebollar, M. Oujja, M. Castillejo and R. Fort, *Laser removal of water repellent treatments on limestone*, Appl. Surf. Sci. 219 (2003) 290.
97. F.J. Fortes, J. Cuñat, L.M. Cabalín, J.J. Laserna, *In-situ analytical assessment of historical buildings using a man-portable laser system*, Appl. Spectrosc. 61 (2007) 558.
98. D. Anglos, S. Couris and C. Fotakis, *Laser Diagnostics of Painted Artworks: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Pigment Identification*, Appl. Spectrosc. 51 (1997) 1125.
99. M. Castillejo, M. Martín, D. Silva, T. Stratoudaki, D. Anglos, L. Burgio and R.J.H. Clark, *Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy*, J. Mol. Struct. 550–551 (2000) 191.
100. S. Georgiou, V. Zafiropulos, D. Anglos, C. Balas, V. Tornari and C. Fotakis, *Excimer laser restoration of painted artworks: procedures, mechanisms and effects*, Appl. Surf. Sci. 127–129 (1998) 738.
101. L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R.J.H. Clark and D. Anglos, *Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 905.
102. A. Brysbaert, K. Melessanaki and D. Anglos, *Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, J. Archaeological Science 33 (2006) 1095.

- 103.M. Castillejo, M. Martín, D. Silva, T. Stratoudaki, D. Anglos, L. Burgio and R.J.H. Clark, *Laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for analysis of pigments in polychromes*, J. Cultural Heritage 1 (2000) 297.
- 104.M. Oujja, E. Rebollar and M. Castillejo, *Spectroscopic studies of laser ablation plumes of artwork materials*, Appl. Surf. Sci. 211 (2003) 128.
- 105.M. Castillejo, M. Martín, M. Oujja, D. Silva, R. Torres, C. Domingo, J.V. García-Ramos and S. Sánchez-Cortés, *Spectroscopic analysis of pigments and binding media of polychromes by the combination of optical laser-based and vibrational techniques*, Appl. Spectrosc. 55 (2001) 992.
- 106.M. Oujja, A. Vila, E. Rebollar, J.F. García and M. Castillejo, *Identification of inks and structural characterization of contemporary artistic prints by laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1140.
- 107.V. Tornari, V. Zafiropulos, A. Bonarou, N.A. Vainos and C. Fotakis, *Modern technology in artwork conservation: a laser-based approach for process control and evaluation*, Optics and Lasers in Engineering 34 (2000) 309.
- 108.R. Salimbeni, R. Pini and S. Siano, *Achievement of optimum laser cleaning in the restoration of artworks: expected improvements by on-line optical diagnostics*, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 877.
- 109.K.G. Watkins, C. Curran, Jong-Myung Lee, *Two new mechanisms for laser cleaning using Nd:YAG sources*, J. Cultural Heritage 4 (2003) 59.
- 110.R. Salimbeni, R. Pini and S. Siano, *A variable pulse width Nd:YAG laser for conservation*, J. Cultural Heritage 4 (2003) 72.
- 111.M. Sokhan, P. Gaspar, D.S. McPhail, A. Cummings, L. Cornish, D. Pullen, F. Hartog, C. Hubbard, V. Oakley and J.F. Merkel, *Initial results on laser cleaning at the Victoria & Albert Museum, Natural History Museum and Tate Gallery*, J. Cultural Heritage 4 (2003) 230.
- 112.C. Chevillot and S. Watelet, *Laser cleaning in French museums: towards instating a methodology*, J. Cultural Heritage 4 (2003) 27.

- 113.J. Kolar, M. Strlic, D. Müller-Hess, A. Gruber, K. Troschke, S. Pentzien and W. Kautek, *Laser cleaning of paper using Nd:YAG laser running at 532 nm*, J. Cultural Heritage 4 (2003) 185.
- 114.K. Ochocinska, A. Kaminska, G. Sliwinski, *Experimental investigations of stained paper documents cleaned by the Nd:YAG laser pulses*, J. Cultural Heritage 4 (2003) 188.
- 115.E. Drakaki, A.G. Karydas, B. Klinkenberg, M. Kokkoris, A.A. Serafetinides, E. Stavrou, R. Vlastou and C. Zarkadas, *Laser cleaning on Roman coins*, Appl. Phys. A 79 (2004) 1111.
- 116.S. Siano, R. Salimbeni, R. Pini, A. Giusti and M. Matteini, *Laser cleaning methodology for the preservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti*, J. Cultural Heritage 4 (2003) 140.
- 117.G. Wiedemann, M. Schulz, J. Hauptmann, Hans-Günter Kuscha, S. Müllera, M. Panznera and H. Wusta, *Laser cleaning applied in the restoration of a medieval wooden panel chamber at Pirna*, J. Cultural Heritage 1 (2000) 247.
- 118.V.V. Golovlev, M.J. Gresalfi, J.C. Miller, D. Anglos, K. Melesanaki, V. Zafiropulos, G. Romer and P. Messier, *Laser characterization and cleaning of 19th century daguerreotypes II*, J. Cultural Heritage 4 (2003) 134.
- 119.P. Bracco, G. Lanterna, M. Matteini, K. Nakahara, O. Sartiani, A. de Cruz, M.L. Wolbarsht, E. Adamkiewicz and M. Perla Colombini, *Er:YAG laser: an innovative tool for controlled cleaning of old paintings: testing and evaluation*, J. Cultural Heritage 4 (2003) 202.
- 120.J.H. Scholten, J.M. Teule, V. Zafiropulos and R.M.A. Heeren, *Controlled laser cleaning of painted artworks using accurate beam manipulation and on-line LIBS-detection*, J. Cultural Heritage 1 (2000) 215.

Capítulo 3

Clasificación cronocultural de objetos arqueológicos de bronce mediante espectrometría de plasmas inducidos por láser

3.1. Introducción

Los objetos metálicos son las muestras arqueológicas más apreciadas debido a su edad y su valor patrimonial intrínseco. A lo largo de la historia han aparecido nuevas aleaciones metálicas con distintas propiedades físicas, composición y uso que han dado lugar a la Edad de los Metales. Consecuentemente, se ha producido una evolución en el tiempo de la materia prima empleada en la producción de estas piezas. En la Figura 3.1 se describe una clasificación cronológica de la Edad de los Metales en función de la composición de las piezas en el Mediterráneo Oriental¹ y en el Sureste de la Península Ibérica.² Como se observa, la Edad del Bronce en el Mediterráneo Oriental abarca desde 3500 A.C. hasta 1500 A.C. y se puede dividir en tres periodos diferentes: Edad del Bronce Inicial (c. 3500-2000 A.C.), Edad del Bronce Medio (2000-1600 A.C.) y Edad del Bronce del Final (1600-1150 A.C.). Por el contrario, la escala de tiempo en la Península Ibérica² es diferente y va desde 2500-2400 A.C. a 850 A.C. Esta diferencia cronológica se atribuye a que la metalurgia del bronce comenzó en Turquía y poco después esta tecnología se extendió a otras áreas hasta llegar varios siglos más tarde a la Península Ibérica.

Debido a que el tipo de aleación metálica ha evolucionado con el tiempo, el conocimiento de la composición elemental de este tipo de muestras hace posible la asignación del periodo de manufactura y la clasificación de objetos metálicos. Por ejemplo, el contenido de arsénico en aleaciones de bronce fue relativamente elevado durante la Edad del Bronce Inicial. Sin embargo, este elemento fue substituido primero por estaño en la Edad del Bronce Medio, por aleaciones de estaño-plomo en el Bronce Final y finalmente por hierro durante la Edad del Hierro. Se debe tener en cuenta, sin embargo, que los distintos periodos podían solapar debido sobre todo a que aparecían nuevas técnicas mientras que la tecnología previa continuaba siendo desarrollada y mejorada.

Actualmente, se han utilizado con bastante éxito una gran variedad de técnicas (espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x, fluorescencia de rayos-x, difracción de rayos-x, espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y espectrometría de emisión atómica por acoplamiento inductivo de plasma) en la caracterización de objetos arqueológicos³ con gran exactitud y precisión en los resultados.^{4,5}

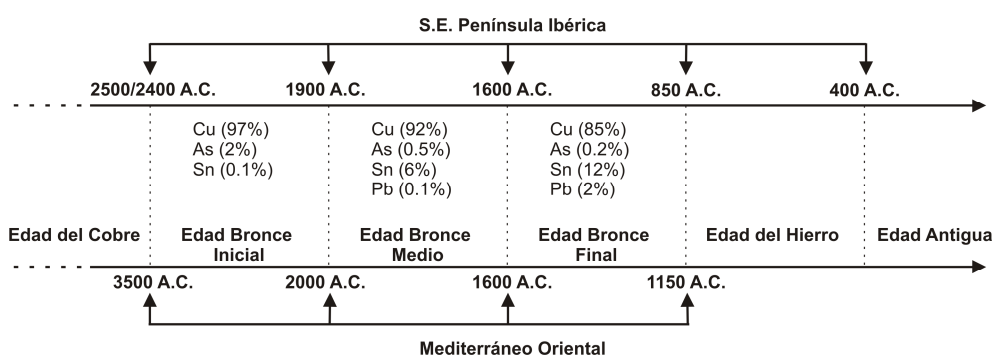


Figura 3.1. Clasificación cronocultural de la Edad de los Metales en base a los constituyentes elementales utilizados en la fabricación de objetos en el Mediterráneo Oriental y el Sureste de la Península Ibérica.

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, algunas de estas técnicas son destructivas y necesitan extraer una porción de muestra para analizarla en laboratorio mientras que otras son muy sofisticadas, caras y complejas, incapaces de manipular muestras de gran tamaño. Aunque a menudo los parámetros analíticos de interés obtenidos mediante espectrometría de plasmas inducidos por láser (LIBS) no son del todo satisfactorios, otros atributos como la rapidez y la capacidad de realizar análisis in-situ sin preparación de muestras hacen de LIBS una alternativa apropiada para el análisis cuantitativo no invasivo. La técnica se ha probado en el campo del patrimonio cultural como una herramienta avanzada en la limpieza de objetos de arte, así como en la caracterización y restauración de piezas y objetos de interés cultural. Las muestras arqueológicas inspeccionadas incluyen metales,⁶⁻⁸ cerámica,⁹⁻¹¹ cuadros,^{12, 13} rocas,^{14, 15} mármol¹⁶ y documentos y manuscritos.^{17, 18} Otros estudios implican la evaluación de los cambios físicos y químicos inducidos por radiación láser IR, vis y UV en pigmentos antiguos presentes en obras de arte,¹⁹⁻²² estudios de degradación de rocas,^{23, 24} limpieza de edificios,²⁵ piezas metálicas²⁶ y restauración de obras de arte pintadas.²⁷

Mientras LIBS es ciertamente capaz de producir resultados analíticos con gran exactitud,²⁸⁻³³ pocos artículos hacen referencia al análisis cuantitativo de muestras antiguas^{10, 34-36} debido a: (a) dificultad para encontrar material de referencia adecuado, (b) grandes variaciones en la distribución superficial y en profundidad de los constituyentes metálicos y (c) efectos de matriz. Recientemente, Colao et al.³⁴ han presentado un procedimiento para cuantificar los componentes mayoritarios y minoritarios en cerámica y aleaciones de bronce basándose en el cálculo de temperaturas electrónicas a partir de la ecuación de Boltzmann. Por otro lado, Lazic et al.³⁶ han desarrollado un método para cuantificar mármoles antiguos, teniendo en cuenta la variabilidad de la tasa de ablación, la temperatura del plasma y la densidad electrónica.

En este trabajo, se ha empleado la espectrometría de plasmas inducidos por láser para la caracterización química de objetos arqueológicos pertenecientes a

distintas épocas de la Edad de los Metales. Se han analizado y clasificado treinta y siete objetos de diferentes formas y tamaños. Además, se discute el efecto de la morfología de la muestra en la señal LIBS y la influencia de los efectos de matriz en el análisis cuantitativo de estas muestras. Con los resultados obtenidos se ha demostrado que la clasificación cronocultural de bronce arqueológicos mediante LIBS, en base al contenido de arsénico de las piezas, está bien correlacionada con la datación realizada mediante criterios arqueológicos.

3.2. Experimental

3.2.A. Instrumentación

En la Figura 3.2 se muestra un diagrama de la configuración experimental empleada. De esta forma, en este estudio se ha utilizado el segundo armónico (532 nm) de un láser Q-switched Nd: YAG con una distribución homogénea de energía a lo largo de la sección cruzada del haz (Spectron, modelo SL 284, 5 ns de ancho de pulso y 4 mm de diámetro de haz) para generar microplasmas en la superficie de la muestra a presión atmosférica. La energía por pulso se estableció en el rango 12-15 mJ con el objetivo de evitar daños sobre las muestras. Así, la medida se monitorizó con un medidor piroeléctrico (Gentec, modelo ED-200).

El haz fue expandido tres veces mediante un sistema óptico formado por dos lentes (una lente divergente BK7 con 25 mm de distancia focal y una lente convergente BK7 con 75 mm de distancia focal) para luego ser enfocado sobre la superficie de la muestra con una lente de vidrio de 50 mm de distancia focal. Las muestras se colocaron en una posición establecida para mantener fija la distancia lente- muestra (LTSD) en todos los casos. Las muestras se sujetaron en un portamuestras fijado a un sistema de traslación x e y formado por la combinación de dos etapas de traslación lineales (Physik Instrument) controladas por ordenador. Las etapas poseen un recorrido del eje de 0.5 mm/rev, una resolución del motor de 0.06 μm y una velocidad máxima de 0.5 mm/s.

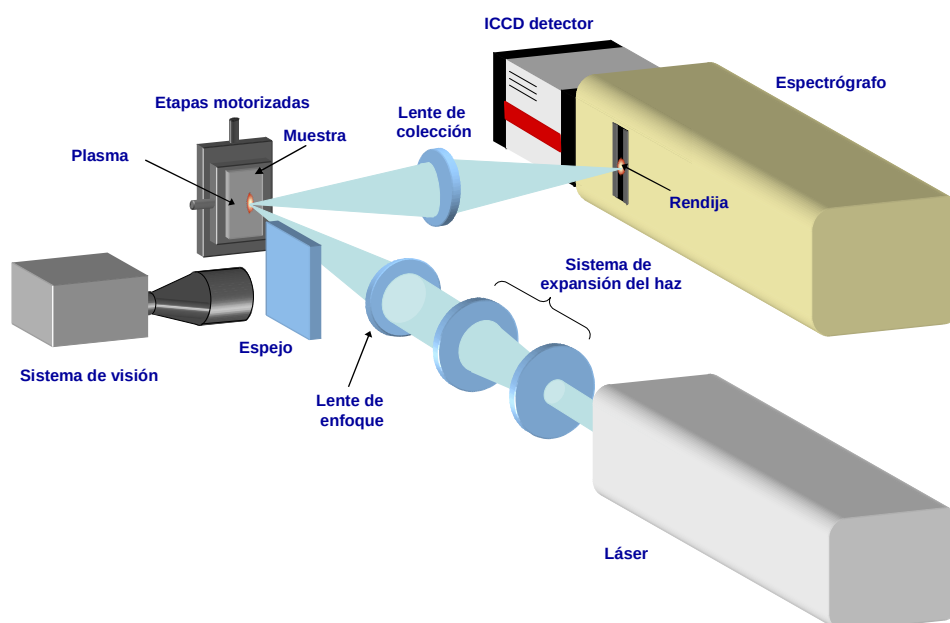


Figura 3.2. Diagrama esquemático de la configuración experimental empleada en el microanálisis LIBS de muestras arqueometalúrgicas.

Además, el recorrido del motor es de 25 mm y 100 mm para las etapas de traslación x e y , respectivamente.

El sistema experimental también contaba con un sistema de visión formado por un objetivo-zoom y una cámara CCD que ayudaba al posicionamiento de la muestra y permitía examinar en todo momento el cráter formado en la superficie de ésta. Con esta configuración, el diámetro del cráter fue menor a 60 μm de forma que el efecto sobre la muestra era prácticamente inapreciable. La luz del plasma fue recogida a ángulo normal mediante una lente plano convexa de cuarzo (diámetro= 25.4 mm) con una distancia focal de 100 mm y enfocada en la rendija de entrada de un espectrógrafo Czerny-Turner de 0.5 m de distancia focal (Chromex, modelo 500

IS, f# 8 y equipado con tres redes de difracción intercambiables de 300, 1200 y 2400 líneas mm⁻¹). La emisión del plasma se recogió con un detector de carga intensificado (ICCD, Stanford Computer Optics, modelo 4Quik 05) con 768 x 512 píxeles, cada uno de 7.8 µm x 8.7 µm. Esta configuración proporciona una ventana espectral de ~15 nm y una resolución espectral de 0.02 nm píxel⁻¹ usando una rendija de entrada al espectrógrafo de 50 µm y la red de 2400 líneas mm⁻¹. El funcionamiento del detector se controló con el software 4Spec. Las condiciones experimentales empleadas para todas las muestras fueron de 500 ns de delay, 500 ns de tiempo de integración y 750 MCP de voltaje.

3.2.B. Descripción de muestras

Se han caracterizado por LIBS un conjunto de treinta y siete objetos metálicos procedentes de Frigiliana (Málaga), un pueblo situado en el Sureste de la Península Ibérica. Las muestras fueron encontradas en los yacimientos arqueológicos de “Poyos del Molinillo” y “Cerrillo de las Sombras”, y datadas por criterio arqueológico tales como la forma y características del objeto, su uso y la cerámica encontrada en el mismo lugar, como perteneciente a las Edades del Bronce y del Hierro.^{37, 38} Este conjunto de piezas incluye brazaletes, cinceles, puñales, fíbulas, sellos y anillos. En la Figura 3.3 se muestra una selección de las piezas metálicas estudiadas. Para el análisis cuantitativo realizado se emplearon patrones de bronce certificados que contenían cobre, arsénico, estaño, plomo e hierro. Las composiciones elementales se encuentran resumidas en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición elemental en porcentaje (p/p) para los bronce certificados utilizados en el análisis cuantitativo de los objetos arqueológicos.

Muestras	Fe (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Sn (%)	Sb (%)	Pb (%)	Bi (%)
UE-10	0.31	0.97	82.7	0.30	0.00	14.7	0.36	0.32	0.00
UE-15	0.14	0.24	87.1	0.16	0.09	10.8	0.61	0.50	0.00
BNF50-C1	0.18	1.79	75.3	0.85	0.18	9.80	0.52	11.2	0.00
SEB6	0.42	0.86	85.2	5.21	0.08	6.74	0.08	0.08	0.60
CAS3 A	0.00	0.00	96.7	0.00	2.92	0.36	0.00	0.00	0.00

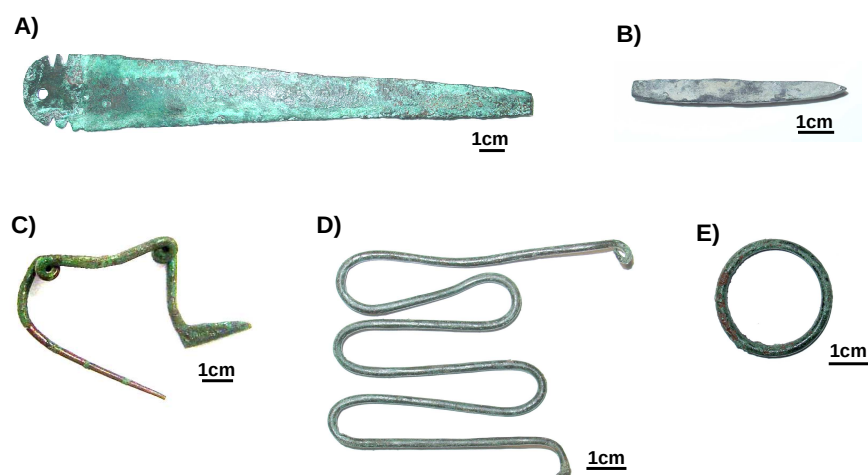


Figura 3.3. Fotografías de algunas de las muestras analizadas por LIBS: A) Puñal (#4), B) cincel (#3), C) fibula (#10), D) sello (#19) y E) anilla (#28).

3.3. Resultados y discusión

3.3.A. Caracterización espectral y efecto de la morfología de la muestra en la señal LIBS

En la caracterización de muestras de interés patrimonial mediante LIBS es esencial la selección de una ventana espectral que permita el reconocimiento de todos los constituyentes y además proporcione una fuente de información sobre la materia prima empleada en su producción y el origen del objeto. Para este trabajo, se eligió una única ventana espectral en el rango 234-252 nm de forma que se pudiesen medir simultáneamente todos los elementos de interés, asegurando un mínimo daño en la muestra. En la Figura 3.4 se exponen dos espectros LIB típicos correspondientes a dos muestras de bronce. Las principales líneas de emisión están etiquetadas en el espectro. Hay que resaltar que aunque la línea de Fe (I) a 234.83 nm esta al final del espectro, no se ha observado interferencia alguna con la línea

de As (I) a 234.98 nm. Como se observa, esta clase de muestras son aleaciones de cobre que contienen arsénico, estaño, plomo y hierro como componentes minoritarios. Además, durante la caracterización de estas piezas se encontraron otros elementos como calcio, sodio, magnesio y silicio en forma de impurezas sobre la superficie del objeto. Se han utilizado las líneas de Cu (I) a 244.16 nm, As (I) a 234.98 nm, Sn (I) a 249.57 nm, Pb (I) a 247.64 nm y Si (I) a 243.51 nm. Las aleaciones de cobre a menudo presentan heterogeneidades y oxidación superficial debido a los tratamientos térmicos aplicados en la producción de la pieza y también a la degradación medioambiental del objeto a lo largo de su historia. Este hecho puede provocar variaciones en la morfología de la pieza y en la composición elemental de

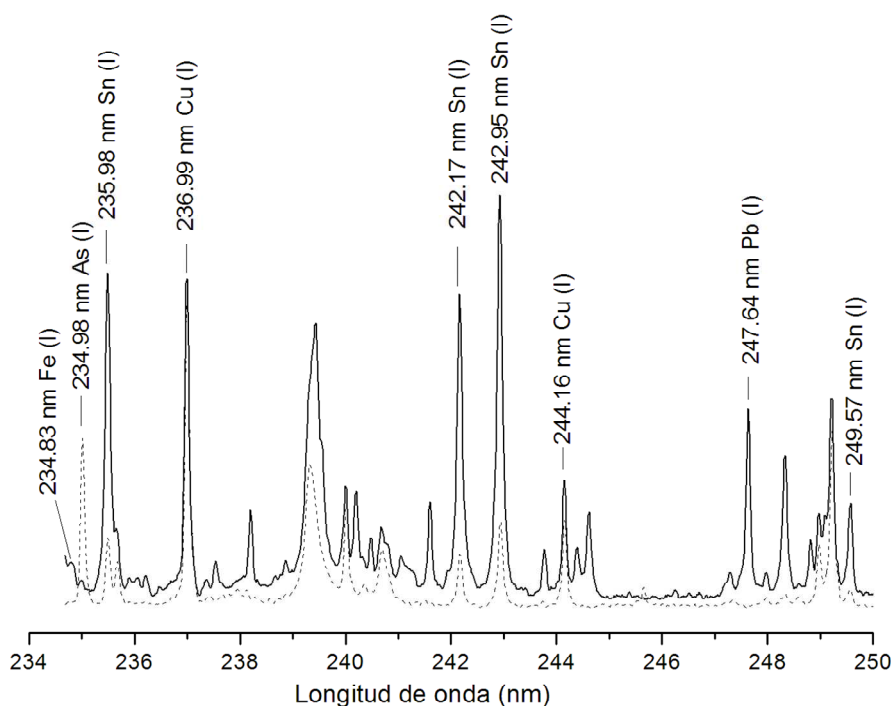


Figura 3.4. Espectro LIB obtenido para dos broncees certificados: BNF50-C1 (línea continua) y CAS3A (línea discontinua), que presenta una concentración de arsénico del 3%.

la aleación que puede afectar a la fiabilidad del análisis cuantitativo. Para comprobar estos efectos se eligió una pieza pequeña (pieza 1, datada por criterios arqueológicos en la Edad del Hierro) para realizar análisis en lateral y en profundidad, para de este modo comprobar estos efectos. Para realizar el perfil de profundidad se escogieron dos zonas (una zona verde y una zona negra). En la Figura 3.5 se exponen los perfiles de profundidad llevados a cabo en ambas zonas para Si, Cu y Sn.

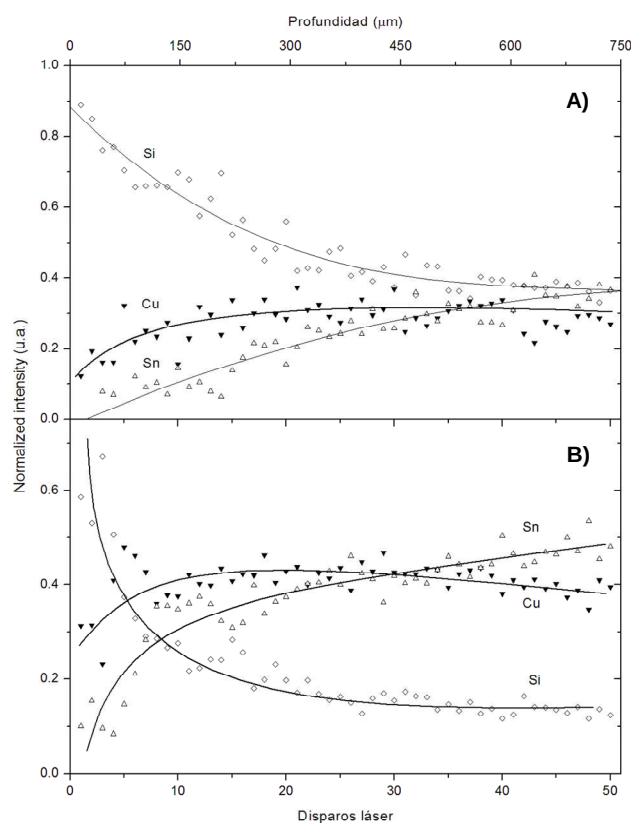


Figura 3.5. Perfiles de profundidad para Si (◇), Cu (▼) y Sn (△) expresados como intensidad de pico normalizado en: zona verde (4A) y zona negra (4B) de un objeto (#18) perteneciente a la Edad del Hierro.

La zona verde (Figura 3.5A) es una región muy sucia con distintas capas de corrosión, manifestado por su alto contenido en silicio y su baja concentración de cobre y estaño, así como por la necesidad de eliminar más de 450 μm de espesor en la superficie de la muestra para descubrir la matriz de bronce. Por el contrario, en la zona negra (Figura 3.5B), solo fueron necesarios alrededor de 10 disparos láser para conseguir una señal estable. Se empleó una muestra corroída de bronce de espesor conocido para convertir el número de disparos láser en profundidad. El valor de la tasa de ablación se estimó en 15 μm por pulso, asumiendo que esta tasa de ablación calculada en el bronce de referencia sería equivalente en el bronce arqueológico puesto que los constituyentes en la capa de oxidación así como las condiciones experimentales de análisis fueron similares en ambas muestras. Como se demuestra, el espesor de las incrustaciones cambia entre 750-500 μm y 200-150 μm y la composición elemental puede variar en función de la zona analizada.

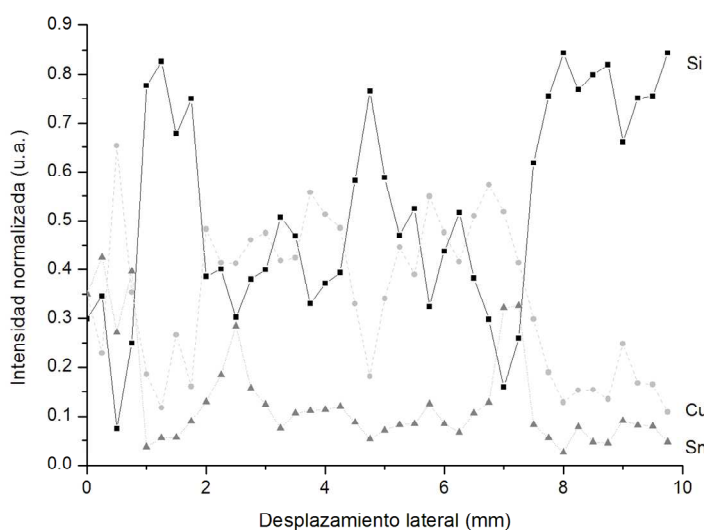


Figura 3.6. Perfiles laterales expresados como intensidad de pico normalizado para Cu (●), Si (■) y Sn (▲). Los datos fueron adquiridos en intervalos de 250 μm a lo largo del eje x. Estos resultados demuestran una heterogeneidad significativa en la superficie de la muestra.

La variación en la composición superficial de un bronce antiguo se estudio tras analizar 20 posiciones distintas a lo largo de la muestra. En la Figura 3.6 se muestran los perfiles laterales para la composición de silicio, cobre y estaño, confirmando una heterogeneidad significativa en la distribución superficial de los constituyentes del bronce.

3.3.B. Análisis cuantitativo de objetos arqueológicos metálicos

En un primer paso se llevaron a cabo curvas de calibración para los cinco elementos estudiados. En la Tabla 3.2 se encuentran resumidos los resultados obtenidos por LIBS para Cu, As, Sn, Pb y Fe. Los datos fueron obtenidos mediante acumulación de tres disparos láser en cada posición de la muestra después de 10 disparos láser de limpieza. Cada patrón certificado de referencia se midió diez veces. Sin embargo, en la Figura 3.7 no se observa una correlación aparente entre la concentración de cobre y la intensidad de la señal obtenida por LIBS. Este hecho se atribuye a los efectos de matriz de las aleaciones de cobre que proporcionan un comportamiento distinto del plasma, debido a una variación en las propiedades físicas y químicas de los constituyentes de la matriz metálica y consecuentemente

Tabla 3.2. Parámetros analíticos de interés para los cinco elementos analizados cuantitativamente.

Elemento	Línea espectral (nm)	Coefficiente correlación (R ²)	Límite superior (%)	RSD ^a (%)	RSD ^b (%)	C _{LOD} ^c (mg g ⁻¹)
Cobre	244.16	0.9922	96.7	1.6	10.0	10
Arsénico	234.98	0.9987	2.9	7.6	8.0	0.20
Estaño	249.57	0.9810	14.7	11.5	17.0	2.70
Plomo	247.64	0.9997	11.2	18.7	12.0	0.25
Hierro	234.83	0.9926	0.42	28.5	5.0	0.15

^a Precisión expresada como RSD (%) de la línea de cada elemento.

^b Precisión expresada como RSD (%) de la señal de fondo a cada lado de la señal espectral a la concentración utilizada para calcular el límite de detección.

^c Límite de detección calculado a partir de la ecuación:

$$C_{LOD} = \frac{(3 \cdot C \cdot RSD_b)}{S/B}$$

en la masa ablacionada y en otros procesos que ocurren en el plasma.³³ Para ello, se realizó una normalización a la señal de fondo en el plasma³⁶ (Figura 3.7B) para compensar las fluctuaciones de la señal y minimizar la influencia debida a la variabilidad en la tasa de ablación. En la Figura 3.7C se detalla una mejora significativa en los coeficientes de correlación de la curva de calibrado del cobre. Hay que tener también en cuenta, que posiblemente la buena corrección obtenida tras la normalización al fondo, en este caso puede ser debida a una combinación de

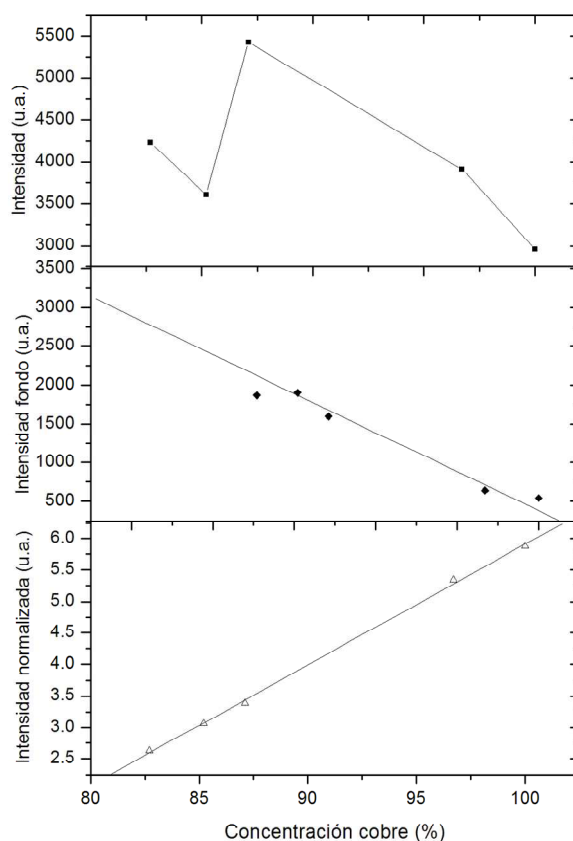


Figura 3.7. Curva de calibrado del cobre sin normalizar (A), intensidad de la señal de fondo (B) mostrando los efectos de matriz y curva de calibrado del cobre tras normalizar al fondo (C).

patrones de referencia pobres en zinc así como a una optimización de las condiciones experimentales (alta energía en la superficie de la muestra y duración de pulso corto).

A partir de la Tabla 3.2, se puede observar como la linealidad de la curva de calibrado obtenida para los cinco elementos fue excelente, siendo el valor de R^2 mejor a 0.98 en todos los casos. Otros valores calculados fueron la precisión de las medidas, la desviación estándar relativa de la señal fondo y los límites de detección. La precisión medida por LIBS varía desde 1.6% hasta 28.5% para los cinco elementos estudiados, los cuales están dentro de los niveles típicos de reproducibilidad que ofrece la técnica. Hay que tener en cuenta que en todos los casos, los valores de *R.S.D.* aumentan cuando la concentración del elemento disminuye. Por otro lado, los valores de *R.S.D.* para el fondo fueron mejores a 17%. Los límites de detección fueron 10 mg g⁻¹, 0.20 mg g⁻¹, 2.7 mg g⁻¹, 0.25 mg g⁻¹ y 0.15 mg g⁻¹ para Cu, As, Sn, Pb y Fe, respectivamente. Debido al uso de líneas muy débiles para evitar efectos de auto-absorción en las medidas, los límites de detección de cobre y estaño fueron más altos de lo que cabría esperar. A pesar de esto, estos valores están de acuerdo con las necesidades de un análisis arqueológico.

Después de construir la curva de calibrado para cada elemento y asegurar el máximo nivel de confianza en el análisis cuantitativo de las muestras arqueológicas, se analizaron un mínimo de cinco posiciones distintas (por acumulación de 3 disparos láser en cada posición tras 10 disparos de limpieza) en cada muestra para evitar el problema de la heterogeneidad lateral descrita arriba. Además, la zona de análisis se seleccionó usando el sistema de visión descrito en el experimental para evitar las zonas de corrosión superficial. De este modo, se puede asegurar una buena exactitud de las medidas. Así, se determinó la concentración promediada para cada elemento. En la Tabla 3.3 se recogen los resultados obtenidos para Cu, as, Sn, Pb y Fe correspondientes a los 37 objetos de la Edad del Bronce y la Edad del Hierro.

Tabla 3.3. Composición química en porcentaje (p/p) de los bronce analizados por LIBS. Los resultados fueron obtenidos a partir de la curva de calibrado de la Tabla 3.2.

Objeto	Muestras	Cobre (%)	Arsénico (%)	Estaño (%)	Plomo (%)	Hierro (%)
1	Brazalete 1	88.7	N/D ^b	4.2	3.3	2.7
2	Brazalete 2	89.4	N/D	7.5	0.6	1.4
3	Cincel ^a	97.1	1.8	N/D	N/D	N/D
4	Puñal ^a	97.2	1.7	N/D	N/D	N/D
5	Pendiente	94.3	0.6	4.0	N/D	N/D
6	Fíbula 1	95.1	0.2	2.8	0.1	0.01
7	Fíbula 2	82.5	N/D	15.6	0.1	0.8
8	Fíbula 3	90.3	0.2	7.9	N/D	0.5
9	Fíbula 4	88.6	N/D	9.6	0.1	0.5
10	Fíbula 5	85.1	N/D	12.0	0.9	0.9
11	Fíbula 6	94.9	N/D	2.4	1.7	N/D
12	Fíbula 7	77.6	N/D	16.7	1.5	3.3
13	Fíbula 8	98.9	N/D	0.05	N/D	N/D
14	Fíbula 9	96.6	N/D	1.7	0.4	0.3
15	Fíbula 10	92.2	N/D	6.4	N/D	0.3
16	Filo cincel ^a	97.4	1.6	N/D	N/D	N/D
17	Aguja	89.9	N/D	6.4	0.7	1.8
18	Pieza 1	98.1	N/D	0.8	N/D	N/D
19	Pieza 2	92.7	N/D	4.4	0.6	1.2
20	Pieza 3	98.9	N/D	0.05	N/D	N/D
21	Pieza 4	92.3	0.3	5.9	0.2	0.3
22	Pieza 5	95.9	N/D	2.0	0.3	0.8
23	Pieza 6	91.1	0.2	4.2	1.6	1.8
24	Pieza 7	97.1	N/D	0.9	N/D	0.9
25	Pieza 8	86.7	0.2	5.3	3.5	3.3
26	Pieza 9	89.9	N/D	2.6	4.7	1.6
27	Pieza 10	98.1	N/D	0.05	0.3	0.5
28	Anillo 1	83.1	N/D	16.0	N/D	N/D
29	Anillo 2	92.7	N/D	3.9	0.4	1.9
30	Anillo 3	90.6	N/D	6.1	0.7	1.5
31	Anillo 4	95.7	0.2	2.6	N/D	0.4
32	Anillo 5	88.5	N/D	7.9	2.7	N/D
33	Anillo 6	72.9	0.05	14.3	11.6	0.2
34	Varilla	91.9	0.2	5.7	1.1	N/D
35	Talón cincel ^a	97.7	1.3	N/D	N/D	N/D
36	Pinza 1	89.7	N/D	3.4	4.7	1.1
37	Pinza 2	91.6	N/D	5.7	1.4	0.2

^a Muestras procedentes del yacimiento arqueológico de “Poyos del Molinillo”.

^b N/D hace referencia a un elemento no detectado.

3.3.C. Clasificación cronocultural mediante LIBS

Se empleó un análisis de cluster con el objetivo de identificar diferencias o similitudes que ayuden a clasificar cronoculturalmente las muestras analizadas. En un primer paso, y teniendo en cuenta que el arsénico es el parámetro empleado para buscar posibles diferencias entre muestras, se construyó una gráfica Cu *vs.* As a partir de los datos de la Tabla 3.3. Los resultados se presentan en la Figura 3.8. Como se observa, sería posible distinguir dos grandes grupos de datos. Un conjunto está formado por bronce antiguos con un alto contenido en arsénico en el rango 1.3-1.9%. En estas muestras (#3, #4, #16 y #35) el contenido en elementos minoritarios es insignificante y el grupo se puede asignar como perteneciente a la Edad del Bronce.

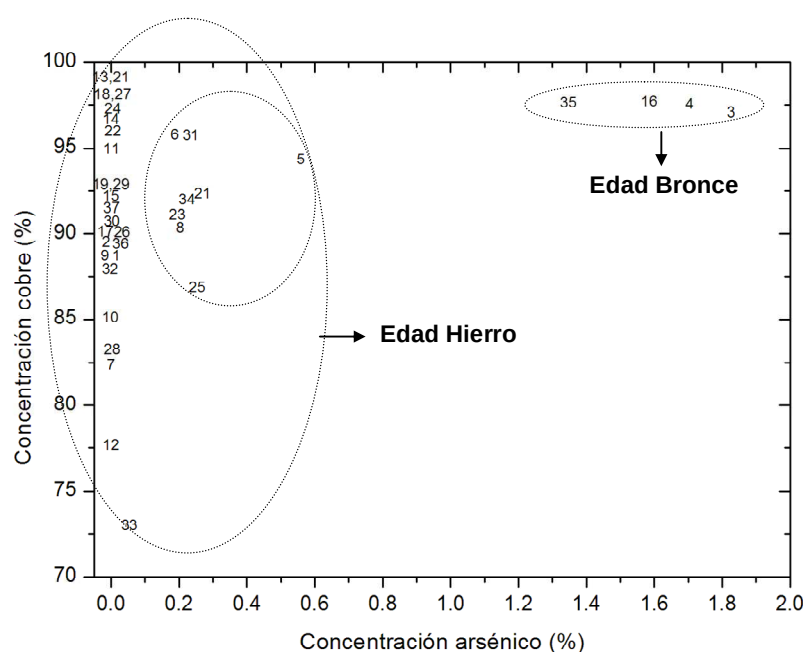


Figura 3.8. Comparación de las concentraciones de cobre y arsénico calculadas por LIBS para el conjunto de 37 muestras arqueológicas.

Otro grupo de datos exhibe un contenido de arsénico por debajo a 0.2%, mientras que otros elementos aleantes como Sn, Pb y Fe presentan una concentración promediada de 5.2%, 1.2% y 0.8% respectivamente. Estas piezas se podrían asumir dentro de la Edad del Hierro. En este último conjunto, fue posible identificar un grupo disperso de ocho piezas (#5, #6, #8, #21, #23-25 y #31) con una concentración de arsénico entre 0.2% y 0.5% y que podría indicar que pertenecen a la Edad del Bronce Medio o Final. En este caso, y de acuerdo con el criterio arqueológico, la concentración de los elementos minoritarios y el contexto donde las muestras fueron encontradas, estos bronce antiguos se clasifican dentro de la Edad del Hierro. Finalmente, para verificar la existencia de otros grupos, se realizó un análisis de cluster por correlación de las relaciones de concentración As/Cu, Sn/Cu, Pb/Cu y Fe/Cu y cálculo de la distancia Euclidiana entre muestras. Estos resultados se muestran en el dendrograma de la Figura 3.9. De esta forma, es posible corroborar la presencia de un primer grupo de piezas (#3, #4, #16 y #35) que pertenecen al Bronce Antiguo, un segundo grupo de 31 piezas (#1, #2, #5-11, #13-15, #17-32, #34, #36 y #37) de la Edad del Hierro y finalmente 2 objetos (#12 y #33) que no se agrupan en ningún conjunto. Además, hay que destacar que no se encontró ninguna correlación entre muestras de igual categoría (por ejemplo fíbulas y anillos) lo que puede indicar que o bien no existía ningún protocolo de manufacturación o bien el origen de las piezas era diferente (Figura 3.10).

3.4. Conclusiones

El análisis de muestras arqueológicas tiene como propósito el obtener la máxima información sobre la estructura del material, el nivel de degradación, la edad y la materia prima empleada en su producción. En este trabajo, se ha demostrado que la técnica LIBS es una herramienta poderosa para caracterizar y clasificar objetos arqueológicos metálicos de distintas formas y tamaños.

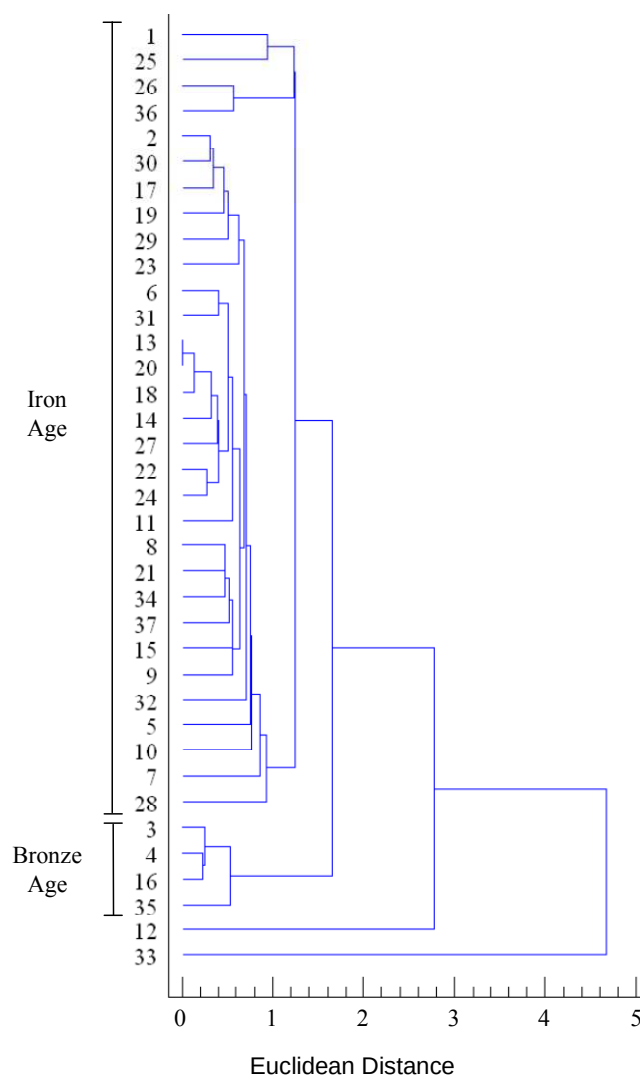


Figura 3.9. Dendrograma de la distancia Euclidiana calculada para As/Cu , Sn/Cu , Pb/Cu y Fe/Cu mostrando los dos cluster obtenidos para la Edad del bronce y la Edad del hierro.

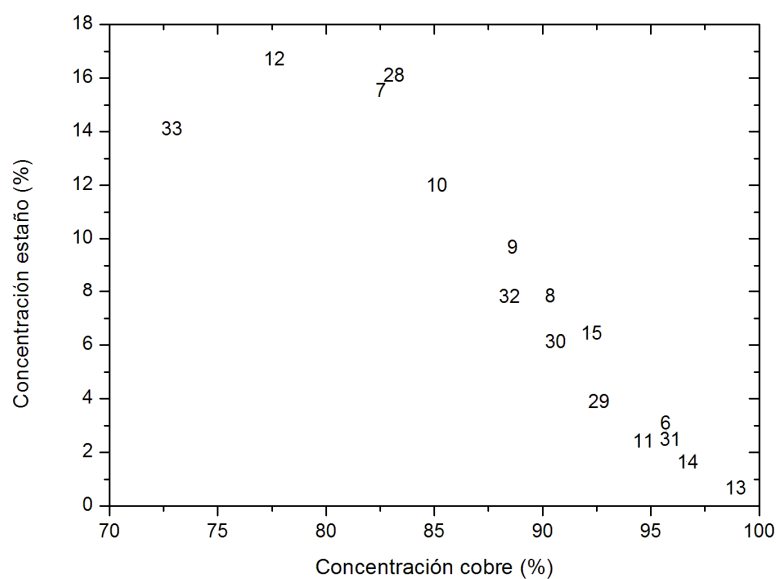


Figura 3.10. Comparación de las concentraciones de cobre y estaño calculadas por LIBS para fíbula (#6-15) y anillos (#28-33).

Sin embargo, el análisis cuantitativo por LIBS es complejo y diversos factores como la heterogeneidad de la muestra, las fluctuaciones pulso a pulso y los efectos de matriz, deben ser tenidos en cuenta para obtener una información fiable sobre la composición química y consecuentemente un registro preciso de la pieza estudiada. De acuerdo con esto, se ha clasificado un conjunto de 37 objetos metálicos considerando en este caso, la concentración de arsénico como un factor clave para distinguir muestras de diversos periodos dentro de la Edad de los Metales.

3.5. Referencias

1. P. Arias and A. Armendáriz, *El Neolítico*, Arlanza ediciones, Madrid, 2000.
2. F. Molina González, J.A. Cámara Serrano; J. Capel Martínez; T. Nájera Colino; and L. Burgos Juárez. Los Millares y la periodización de la Prehistoria Reciente del Sureste, en *La problemática del neolítico en Andalucía y Las Primeras sociedades metalúrgicas en Andalucía*, II-III Prehistoric Symposium in Nerja's Cave, (2004), 142.
3. E. Ciliberto, G. Spoto (Eds.), *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Wiley Interscience, New York, 2000.
4. D. Bourgarit and B. Mille, *The elemental analysis of ancient copper-based artefacts by inductively-coupled-plasma atomic-emission spectrometry: an optimized methodology reveals some secrets of the Vix crater*, Meas. Sci. Technol., 14 (2003) 1538.
5. M.F. Guerra, *Analysis of archaeological metals. The place of XRF and PIXE in the determination of technology and provenance*, X-ray Spectrom., 27 (1998) 73.
6. K. Melessanaki, M.P. Mateo, S.C. Ferrence, P.P. Betancourt and D. Anglos, *The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts*, Appl. Surf. Sci., 197-198 (2002) 156.
7. D.W. Zeng, K.C. Yung and C.S. Xie, *UV Nd:YAG laser ablation of copper: chemical states in both crater and halo studied by XPS*, Appl. Surf. Sci., 217 (2003) 170.
8. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, L. Caneve, A. Giardini and V. Spizzichino, *LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results*, J. Anal. At. Spectrom., 19 (2004) 502.
9. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, V. Spizzichino, I. Borgia, B.G. Brunetti and A. Sgamellotti, *Characterisation of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy*, J. of Cultural Heritage, 4 (2003) 303s.

10. D. Anglos, *Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology*, Appl. Spectrosc., 55 (2001) 186A.
11. J.M. Anzano, M.A. Villoria, I.B. Gornushkin, B.W. Smith and J.D. Winefordner, *Laser-induced plasma spectroscopy for characterization of archaeological material*, Canadian. J. of Anal. Sci. and Spect., 47 (2002) 134.
12. D. Anglos, K. Melesanaki, V. Zafiropulos, M.J. Gresalfi and J.C. Miller, *Laser-induced breakdown spectroscopy for the analysis of 150-year-old daguerreotypes*, Appl. Spectr., 56 (2002) 423.
13. V.V. Golovlev, M.J. Gresalfi, J.C. Miller, D. Anglos, K. Melesanaki, V. Zafiropulos, G. Romer and P. Messier, *Laser characterization and cleaning of 19th century daguerreotypes II*, J. of Cultural Heritage, 4 (2003) 134.
14. R.M. Esbert, C.M. Grossi, A. Rojo, F.J. Alonso, M. Montoto, J. Ordaz, M.C. Pérez de Andrés, C. Escudero, M. Barrera, E. Sebastián, C. Rodríguez-Navarro and K. Elert, *Application limits of Q-switched Nd:YAG laser irradiation for stone cleaning based on colour measurements*, J. of Cultural Heritage, 4 (2003) 50.
15. S. Klein, J. Hildenhagen, K. Dickmann, T. Stratoudaki and V. Zafiropulos, *LIBS-spectroscopy for monitoring and control of the laser cleaning process of stone and medieval glass*, J. of Cultural Heritage, 1 (2000) 287.
16. P. Maravelaki-Kalaitzaki, D. Anglos, V. Kilikoglou and V. Zafiropulos, *Compositional characterization of encrustation on marble with laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001) 887.
17. K. Ochocinska, A. Kaminska and G. Sliwinski, *Experimental investigations of stained paper documents cleaned by the Nd:YAG laser pulses*, J. of Cultural Heritage, 4 (2003) 188.
18. K. Melessanaki, V. Papadakis, C. Balas and D. Anglos, *Laser induced breakdown spectroscopy and hyper-spectral imaging analysis of pigments on an illuminated manuscript*, Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001) 2337.
19. M. Castillejo, M. Martín, M. Oujja, J. Santamaría, D. Silva, R. Torres, A. Manousaki, V. Zafiropulos, O.F. Van den Brink, R.M.A. Heeren, R. Teule and

- A. Silva, *Evaluation of the chemical and physical changes induced by KrF laser irradiation of tempera paints*, J. of Cultural Heritage, 4 (2003) 257.
20. M. Oujja, E. Rebollar and M. Castillejo, *Spectroscopic studies of laser ablation plumes of artwork materials*, Appl. Surf. Sci., 211 (2003) 128.
21. M. Castillejo, M. Martín, D. Silva, T. Stratoudaki, D. Anglos, L. Burgio and R.J.H. Clark, *Laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for analysis of pigments in polychromes*, J. of Cultural Heritage, 1 (2000) 297.
22. M. Chappé, J. Hildenhagen, K. Dickmann and M. Bredol, *Laser irradiation of medieval pigments at IR, VIS and UV wavelengths*, J. of Cultural Heritage, 4 (2003) 264.
23. H.G. Kush, T. Heinze and G. Wiedemann, *Hazardous emissions and health risk during laser cleaning of natural stones*, J. of Cultural Heritage, 4 (2003) 38.
24. S. Siano, F. Margheri, R. Pini, P. Mazzinghi and R. Salimbeni, *Cleaning processes of encrusted marbles by Nd:YAG lasers operating in free-running and Q-switching regimes*, Appl. Opt., 36 (1997) 7073.
25. A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. Caballero and R. Sastre, *Cleaning graffiti on urban buildings by use of second and third harmonic wavelength of a Nd:YAG laser: a comparative study*, Appl. Surf. Sci., 207 (2003) 86.
26. R. Pini, S. Siano, R. Salimbeni, M. Pasquinucci and M. Miccio, *Tests of laser cleaning on archeological metal artefacts*, J. of Cultural Heritage, 1 (2000) 129.
27. S. Giorgiou, V. Zafiropulos, D. Anglos, C. Balas, V. Tornari and C. Fotakis, *Excimer laser restoration of painted artworks: procedures, mechanisms and effects*, App. Surf. Sci., 127–129 (1998) 738.
28. E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi and G. Cristoforetti, *Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches*, Spectrochim. Acta part B, 57 (2002) 1115.
29. M. Sabsabi and P. Cielo, *Quantitative Analysis of Aluminum Alloys by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Plasma Characterization*, Appl. Spect., 49 (1995) 499.

30. S. Palanco and J.J. Laserna, *Full automation of a laser-induced breakdown spectrometer for quality assessment in the steel industry with sample handling, surface preparation and quantitative analysis capabilities*, J. Anal. At. Spectrom., 15 (2000) 1321.
31. C. Aragón, J.A. Aguilera and F. Peñalba, *Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd:YAG laser*, Appl. Spectros., 53 (1999) 1259.
32. G. Galbács, I.B. Gornushkin, B.W. Smith and J.D. Winefordner, *Semi-quantitative analysis of binary alloys using laser-induced breakdown spectroscopy and a new calibration approach based on linear correlation*, Spectrochim. Acta Part B, 56 (2001) 1159.
33. O.V. Borisov, X.L. Mao, A. Fernandez, M. Caetano and R.E. Russo, *Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration behavior during laser ablation of binary Cu–Zn Alloys*, Spectrochim. Acta Part B, 54 (1999) 1351.
34. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic and V. Spizzichino, *Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks—application on multi-layered ceramics and copper based alloys*, Spectrochim. Acta Part B, 57 (2002) 1219.
35. A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao and R. Fantoni, *Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach*, Spectrochim. Acta B, 59 (2004) 1431.
36. V. Lazic, R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone and V. Spizzichino, *Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate*, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004) 429.
37. M. Cortés Sánchez, *Private Communication*.
38. A. Arribas Palau, *La necrópolis fenicia del Cortijo de las Sombras (Frigiliana, Málaga)*. Pyrenae, 5 (1971) 185-244.

Capítulo 4

Caracterización química y clasificación cronocultural de monedas antiguas mediante LIBS y aplicación de métodos quimiométricos

4.1 Introducción

La historia de las monedas de Alejandría se extiende desde la edad antigua hasta la actualidad.¹⁻³ Antiguamente, la provincia de Egipto ocupaba una posición estratégica dentro de los dominios del Imperio Romano. Por este motivo, estaba sujeta a un control especial por parte del gobierno del emperador. Una de las primeras medidas de intervención fue establecer un sistema monetario independiente del resto del Imperio. Así, se supervisó el intercambio comercial con otras ciudades. Durante el reinado de Tiberius (16 AD-37 AD) se estableció el sistema monetario basado en el tetradracma, que continuó ininterrumpidamente hasta la reforma monetaria de Diocleciano, en 296 AD. Sin embargo, a lo largo de su existencia, el tetradracma sufrió fuertes devaluaciones, paralelas a las sucesivas crisis económicas del Imperio. Este hecho lleva asociado una evolución de la composición química de estas monedas a lo largo de la historia. Consecuentemente, el conocimiento del contenido en metal noble se considera un factor fundamental en la comprensión de la historia y economía de Egipto durante el Imperio Romano. Por otro lado, a través del conocimiento en detalle de las aleaciones metálicas empleadas en la época, sería posible extraer algunas

conclusiones adicionales acerca de la tecnología empleada en cada oficina monetaria.

Como se ha mencionado en las diferentes secciones de este trabajo, la capacidad de la espectrometría de plasmas inducido por láser (LIBS) ha sido extensamente probada tanto en el análisis de Patrimonio Cultural⁴ de: metales antiguos,⁵⁻⁸ cerámica arqueológica,⁹⁻¹⁰ documentos¹¹ y pigmentos en obras de arte,¹²⁻¹³ como en la restauración y conservación de cualquier propiedad patrimonial.¹⁴⁻¹⁶ De esta forma, LIBS es capaz de realizar análisis cualitativos y cuantitativos con el mínimo daño en la pieza.¹⁷

Recientemente, se realizó un análisis cuantitativo de monedas romanas antiguas¹⁸ por LIBS, comparando el método de la curva de calibrado y un método libre de calibración (CF-LIBS). Las muestras analizadas consistían en aleaciones cuaternarias de cobre-zinc-estaño-plomo pero los resultados obtenidos presentaban pequeñas discrepancias entre ambos métodos, probablemente debido a la pátina residual presente en la superficie de las muestras y la no-estequiometría del plasma. Luque de Castro y colaboradores¹⁹ desarrollaron un estudio complementario en monedas antiguas mediante LIBS y XRF. La información superficial que ofrece la fluorescencia de rayos-x junto con la información tomográfica y en profundidad de LIBS hizo posible el estudio en monedas antiguas que presentan distintos grados de corrosión. En cuanto a la limpieza láser de este tipo de muestras, Pini y colaboradores¹⁵ evaluaron las potenciales ventajas de la técnica para realizar procesos de restauración. Este test de limpieza se llevó a cabo en metales arqueológicos de diferentes yacimientos. Los resultados demostraron la capacidad de la ablación láser para eliminar las distintas capas de alteración y corrosión en este tipo de muestras, permitiendo la preservación de los detalles superficiales.

En este trabajo se discute la evolución de la aleación metálica empleada en el proceso de manufactura de estas monedas basándose en el análisis LIBS y la aplicación de métodos quimiométricos. Con este propósito, se presentarán y

discutirán distintos métodos matemáticos como ANOVA, análisis de componentes principales, análisis discriminante lineal y análisis binario de muestras.

4.2. Configuración experimental

4.2.A. Instrumentación

El sistema LIBS utilizado en este estudio es similar al presentado en el Capítulo 3, así que en esta sección solo se describen brevemente las modificaciones realizadas. En la Figura 4.1 se muestra un diagrama esquemático de la configuración utilizada.

Se ha utilizado el segundo armónico (532 nm) de un láser Q-switched Nd:YAG con una distribución homogénea de energía (Spectron, modelo SL 284, 5 ns de ancho de pulso y 4 mm de diámetro de haz) para generar microplasmas en la superficie de la muestra a presión atmosférica. La energía de salida se estableció en 30 mJ por pulso a una frecuencia de repetición de 2 Hz, para todas las muestras estudiadas. El haz láser fue guiado mediante dos espejos reflexivos (diámetro 25.4 mm) ambos con recubrimiento para la longitud de onda a 532 nm y se enfocó mediante una lente de cuarzo de 100 mm de distancia focal para generar un plasma sobre la superficie del material. El segundo espejo, colocado justo inmediatamente antes de la lente de enfoque era un espejo de cuarzo (Lambda Research Optics, Inc.) reflectivo a 45°, con el objetivo de coleccionar la luz emitida de la muestra en la misma dirección de formación del plasma. La transmisión óptica a 45° a través del espejo fue del 100% entre 200-800 nm excepto en una región espectral de 100 nm, centrada a 532 nm, donde la reflexión óptica era del 100%. La muestra se colocó a 16 mm del punto focal de la lente de forma que la distancia total de trabajo (WD) fue de 116 mm. El diámetro del cráter producido sobre la superficie de la muestra fue aproximadamente de 750 μm . La luz del plasma fue recogida mediante una lente plano convexa de cuarzo (diámetro= 25.4 mm) con distancia focal de 100 mm y enfocada en la rendija de entrada de un espectrógrafo

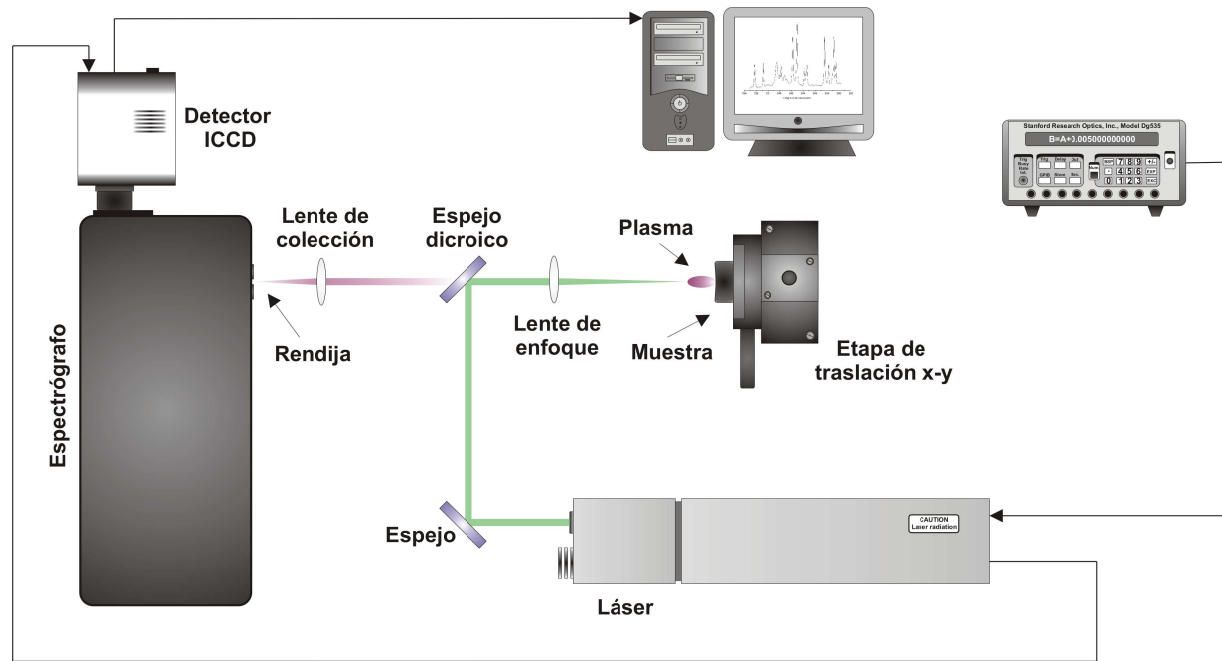


Figura 4.1. Configuración experimental utilizada en el análisis de monedas de bronce antiguas.

Czerny- Turner de 0.5 m de distancia focal (Chromex, modelo 500 IS, f# 8 y equipado con tres redes de difracción intercambiables de 300, 1200 y 2400 líneas mm⁻¹). La emisión espectral se detectó con un detector de acoplamiento de carga intensificado (ICCD, Stanford Computer Optics, modelo 4Quik 05) con 768 x 512 píxeles, cada uno de 7.8 µm x 8.7 µm. Esta configuración proporciona una ventana espectral de ~15 nm y una resolución espectral de 0.02 nm píxel⁻¹ con la red de 2400 líneas mm⁻¹. El funcionamiento del detector se controló con el software 4Spec al igual que en el experimental utilizado en el Capítulo 3. Las condiciones experimentales empleadas fueron de 500 ns de delay, 500 ns de tiempo de integración y 680 MCP de voltaje para todas las muestras. Las muestras se posicionaron en unas etapas motorizadas (Physik Instrument) que permitían el desplazamiento exacto de las muestras en las direcciones *x* e *y*. Además, el láser se controló externamente mediante un generador de retrasos y pulsos (Stanford Research Optics modelo DG535). Los espectros adquiridos se trataron estadísticamente mediante un software comercial de análisis de datos, Statgraphic®.

4.2.B. Descripción de las muestras

Un conjunto de 26 monedas antiguas procedentes de Alejandría fueron caracterizadas y estudiadas mediante la espectrometría de plasma inducido por láser (LIBS). En este grupo de piezas se incluyen monedas pertenecientes a cinco eras diferentes asociadas con los reinados de los emperadores Nero, Antonino Pio, Probus, Diocleciano y Maximiano. En la Tabla 4.1 se recoge la información más relevante concerniente a estas monedas y en la Figura 4.2 se expone una selección fotográfica de las muestras mencionadas.

Tabla 4.1. Caracterización química e información general sobre las 26 monedas analizadas por LIBS.

Moneda	Periodo	Emperador	Aleación	Minoritarios
#1	64-65 AD	Nero	Ag, Cu	Si, Pb, Sn
#2	65-66 AD	Nero	Ag, Cu	Si, Pb, Sn
#3	149-150 AD	Antonino Pio	Ag, Cu	Si, Pb
#4	280-281 AD	Probus	Cu, Sn, Pb	Fe
#5	281-282 AD	Probus	Cu, Sn, Pb	Fe, Si
#6	285-286 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Si
#7	285-286 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Fe, Si
#8	285-286 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Fe, Si, Ag
#9	286-287 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Fe
#10	286-287 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Fe, Si, Ag
#11	286-287 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Si
#12	286-287 AD	Maximiano	Cu, Sn, Pb	Fe
#13	287-288 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Fe
#14	287-288 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Fe, Si, Ag
#15	288-289 AD	Maximiano	Cu, Sn, Pb	
#16	288-289 AD	Maximiano	Cu, Sn, Pb	Fe, Si
#17	288-289 AD	Maximiano	Cu, Sn, Pb	Fe, Si
#18	288-289 AD	Maximiano	Cu, Sn, Pb	Fe, Si
#19	288-289 AD	Maximiano	Cu, Sn, Pb	Fe, Si, Ag
#20	288-289 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Si
#21	288-289 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Fe
#22	288-289 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Fe
#23	289-290 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Fe
#24	289-290 AD	Diocleciano	Cu, Sn, Pb	Fe, Ag
#25	290-291 AD	Maximiano	Cu, Sn, Pb	Fe, Si
#26	291-292 AD	Maximiano	Cu, Sn, Pb	Fe

4.3 Resultados y discusión

4.3.A. Caracterización espectral

Desde un punto de vista histórico, el conocimiento de la arqueometalurgia resulta de vital importancia a la hora de estudiar la tecnología, el origen y la progresiva evolución de las civilizaciones. Así, la caracterización química de la aleación metálica empleada en la fabricación

de los objetos arqueológicos puede ofrecer esta información. La ventana espectral fue seleccionada teniendo en cuenta la inspección visual preliminar de las muestras, aleaciones de cobre. En la Figura 4.3 se muestra un espectro LIB (en el rango espectral 234-251 nm) típico de una moneda antigua, donde se usaron las líneas de Ag (I) a 237.57 nm, Cu (I) a 249.29 nm, Fe (I) a 250.19 nm, Pb (I) a 247.64 nm y Sn (I) a 248.41 nm para el análisis. Los datos se obtuvieron por acumulación de cinco disparos láser en cada posición de la muestra después de diez disparos de limpieza. Estos pre-pulsos de limpieza utilizados antes del análisis fueron suficientes para eliminar la capa de oxidación superficial y asegurar de este modo que la información analítica extraída procedía de la matriz del objeto.

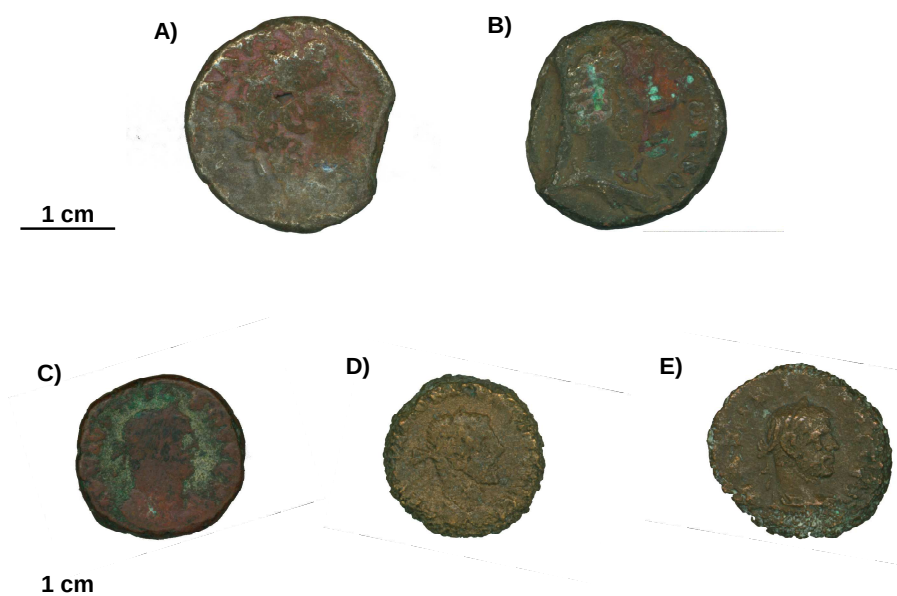


Figura 4.2. Detalle fotográfico de una selección de las monedas caracterizadas por LIBS pertenecientes a los emperadores: A) Nero (#1), B) Antonino Pio (#3), C) Probus (#4), D) Diocleciano (#7) y E) Maximiano (#20).

En la Tabla 4.1 se resumen los elementos identificados tras el análisis LIBS. Como se observa, solo tres monedas (#1, #2 y #3) son aleaciones de plata mientras que el resto de las monedas son aleaciones ternarias de cobre, estaño y plomo. Hay que destacar que durante la caracterización química se encontraron otras especies como silicio, magnesio y hierro como componentes minoritarios. A partir de la caracterización química realizada se observó que las monedas más antiguas presentaban un contenido alto de metal noble, en este caso plata, que fue paulatinamente reemplazado con el paso del tiempo por otras aleaciones de menor valor con base de cobre, estaño o plomo.

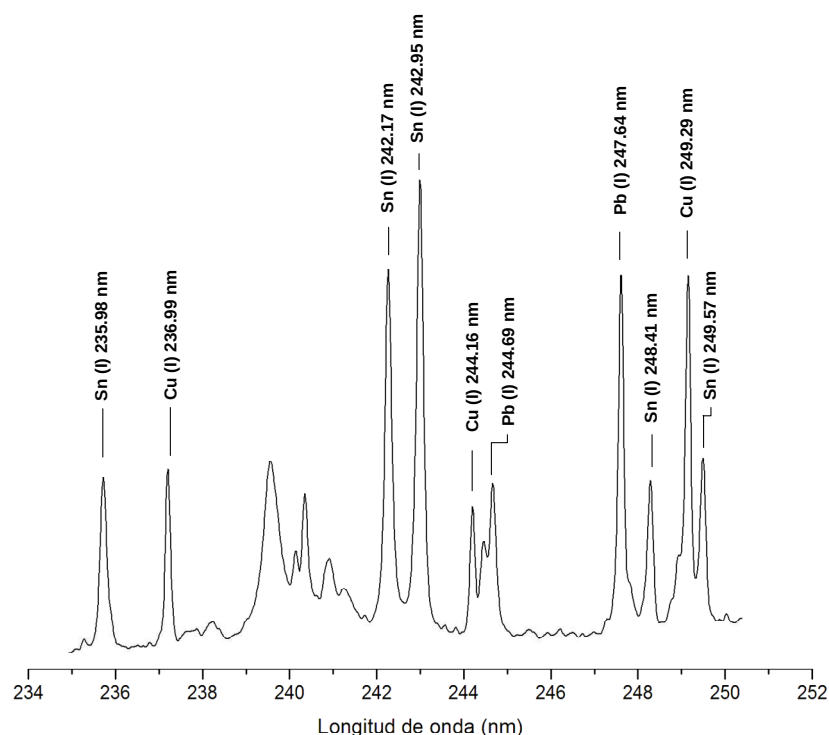


Figura 4.3. Espectro LIB típico para una de las muestras analizadas. Las principales líneas de emisión están marcadas en el espectro.

Este hecho se podría atribuir a las numerosas crisis económicas sufridas por el Imperio Romano. Con el objetivo de corroborar estos resultados, en la Figura 4.4 se representa la relación Ag/Cu frente a Pb/Cu. Los resultados presentados corresponden al valor medio de cinco medidas realizadas en diferentes posiciones de la muestra. Como se observa, el contenido de plata en las monedas fue mayor durante el reinado de Nero (64-66 AD), disminuyendo progresivamente la concentración de este metal hasta el imperio de Probus (280-282 AD) cuando las monedas de plata se substituyeron completamente por otras aleaciones.

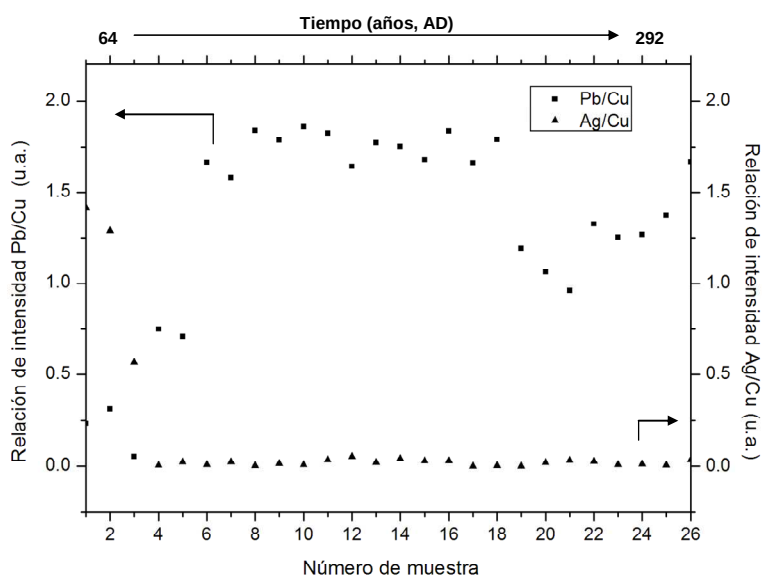


Figura 4.4. Representación de Ag/Cu (●) vs Pb/Cu (■) mostrando la evolución del metal noble empleado durante la fabricación de las piezas arqueometalúrgicas.

4.3.B. El uso de LIBS y de métodos quimiométricos para el estudio cronocultural

Debido a la dificultad de encontrar patrones de bronce certificados para el análisis cuantitativo por LIBS, en este capítulo se utilizan relaciones de intensidad de los diferentes elementos respecto al cobre (el componente mayoritario de la aleación) para la realización de una clasificación cronocultural de estas piezas. Por este motivo, se aplicaron métodos estadísticos de análisis multivariante para llevar a cabo este cometido.

La clasificación cronocultural de los objetos arqueológicos usando métodos quimiométricos implica la aplicación de herramientas matemáticas y estadísticas para mejorar el proceso analítico, asegurar la calidad de los resultados y extraer la máxima información de los datos analíticos. A lo largo de este estudio estadístico, las muestras se clasificaron en base a las relaciones de intensidad Pb/Cu, Sn/Cu y Fe/Cu. Una de estas herramientas estadísticas es el análisis de la varianza (ANOVA), que compara simultáneamente el valor promedio de un parámetro en todas las muestras. En este caso, se aplicó un ANOVA a todas las relaciones de intensidad. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2. Como se observa, sólo las componentes Pb/Cu y Sn/Cu presentaban diferencias significativas entre los valores promedio. En estos casos, el valor p para el test de la F fue menor a 0.05, lo que indica que existen diferencias significativas entre los promedios de Pb/Cu y Sn/Cu de un emperador a otro con el 95% de confianza. En la Figura 4.5 se muestra el resultado del análisis ANOVA para ambos componentes. En el caso de Sn/Cu (Figura 4.5B) se puede observar una gran dispersión de los resultados que no permite establecer una discriminación entre los diferentes emperadores. Por el contrario, los valores promedio de Pb/Cu son distintos en todos los casos estudiados (Figura 4.5A). Si solo se tuviese en cuenta este parámetro, podría dar lugar a una clasificación errónea de las muestras en cinco emperadores diferentes, sin embargo,

Tabla 4.2. Análisis de la varianza para la relación de intensidad Pb/Cu, Sn/Cu y Fe/Cu obtenidas a partir del análisis espectral LIBS.

Pb/Cu	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media al cuadrado	F-ratio	Valor de p
Entre grupos	6.856	4	1.714	86.57	$0.000 \leq 0.05$
Dentro del grupo	0.416	21	0.019		
Total	7.272	25			
Sn/Cu	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media al cuadrado	F-ratio	Valor de p
Entre grupos	0.7945	4	0.1986	7.13	$0.009 \leq 0.05$
Dentro del grupo	0.5849	21	0.0278		
Total	1.3794	25			
Fe/Cu	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media al cuadrado	F-ratio	Valor de p
Entre grupos	0.0022	4	0.0005	1.06	$0.403 \geq 0.05$
Dentro del grupo	0.0110	21	0.0005		
Total	0.0132	25			

mediante el cálculo del método de las mínimas diferencias significativas de Fisher (LSD) sólo se pueden reconocer cuatro conjuntos homogéneos de piezas, Nero-Pio, Probus, Maximiano y Diocleciano a partir del parámetro Pb/Cu. Así, las insignificantes diferencias existentes entre las monedas de Nero y de Pio se pueden explicar por la composición química similar y el bajo número de muestras analizadas. Con el objetivo de observar diferencias

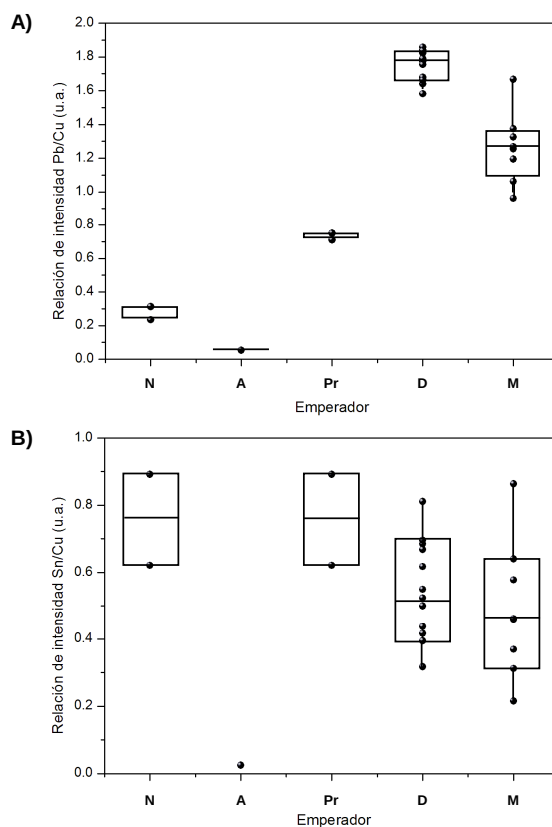


Figura 4.5. Gráfica ANOVA para los valores Pb/Cu (A) y Sn/Cu (B) correspondientes a los diferentes emperadores, mostrando en todos los casos el valor medio y la distribución de los datos.

y similitudes entre muestras se evaluaron otros métodos quimiométricos como el análisis de componentes principales (PCA), el análisis discriminante lineal (DLA) y el análisis binario de muestras.

El análisis de componentes principales consiste en reducir el número de variables a un número mínimo de variables independientes, componentes principales (PC), que son una combinación lineal de las

variables originales. En la Tabla 4.3 se presentan los autovalores correspondientes a Pb/Cu, Sn/Cu y Fe/Cu. Como se muestra, sólo la variable Pb/Cu presentaba un autovalor mayor a 1.0, con el que se podría explicar el 57.82 % de la varianza total de los datos originales, mientras que las variables Fe/Cu y Sn/Cu sólo explicaban el 25.52 % y 16.63 % respectivamente. Por esta razón, la información extraída de este análisis no es relevante en nuestro estudio debido a la imposibilidad de clasificar las piezas con una única componente principal. Esto implica la necesidad de aplicar otros métodos de análisis multivariante como el análisis discriminante lineal y el análisis binario. En ambos procedimientos estadísticos se obtuvieron resultados similares así que en este apartado solo se realizará una breve descripción del análisis binario de muestras.

El objetivo del análisis discriminante lineal (DLA) es encontrar funciones discriminantes que sean combinaciones lineales de las variables originales que maximizan la varianza entre categorías, a la vez que minimizan las varianzas intra-categorías. El DLA estima los coeficientes de la función discriminante para predecir la pertenencia de un objeto en una u otra categoría. Las funciones discriminantes obtenidas para el conjunto de monedas estudiadas son las siguientes:

$$(1) \quad 0.9982 \cdot Pb / Cu - 0.1273 \cdot Fe / Cu + 0.3046 \cdot Sn / Cu$$

$$(2) \quad -0.1916 \cdot Pb / Cu + 0.2534 \cdot Fe / Cu + 0.8943 \cdot Sn / Cu$$

Tabla 4.3. Autovalores correspondientes a las componentes Pb/Cu, Fe/Cu y Sn/Cu.

Componente	Autovalor	% de varianza	% acumulado
Pb/Cu	1.7347	57.82 %	57.82 %
Fe/Cu	0.7665	25.52 %	83.37 %
Sn/Cu	0.4987	16.63 %	100 %

En la Tabla 4.4 se exponen los resultados obtenidos tras utilizar las funciones descritas anteriormente. En este caso, el porcentaje de monedas correctamente clasificadas en diferentes emperadores (Tabla 4.4.A) fue del 96.15 % y sólo una moneda (perteneciente a Maximiano) no fue catalogada adecuadamente. Esto puede ser debido al contenido de plomo y estaño presente en esta muestra, muy similar al grupo de piezas pertenecientes a Diocleciano. En la misma, se establecen los dos grupos de mayor probabilidad al que puede pertenecer cada moneda (Tabla 4.4.B).

Estos resultados se pueden contrastar con el análisis binario de muestras. La Figura 4.6 expone los resultados obtenidos en el análisis binario realizado para las relaciones de intensidad Pb/Cu y Sn/Cu.

Tabla 4.4.A. Tabla de clasificación indicando el porcentaje de casos clasificados correctamente para cada grupo de monedas.

Emperador	Objetos	Diocleciano	Maximiano	Nero	Pio	Probus
Diocleciano	13	13 (100%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
Maximiano	8	1 (12.5%)	7 (87.5%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
Nero	2	0 (0%)	0 (0%)	2 (100%)	0 (0%)	0 (0%)
Pio	1	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	1 (100)	0 (0%)
Probus	2	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	2 (100%)

Tabla 4.4.B. Tabla de clasificación indicando el grupo de mayor probabilidad de asignación.

Grupo	Grupo de mayor prob.	Valor más alto	2º grupo de mayor prob.	2º valor más alto
Maximiano	Maximiano	38.647	Diocleciano	30.836
Maximiano	Maximiano	31.957	Probus	27.830
Maximiano	Maximiano	25.289	Probus	24.937
Maximiano	Maximiano	46.021	Diocleciano	40.161
Maximiano	Maximiano	47.296	Probus	41.124
Maximiano	Maximiano	49.598	Probus	43.440
Maximiano	Maximiano	61.883	Diocleciano	60.319
Maximiano	Diocleciano	69.510	Maximiano	66.508
Pio	Pio	-1.244	Nero	-2.652
Nero	Nero	-0.249	Pio	-1.500
Nero	Nero	1.035	Pio	-0.530
Probus	Probus	21.560	Maximiano	14.830
Probus	Probus	27.960	Maximiano	18.185
Diocleciano	Diocleciano	74.180	Maximiano	70.916
Diocleciano	Diocleciano	70.503	Maximiano	67.374
Diocleciano	Diocleciano	98.720	Maximiano	88.412
Diocleciano	Diocleciano	93.955	Maximiano	85.220
Diocleciano	Diocleciano	98.266	Maximiano	88.403
Diocleciano	Diocleciano	89.355	Maximiano	81.530
Diocleciano	Diocleciano	82.650	Maximiano	78.294
Diocleciano	Diocleciano	88.556	Maximiano	80.717
Diocleciano	Diocleciano	89.867	Maximiano	83.246
Diocleciano	Diocleciano	76.032	Maximiano	72.314
Diocleciano	Diocleciano	92.772	Maximiano	85.295
Diocleciano	Diocleciano	73.860	Maximiano	70.236
Diocleciano	Diocleciano	83.194	Maximiano	76.915

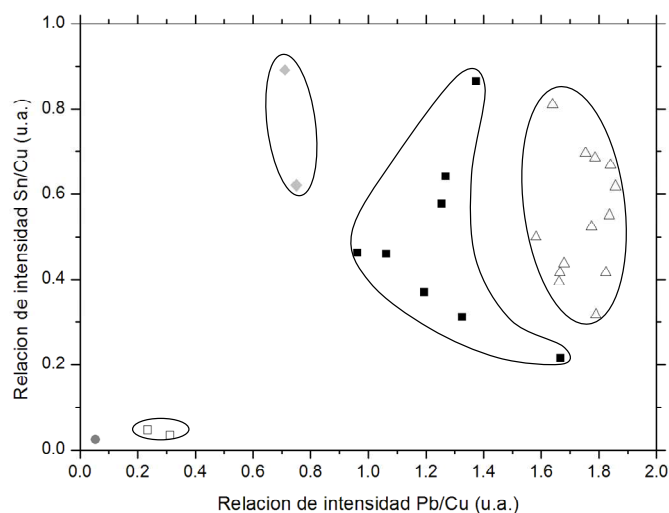


Figura 4.6. Análisis binario para las relaciones de intensidad Sn/Cu y Pb/Cu en los reinados de Nero ($\square$), Antonino Pio ($\bullet$), Probus ($\diamond$), Diocleciano ($\triangle$) y Maximiano ($\blacksquare$).

Como se observa, es posible corroborar la presencia de tres grupos de monedas a 0.05, 0.2-0.4 y 0.7-0.8 Pb/Cu, pertenecientes a Antonino Pio, Nero y Probus, respectivamente. Además, se observan dos conjuntos de piezas pertenecientes al periodo de la Tetrarquía (Diocleciano y Maximiano) con un valor en la relación de intensidad Pb/Cu mayor a 1.0. En este último conjunto de muestras las monedas de Maximiano normalmente presentan relaciones Pb/Cu en el intervalo 1.0-1.4. Por el contrario, el rango de valores en las monedas de Diocleciano se extiende desde 1.6 hasta 1.9. Es importante resaltar que estos dos grupos de monedas presentan diferencias significativas entre ellas aunque se fabricaron en la misma época y fueron puestas en circulación por la misma *ceca*. Este descubrimiento podría indicar que ambos conjuntos de monedas se pusieron en circulación a través de distintas oficinas monetarias, así que la fundición del metal también debería

proceder de diferentes lugares, aunque esta conclusión debería ser confirmada con otras evidencias arqueológicas.

4.4. Conclusiones

Uno de los principales problemas en el análisis del patrimonio cultural, en particular las muestras arqueometalúrgicas, se relaciona con la dificultad para encontrar apropiados materiales de referencia a la hora de realizar un análisis cuantitativo. En este trabajo, se ha realizado una clasificación cronocultural de monedas antiguas, sin necesidad de análisis cuantitativo, mediante la combinación de la espectrometría de plasma inducida por láser (LIBS) y la elección de adecuadas herramientas estadísticas (ANOVA, PCA, DLA y análisis binario). Así, 26 monedas procedentes de Alejandría se han clasificado en base a su contenido relativo de cobre, estaño, plomo, hierro y plata. Los resultados indican una relación entre la evolución económica del Imperio Romano en función de las diferencias composicionales y el periodo de manufacturación.

4.5. Referencias

1. J.G. Milne, *Catalogue of Alexandrian Coins*. Oxford, 1927 (1971 Reprint).
2. J.G. Milne, *The Organization of the Alexandrian Mint in the Reign of Diocletian*, *Journal of Egyptian Archaeology* 3 (1916) 207.
3. J.G. Milne, *The shops of the Roman mint of Alexandria*, *The Journal of Roman studies*, 8 (1918) 154.
4. D. Anglos, *Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology*, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 186.
5. F.J. Fortes, M. Cortés, M.D. Simón, L.M. Cabalín and J.J. Laserna, *Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry*, *Anal. Chim. Acta* 554 (2005) 136.
6. V. Spizzichino, F. Colao, R. Fantoni and V. Lazic, *Recognition of archaeological materials underwater by laser-induced breakdown spectroscopy*, *Spectrochim. Acta, Part B* 60 (2005) 1014.
7. M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, L. Masotti, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona, A. Zanini and V. Palleschi, *Archaeometric analysis of ancient copper artefacts by laser-induced breakdown spectroscopy technique*, *Microchim. Acta* 152 (2005) 105.
8. S. Acquaviva, M.L. De Giorgi, C. Marini and R. Poso, *Elemental analyses by laser induced breakdown spectroscopy as restoration test on a piece of ordnance*, *J. of Cultural Heritage* 5 (2004) 365.
9. V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, V. Spizzichino, I. Borgia, B.G. Brunetti and A. Sgamellotti, *Characterization of luster and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy*, *J. of Cultural Heritage* 4 (2003) 303s.
10. J.M. Anzano, M.A. Villoria, I.B. Gornushkin, B.W. Smith and J.D. Winefordner, *Laser-induced plasma spectroscopy for characterization of archaeological material*, *Canadian J. of Anal. Sci. and Spect.* 47 (2002) 134.

11. K. Melessanaki, V. Papadakis, C. Balas and D. Anglos, *Laser induced breakdown spectroscopy and hyper-spectral imaging analysis of pigments on an illuminated manuscript*, Spectrochim. Acta, Part B 56 (2001) 2337.
12. M. Castillejo, M. Martín, D. Silva, T. Stratoudaki, D. Anglos, L. Burgio and R.J.H. Clark, *Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy*; J. Mol. Struct. 550-551 (2000) 191.
13. R.J.H. Clark, *Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface*, C. R. Chimie 5 (2002) 7–20.
14. R. Pini, S. Siano, R. Salimbeni, M. Pasquinucci and M. Miccio, *Tests of laser cleaning on archaeological metal artefacts*; J. of Cultural Heritage 1 (2000) 129.
15. J.H. Scholten, J.M. Teule, V. Zafiropulos and R.M.A. Heeren, *Controlled laser cleaning of painted artworks using accurate beam manipulation and on-line LIBS-detection*, J. of Cultural heritage 1 (2000) 215.
16. F. Landucci, E. Pecchioni, D. Torre, P. Mazza, R. Pini, S. Siano and R. Salimbeni, *Toward an optimised laser cleaning procedure to treat important palaeontological specimens*, J. of Cultural Heritage 4 (2003) 106.
17. A.W. Miziolek, V. Palleschi and I. Schechter (Eds); *Laser-induced breakdown spectrometry, Fundamentals and applications*, Cambridge University Press, UK, 2006.
18. F. Colao, V. Lazic, V. Spizzichino, L. Caneve, A. Giardini and R. Fantoni, *LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results*, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004) 502.
19. J.A. Pérez-Serradilla, A. Jurado-López and M.D. Luque de Castro, *Complementarity of XRFs and LIBS for corrosion studies*, Talanta 71 (2006) 73.

Capítulo 5

Identificación rápida e *in-situ* de colecciones del Museo de Málaga mediante LIBS y un nuevo algoritmo matemático

5.1. Introducción

Desde un punto de vista histórico, el conocimiento de la arqueometalurgia resulta de gran importancia para estudiar y comprender la tecnología, el origen y la progresiva evolución de las civilizaciones. La información química extraída de la materia prima utilizada en la antigüedad y de la tecnología empleada en la producción de estos objetos arqueológicos es fundamental para la comprensión de muchos eventos históricos.¹ Recientemente, el desarrollo experimentado en los métodos analíticos modernos ha contribuido enormemente al crecimiento de la arqueología.² La aplicación de estas técnicas analíticas³⁻⁸ en el campo del Patrimonio Cultural ha proporcionado información sobre la estructura de los materiales, el origen de los objetos, su uso y el nivel de degradación de estas obras de arte. Hoy en día, la espectrometría de plasma inducida por láser (LIBS) se ha establecido como una buena técnica de análisis superficial.⁹ Tal y como se ha mencionado en capítulos anteriores, las ventajas de LIBS en términos de rapidez, no preparación de la muestra y la posibilidad de realizar análisis *in-situ* han sido ampliamente investigadas en el campo del Patrimonio Cultural.¹⁰⁻¹¹

La segunda etapa supone el estudio químico mediante LIBS de estas piezas arqueológicas.

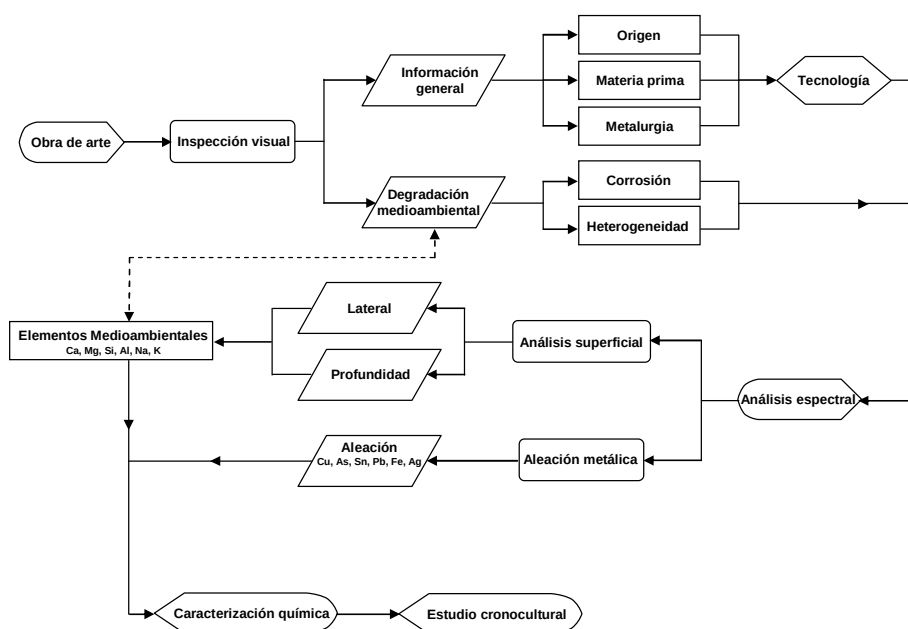


Figura 5.1. Procedimiento metodológico para la caracterización química y la evaluación cronocultural de objetos arqueológicos metálicos.

Así, el análisis espectral se puede enfocar de dos formas distintas: un análisis superficial (lateral y en profundidad) para examinar el nivel de degradación de la pieza y un análisis de la aleación metálica.

La etapa final del procedimiento consiste en la clasificación cronocultural de las piezas teniendo en cuenta todas estas consideraciones.¹² El reconocimiento y el análisis cuantitativo de los elementos aleantes es un factor muy importante que debe ser tomado en consideración puesto que puede ser utilizado como indicador cronológico. Actualmente el desarrollo de nuevas metodologías para la realización de análisis cuantitativos hace posible una caracterización y una comprensión más detallada de las muestras.

Así, normalmente se han empleado los métodos de la curva de calibrado¹² (CC) y del método sin calibración¹³ (CF), basado en el cálculo de la temperatura electrónica a partir de la ecuación de Saha-Boltzmann,¹⁴ para el análisis cuantitativo de estos objetos. Recientemente, se han empleado otras técnicas como el método de la correlación lineal¹⁵⁻¹⁶ (basado en la comparación de espectros LIBS y el cálculo de coeficientes de correlación) para discriminar espectros de la misma sustancia. Asimismo, se evalúa un nuevo procedimiento conocido como método de obtención de coordenadas,¹⁷ utilizado en la identificación de muestras arqueológicas. Este método se basa en un modelo algebraico lineal para obtener una relación entre la muestra y una librería de referencia. Como resultado, se obtiene una coordenada normalizada que indica el peso estadístico de cada patrón de referencia presente en la muestra. La ventaja de este procedimiento respecto a otras técnicas de identificación de espectros es la posibilidad de adquirir datos semicuantitativos de una mezcla de sustancias presentes en una muestra.

En este capítulo, se aplica el método de las coordenadas normalizadas a los espectros LIBS adquiridos en la caracterización química realizada *in-situ* en el Museo de Málaga. De esta forma, también se discutirá el estudio cronocultural realizado en estas muestras a partir de este algoritmo matemático.

5.2. Experimental

5.2.A. Instrumentación

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, la imposibilidad de transportar las muestras al laboratorio es uno de los campos de batalla de la instrumentación analítica en el área del Patrimonio Cultural. De esta forma los continuos avances dentro de la instrumentación portátil han permitido construir equipos LIBS capaces de realizar medidas *in-situ* en cualquier entorno real.¹⁸⁻¹⁹ En la Figura 5.2 se muestra un esquema del analizador láser portátil utilizado en este estudio. Como se muestra en la Figura 5.2A, el sistema consiste en una sonda manual, un módulo principal y la fuente de alimentación del sistema. Cada una de las partes del equipo está interconectada por medio de un cable umbilical que engloba a la fibra óptica, el trigger y la refrigeración. Además, éstos se pueden dividir fácilmente, permitiendo el transporte del sistema de forma individual y con menos esfuerzo. El espectrómetro y el ordenador están incorporados en el módulo principal, que consiste en una mochila especialmente adaptada. Por el contrario, tanto la cabeza del láser como todo el sistema ópticos de enfoque y colección están situados en la sonda manual. La luz del plasma es guiada desde la sonda hasta el espectrógrafo a través de una fibra óptica. Todo el sistema está controlado de forma inalámbrica por medio de una PDA que permite en todo momento la visualización de los datos así como el control del espectrógrafo y los parámetros del láser. Como se ha mencionado anteriormente, la sonda manual incorpora la cabeza del láser y todo el sistema óptico del equipo. Así, la sonda consiste principalmente en dos bloques:

- La cámara de ablación que contiene toda la óptica de enfoque y colección, así como la cavidad donde se genera el plasma.
- Una estructura construida con un polímero especial que incorpora el láser y lo protege de posibles golpes.

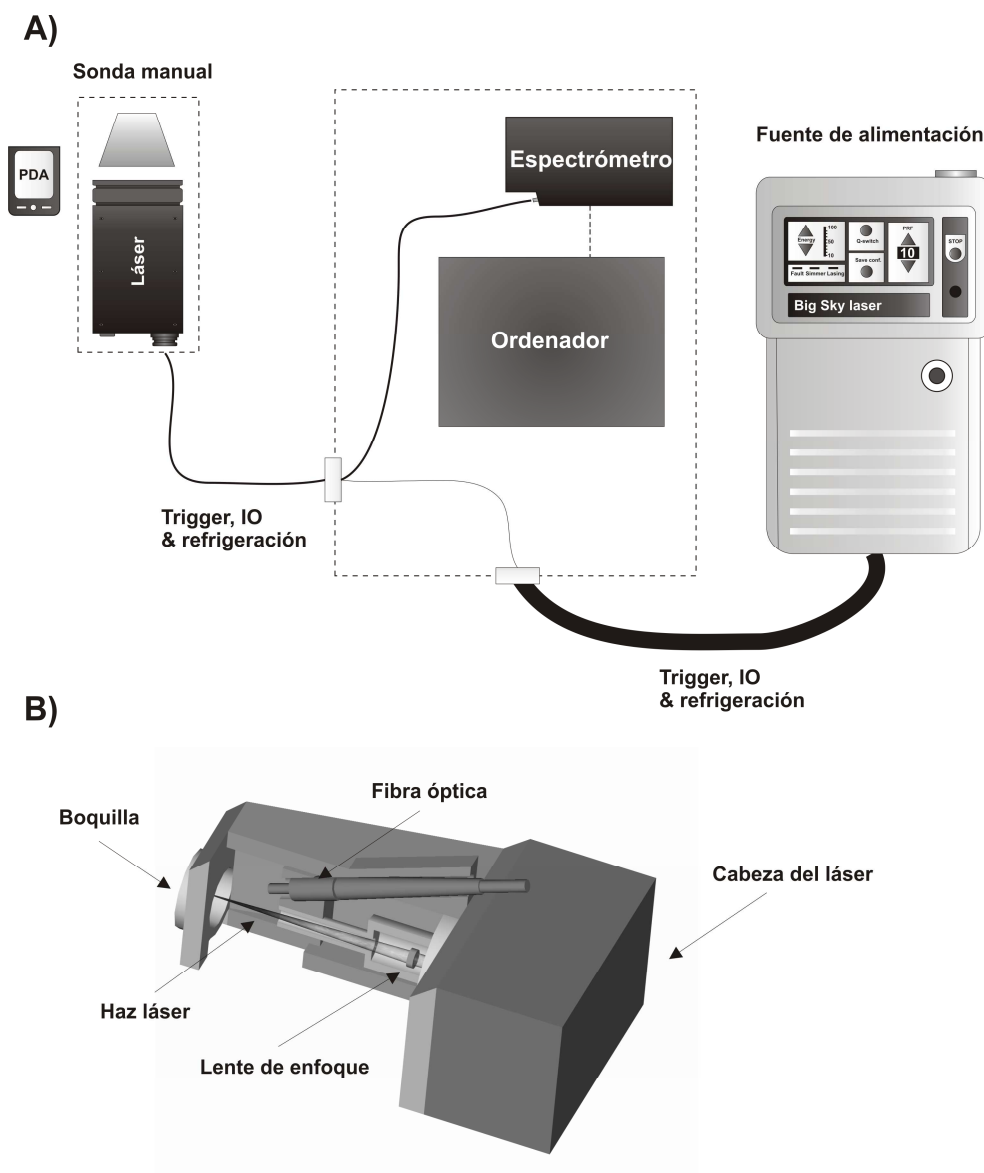


Figura 5.2. Configuración experimental del analizador láser portátil utilizado en las medidas realizadas en el Museo de Málaga.

Estas piezas están fabricadas en aluminio, proporcionando una mayor robustez y menor peso a la hora de ensamblar cada parte de la sonda.

Tal y como se muestra en la Figura 5.2B, la óptica de enfoque se sitúa dentro de la cámara de ablación. La distancia lente-muestra es de 69 mm (la posición del foco está situada 6.6 mm por encima de la superficie de la muestra). El plasma es generado sobre la superficie de la muestra mediante un láser Q-switched Nd:YAG a su longitud de onda fundamental y proporcionando 50 mJ por pulso. El haz láser se enfoca sobre la muestra mediante una lente de vidrio de 75.6 mm de distancia focal y recubrimiento de 1064 nm. Así, la luz del plasma se colecta directamente mediante una fibra óptica de 5 m de longitud y 600 μm de diámetro, para guiar la luz hacia la rendija de entrada de un espectrógrafo portátil situado en el módulo principal. Éste consiste en una mochila adaptada de 5 kg de peso y dimensiones 45 x 27 x 15 cm^3 .

El espectrógrafo utilizado es un Czerny-Turner de configuración cruzada y red de difracción de 2400 líneas mm^{-1} . Esta configuración proporciona una resolución de 0.05 nm píxel^{-1} . Además, está equipado con un CCD monodimensional de 2048 elementos donde la luz dispersada es finalmente detectada. Así, la ventana espectral utilizada con esta configuración abarca la región comprendida entre 240 nm y 340 nm. El sistema también incorpora un ordenador portátil que controla todo el sistema así como el programa de adquisición y procesado de los datos. De esta forma, la placa base utilizada tiene unas dimensiones de 17 x 17 cm^2 que permitió reducir el tamaño y el peso del equipo. El láser y el programa de operación se controlaban remotamente a través de una PDA mediante conexión inalámbrica. Este sistema, permite también reducir el tamaño total del sistema, evitando el uso de teclado, ratón y monitor. Se desarrolló un programa en Lab View que permitía el control del láser y el espectrógrafo (Figura 5.3A). Además, el programa se diseñó para adquirir espectros a tiempo real (Figura 5.3B) y monitorizar el perfil en profundidad de cualquier línea espectral (Figura 5.3C).

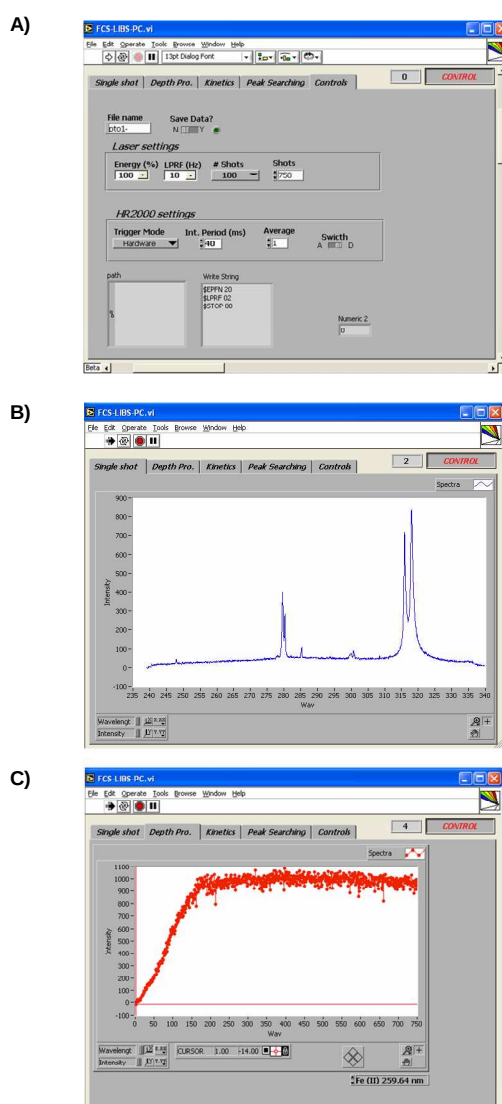


Figura 5.3. Programa desarrollado en LabView para A) control de láser y espectrógrafo, B) adquisición de espectros y C) monitorización del perfil de profundidad a tiempo real de cualquier línea espectral.

Finalmente, el sistema de refrigeración fue diseñado y construido de forma que permitía realizar los análisis a 5 m de distancia de la fuente de alimentación del láser. La portabilidad (en términos de consumo, peso, energía, resolución espectral,...) del analizador láser respecto al equipo LIBS convencional de laboratorio utilizado en capítulos anteriores se refleja en la Tabla 5.1.

5.2.B. Descripción de las muestras

El análisis LIBS fue realizado en la sección de arqueología del Museo de Málaga (España) por medio del analizador portátil descrito anteriormente. El conjunto de piezas arqueometalúrgicas se escogió atendiendo a criterios de representatividad, morfología y significado cultural de las mismas. Así, este conjunto representa un amplio rango cronológico y cultural que abarca desde la Prehistoria hasta la Antigüedad (Tabla 5.2). En la Figura 5.4 se muestra una selección fotográfica de las muestras analizadas por LIBS.

Tabla 5.1. Comparación equipo LIBS laboratorio vs. Equipo LIBS portátil.

Elementos	Equipo LIBS laboratorio	Analizador LIBS portátil
Ubicación	Laboratorio	Mochila
Portabilidad	ninguna	total
Consumo	1000W	450W
Peso total	400 kg	15 kg
Láser	Nd:YAG	Nd:YAG
Longitud de onda	1064 nm y 532 nm	1064 nm
Energía (1064 nm)	400 mJ	50 mJ
Fuente alimentación	60x60x70 cm	18x34x25 cm
Espectrógrafo	Czerny-Turner 1/2 m	Czerny-turner 1/8 m
(Resolución espectral)	distancia focal (0.02 nm/píxel)	distancia focal (0.05 nm/píxel)
Colección luz	Sistema óptico	Fibra óptica
Numero de elementos	12	3

Tabla 5.2. Información arqueológica sobre el conjunto de 30 piezas analizadas por LIBS en el Museo de Málaga.

Objeto	Código de referencia	Datación	Tipología
1	AS1_1	Edad Bronce	Hacha
2	AS1_2	Edad Bronce	Navaja
3	AS1_3	Edad Bronce	Hacha
4	AS1_4	Edad Bronce	Botón
5	AS1_5	Edad Bronce	Cinzel
6	AS1_6	Edad Bronce	Cinzel
7	AS1_7	Edad Bronce	Flecha
8	AS2_1	Edad Bronce	Puñal
9	AS2_2	Edad Bronce	Puñal
10	AS2_3	Edad Bronce	Puñal
11	AS3_V1	Visigoda	Pendiente
12	AS3_V2	Visigoda	Hebilla
13	AS3_V3	Visigoda	Cruz
14	AS3_V4	Visigoda	Cruz
15	AS3_V5	Visigoda	Lanza
16	AS3_V6	Visigoda	Tijeras
17	AS3_V7	Visigoda	Cruz
18	AS3_V8	Visigoda	Fíbula
19	AS3_R1	Romana	Fíbula
20	AS3_R2	Romana	Fíbula
21	AS3_R3	Romana	Moneda
22	AS3_R4	Romana	Balsamario
23	AS3_R5	Romana	Cabeza Bronce
24	AS3_R6	Romana	Clavo
25	AS3_R7	Romana	Hebilla
26	AS3_P1	Fenicia	Anillo
27	AS3_P2	Fenicia	Anillo
28	AS3_P3	Fenicia	Varilla
29	AS3_P4	Fenicia	Hebilla
30	AS3_P5	Fenicia	Perfumario

Las piezas pertenecen a tres yacimientos arqueológicos diferentes: Edad del Cobre (AS1), Edad del Bronce Inicial (AS2) y Edad del Hierro (AS3). Además, las muestras de la Edad del Hierro se dividen a su vez en tres clases: Romanas (AS3_R), Fenicias (AS3_P) y Visigodas (AS3_V).

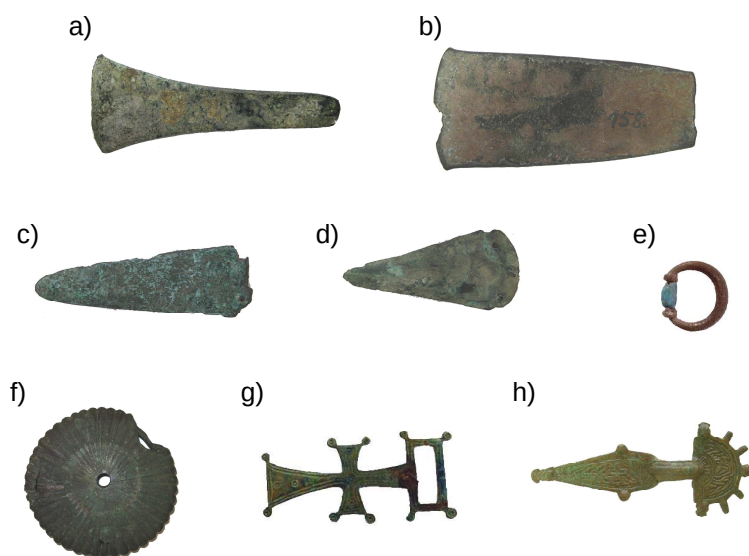


Figura 5.4. Detalle fotográfico de una selección de las muestras caracterizadas por LIBS, correspondientes a los siguientes yacimientos: a) y b) AS1, c) y d) AS2 y e), f) g) y h) AS3.

Las muestras de referencia utilizadas en la librería son patrones estándar de Ag, Al, As, C, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Si, Sn y Ti (Sigma Aldrich, 99.90% (p/p) de pureza).

5.3. Resultados y discusión

El método de las coordenadas, descrito anteriormente, se basa en la determinación algebraica de las coordenadas normalizadas de una muestra desconocida a partir de una biblioteca de referencia. Teóricamente la relación entre una muestra desconocida y una librería de espectros se expresa como la dificultad para encontrar las coordenadas a_i del vector problema p en una base específica $\{v\}$ (ecuación 1).

$$(1) \quad p_j = \sum_{i=1}^N a_i \cdot v_{ji}$$

donde N es el número de espectros en la librería, p_j es el espectro problema a la longitud de onda j , v_{ij} es el valor de la longitud de onda j del espectro i en la librería y a_i la contribución de cada espectro de la librería en la muestra analizada.

Para asegurar la representatividad de las coordenadas, cada componente a_i se normaliza a la suma de todas ellas. Así, un valor de a_i de 1 significa que el espectro i de la librería concuerda perfectamente con la muestra desconocida. Por el contrario, si a_i vale 0 indica que el espectro i de la librería es totalmente diferente al espectro problema. Asimismo, valores intermedios de a_i significa que la muestra analizada esta compuesta por una mezcla de varios espectros de la librería.

A continuación, se analizaron *in-situ* un conjunto de 30 muestras arqueometalúrgicas en la sección de arqueología del Museo de Málaga. En una primera etapa, las muestras seleccionadas para el estudio fueron analizadas y sus espectros adquiridos en la región espectral comprendida entre 240 nm y 340 nm. De esta forma, en la Figura 5.5 se muestran 4 espectros típicos pertenecientes a los cuatro periodos de fabricación descritos en la sección anterior. Como se observa, la Figura 5.5a y 5.5b son aleaciones de cobre pertenecientes a la Edad del Bronce inicial y la Edad del Hierro, respectivamente, mientras que las Figuras 5.5c y 5.5d son aleaciones de hierro y plata, respectivamente. En los espectros se marcan las principales líneas de emisión.

El siguiente paso consiste en la comparación simultánea de todos los espectros estudiados con los obtenidos para Ag, As, Al, C, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Si, Sn y Ti, que son los elementos que forman la librería de espectros de referencia, para obtener así las coordenadas normalizadas.

En la Figura 5.6 se muestra una comparación de los perfiles composicionales de todas las muestras analizadas correspondiente al método de las coordenadas (Figura 5.6A) y el método de la correlación lineal (Figura 5.6B)

para los elementos As, Cu, Fe, Pb y Sn, que son los de mayor interés. Así, el perfil de composición de cada elemento detectado se expone a lo largo del eje x mientras que sus cantidades, expresada como coordenada normalizada o coeficiente de correlación lineal se presentan en el eje y . Como se observa, los objetos metálicos son aleaciones de cobre caracterizados por el elevado peso estadístico de la coordenada de cobre en todos los casos excepto en las muestras #11, 26 y las muestras #15, 16 y 27 que son

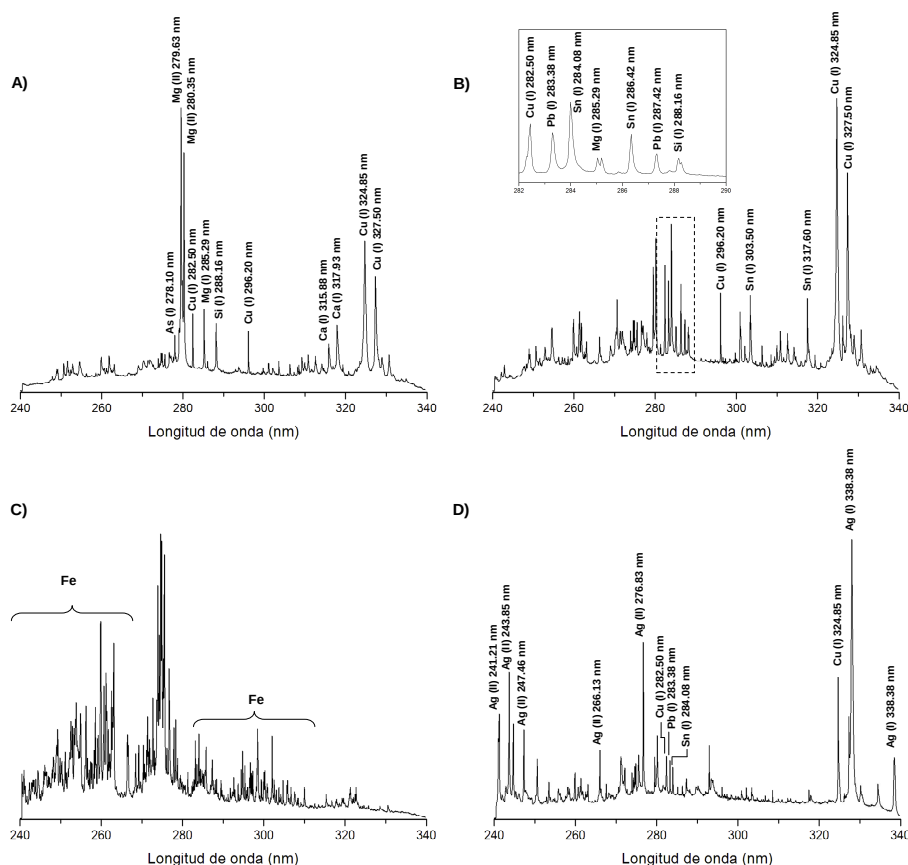


Figura 5.5. Espectros típicos de A) aleación de cobre (Edad del bronce), B) aleación de cobre (Edad del hierro), C) aleación de hierro y D) aleación de plata.

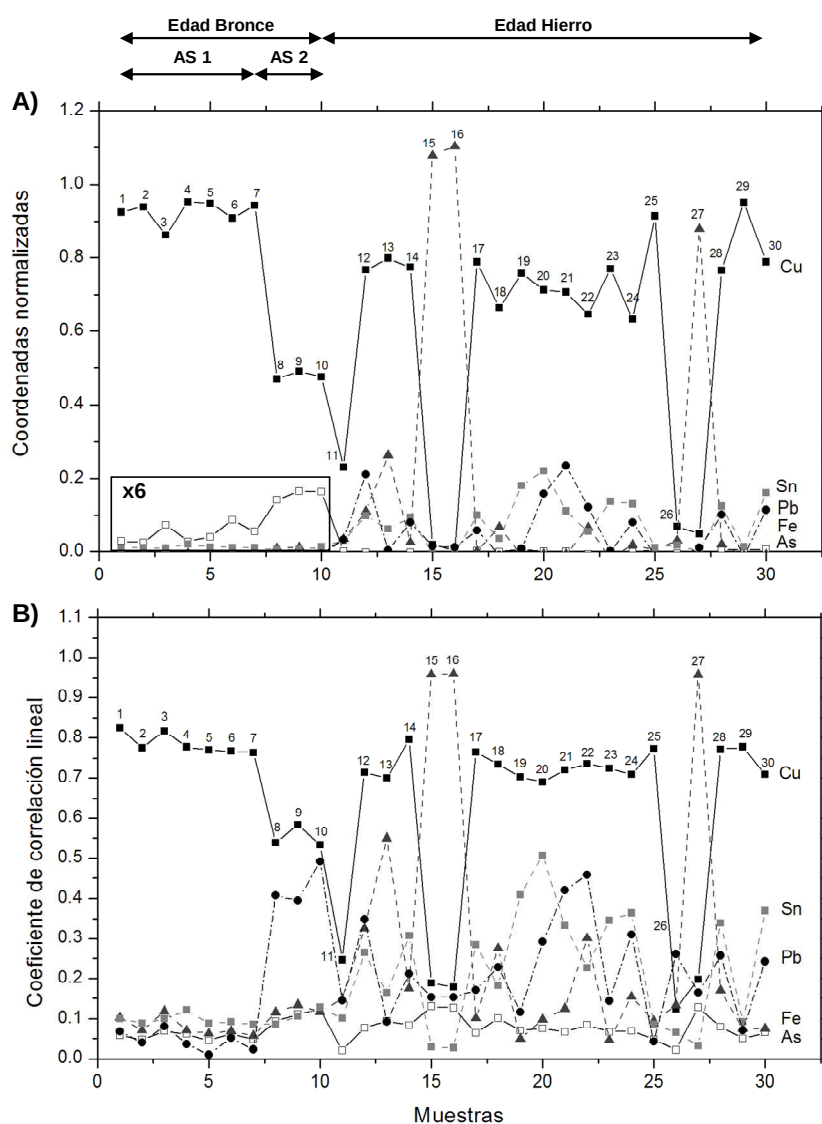


Figura 5.6. Comparación de los valores obtenidos para cada muestra analizada en función de A) coordenadas normalizadas y B) coeficiente de correlación lineal. En cada caso se presentan los valores correspondientes a As ($\square$, línea continua), Cu ($\blacksquare$, línea negra continua), Fe ($\blacktriangle$, línea gris discontinua), Sn ($\blacksquare$, línea gris discontinua) y Pb ($\bullet$, línea negra punteada).

aleaciones de plata y hierro, respectivamente. La principal diferencia entre Fig. 5.6A y 5.6B reside en que mientras en el método de las coordenadas todos los espectros de la librería son comparados simultáneamente con los espectros de la muestra, en el método de la correlación lineal los espectros analizados son comparados secuencialmente con los de la librería. Así, en el método de la correlación lineal se obtiene un 55% de falsos positivos mientras que este porcentaje se reduce considerablemente hasta un 20% en el método de las coordenadas normalizadas. De esta forma, para mejorar estos resultados analíticos sería necesario utilizar una librería más extensa y de una mayor pureza en los patrones.

Una vez calculadas las coordenadas normalizadas para cada elemento a partir de este nuevo algoritmo matemático, podría ser interesante observar las diferencias o similitudes de cada muestra respecto a un espectro típico obtenido para cada periodo (AS1, AS2 y AS3). Estas diferencias se pueden estimar en términos de distancia Euclidiana (ecuación 2).

$$(2) \quad d_{kl} = \left[\sum_{j=1}^m (x_{kj} - x_{lj})^2 \right]^{1/2}$$

En esta ecuación, m es el número de muestras, x_{kj} es el espectro típico de cada yacimiento arqueológico (obtenido tras promediar los espectros correspondientes a cada lugar) y x_{lj} es el espectro de la muestra analizada. Destacar que las piezas #11 (AS3_V1), #26 (AS3_P1) y #15 (AS3_V5), #16 (AS3_V6), #27 (AS3_P2) son aleaciones de plata e hierro, respectivamente, y no se han tenido en cuenta en este estudio.

La Figura 5.7 expone los valores de distancia calculados para cada pieza en función de los tres yacimientos arqueológicos. En la gráfica, un valor de distancia muy pequeño (representado por un color claro en la escala de grises) indica que las diferencias entre la muestra y el yacimiento arqueológico son prácticamente insignificantes y por tanto se podría decir que la pieza pertenece a ese lugar.

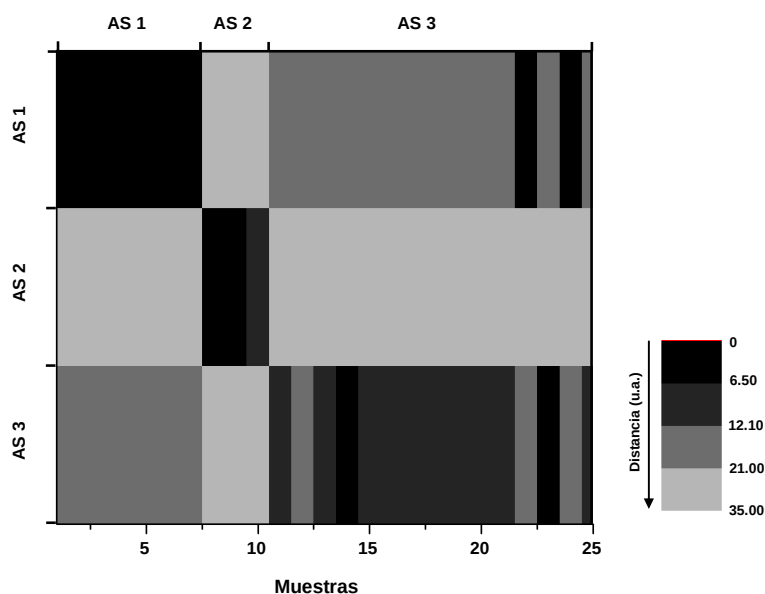


Figura 5.7. Distancia Euclidiana calculada a partir de los valores de las coordenadas normalizadas para las 25 muestras de bronce analizadas.

Por el contrario, un valor máximo en la distancia (representado por un color oscuro) indica una mala correlación de la pieza dentro de ese grupo. En estos resultados se demuestra la existencia de tres grupos bien definidos (AS1, AS2 y AS3), con la excepción de los objetos #25 y #29 catalogados en la Edad del Hierro por criterio arqueológico pero cuyo análisis espectral revela una composición química muy parecida a las piezas de la Edad del Bronce.

Con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos en el mapa de contorno estudiado arriba, se realizó un diagrama binario (Figura 5.8) de las coordenadas normalizadas de cobre vs estaño. Como se observa, es posible distinguir en la gráfica varias agrupaciones. En un primer lugar, el grupo formado por las aleaciones de plata e hierro (coordenada normalizada de cobre entre 0.0 y 0.25) pertenecientes a la Edad del Hierro.

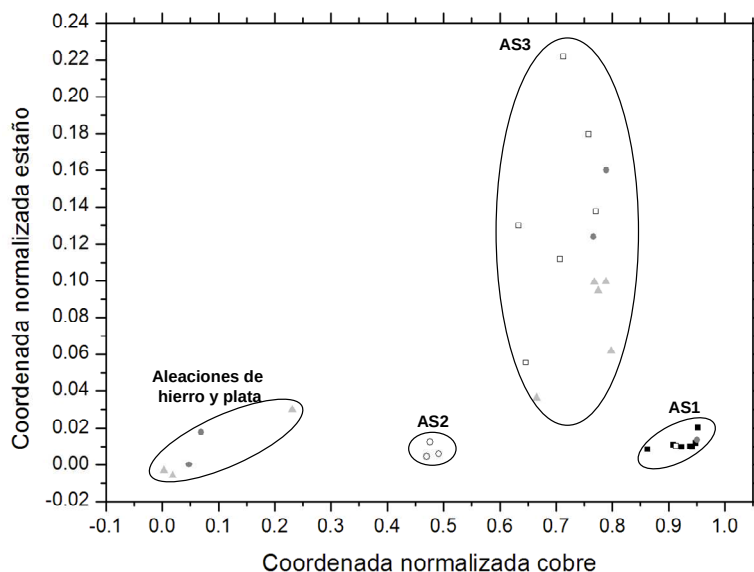


Figura 5.8. Diagrama binario de las coordenadas normalizadas obtenidas por LIBS para los grupos de muestras AS 1 (■), AS 2 (○) y AS 3 (Visigodas (△), Romanas (■) y Fenicias (●).

Por otro lado, se pueden apreciar 3 conjuntos de piezas con coordenadas normalizadas de cobre de: 0.45-0.55, 0.6-0.8 y 0.85-0.95 que pertenecen a los yacimientos AS2, AS3 y AS1, respectivamente. Además, se obtuvieron los mismos resultados al realizar un análisis de cluster (análisis multivariante) en base a la distancia Euclídea calculada para cada pieza (Figura 5.9).

5.4. Conclusiones

En este trabajo se ha evaluado un método de identificación rápido basado en LIBS y en la obtención de coordenadas normalizadas para la caracterización semicuantitativa e *in-situ* de muestras arqueológicas. Así, las capacidades analíticas de este algoritmo matemático se han comprobado en un conjunto de 30 piezas arqueometalúrgicas del Museo de Málaga. Los resultados obtenidos por este método se han comparado con el método de la correlación lineal, demostrando que

la comparación entre las muestras y la librería de espectros ofrece información más fiable sobre la presencia de diferentes constituyentes en una aleación metálica y consecuentemente sobre el origen y la materia prima. La distancia Euclídea así como el diagrama binario y el análisis de cluster han contribuido además en la clasificación cronocultural de estas piezas.

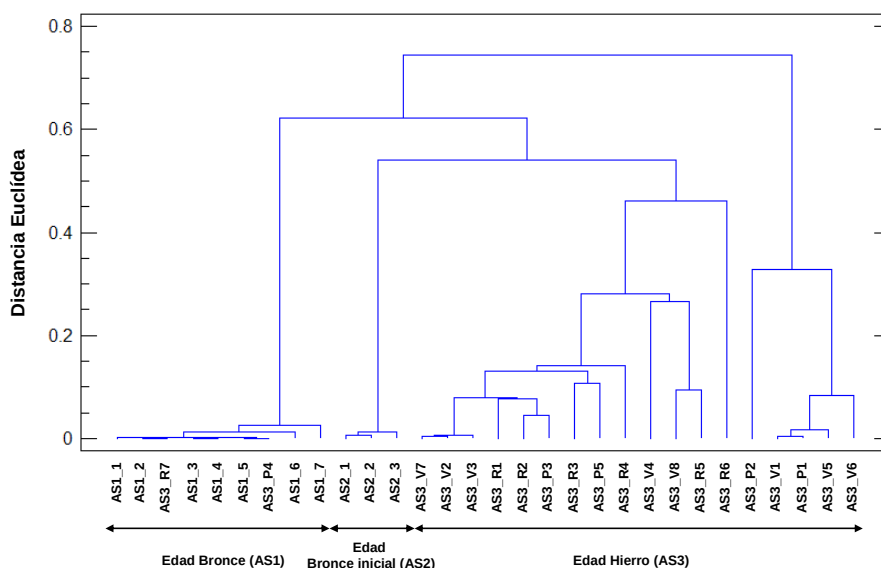


Figura 5.9. Análisis de cluster expresado como dendrograma de las muestras analizadas.

5.4. Referencias

1. A. Adriaens, *Non-destructive analysis and testing of museum objects: an overview of 5 years of research*, Spectrochim. Acta part B 60 (2005) 1503.
2. E. Ciliberto, G. Spoto (Eds.), *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Wiley Interscience, New York, 2000.
3. F. Adams, A. Adriaens, A. Aerts, I. De Raedt, K. Janssens and O. Schalm, *Micro and surface analysis in art and archaeology*, J. Anal. At. Spectrom. 12 (1997) 257.
4. D. Bourgarit and B. Mille, *The elemental analysis of ancient copper-based artifacts by inductively-coupled-plasma atomic-emission spectrometry: an optimized methodology reveals some secrets of the Vix crater*, Meas. Sci. Technol. 14 (2003) 1538.
5. E. Paparazzo and L. Moretto, *X-ray photoelectron spectroscopy and scanning Auger microscopy studies of bronzes from the collections of the Vatican museums*, Vacuum 55 (1999) 59.
6. E. Paparazzo, A.S. Ilea, D.R. Baer and J.P. Northover, *Scanning auger microscopy studies of an ancient bronze*, J. vac. Sci. technol. A 19 (2001) 1126.
7. G.E. De Benedetto, R. Laviano, L. Sabbatini and P.G. Zambonin, *Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery*, J. of Cultural heritage 3 (2002) 177.
8. R.J.H. Clark, *Pigment identification by spectroscopic means: an arts/sciences interface*, C. R. Chimie 5 (2002) 7.
9. J.M. Vadillo and J.J. Laserna, *Laser-induced plasma spectroscopy: truly a surface analytical tool*, Spectrochim. Acta, Part B 59 (2004) 147.
10. D. Anglos, *Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology*, Appl. Spectrosc. 55 (2001) 186.
11. A. Giakoumaki, K. Melessanaki and D. Anglos, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-application and prospects*, Anal. Bioanal. Chem. 387 (2006) 749.

12. F.J. Fortes, M. Cortés, M.D. Simón, L.M. Cabalín and J.J. Laserna, *Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry*, Anal. Chim. Acta 554 (2005) 136.
13. M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, L. Masotti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona and A. Zanini, *Archaeometric analysis of ancient copper artefacts by laser-induced breakdown spectroscopy technique*, Microchim. Acta 152 (2005) 105.
14. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic and V. Spizzichino, *Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analysis of artworks-application on multi-layered ceramics and copper based alloys*, Spectrochim. Acta, Part B 57 (2002) 1219.
15. A.J. López, G. Nicolás, M.P. Mateo, A. Ramil, V. Piñón and A. Yáñez, *LIPS and linear correlation analysis applied to the classification of Roman pottery Terra Sigillata*, Appl. Phys. A 83 (2006) 695.
16. J.M. Anzano, M.A. Villoria, I.B. Gornushkin, B.W. Smith and J.D. Winefordner, *Laser-induced plasma spectroscopy for characterization of archaeological material*, Can. J. Anal. Sci. spectrosc. 47 (2002) 134.
17. A. Ferrero, P. Lucena, R.G. Herrera, A. Doña, R. Fernández-Reyes and J.J. Laserna, *Libraries for spectrum identification: method of normalized coordinates versus linear correlation*, Spectrochim. Acta, Part B enviado (2007).
18. F.J. Fortes, J. Cuñat, L.M. cabalín and J.J. Laserna, *In-situ analytical assessment of historical buildings using a man portable laser system*, Appl. Spectrosc. 61 (2007) 558.
19. J. Cuñat, S. Palanco, F. Carrasco, M.D. Simón and J.J. Laserna, *Portable instrument and analytical method using laser-induced breakdown spectrometry for in situ characterization of speleothems in karstic caves*, J. Anal. At. Spectrom. 20 (2005) 295.

Capítulo 6

Monitorización durante el proceso de limpieza de objetos arqueológicos mediante doble pulso LIBS

6.1. Introducción

La restauración y conservación es el conjunto de procesos dedicados a la preservación de objetos de interés patrimonial. A la hora de acometer la restauración de una obra de arte resulta imprescindible conocer la técnica y la materia prima empleada durante el proceso de fabricación, el estado de degradación del objeto, su autenticidad, la edad y la identificación de posibles restauraciones anteriores.¹ El conocimiento de todos estos factores permite al investigador elegir la herramienta más adecuada para llevar a cabo dicha tarea. La limpieza es un factor muy importante puesto que suele ser el primer paso a realizar en la restauración y conservación de este tipo de objetos. Por otro lado, si la etapa de limpieza se realiza de forma descuidada puede deteriorar y acelerar el proceso de descomposición y envejecimiento de la pieza. Así, los métodos clásicos de limpieza suelen producir algún tipo de deterioro sobre la superficie de la misma.² Por ejemplo los métodos mecánicos de limpieza comprenden la eliminación de la suciedad del objeto a través de la colisión del medio de limpieza con la capa de suciedad o corrosión. Sin embargo, tal y como se muestra en la Figura 6.1 en este tipo de métodos no se puede controlar la limpieza en función del

grado de suciedad presente en la misma. La utilización de procesos basados en la tecnología láser presenta una serie de ventajas respecto a los métodos clásicos de limpieza:

- Al ser el láser un haz de luz, el contacto con el objeto es prácticamente mínimo, lo que permite trabajar sobre superficies muy frágiles.
- La posibilidad de elegir entre diferentes longitudes de onda en función del haz láser, permite realizar la limpieza de forma selectiva.
- El haz láser se puede dirigir a zonas muy localizadas del objeto.
- La limpieza del objeto se puede controlar en todo momento.
- Esta limpieza no genera residuos peligrosos de forma que las únicas medidas de protección deben ser gafas de seguridad y mascarillas.

En este sentido la aplicación de los láseres al campo de la conservación y la restauración como herramienta de limpieza del patrimonio cultural se ha visto aumentada considerablemente desde los años 80.³⁻⁹

Actualmente, la necesidad de controlar al detalle el proceso de limpieza ha originado el desarrollo de la tecnología láser como método de caracterización y diagnóstico. Así, las propiedades y características de la espectrometría de plasmas inducido por láser (LIBS), mencionadas en capítulos anteriores, la han convertido en una técnica muy versátil dentro del patrimonio cultural.

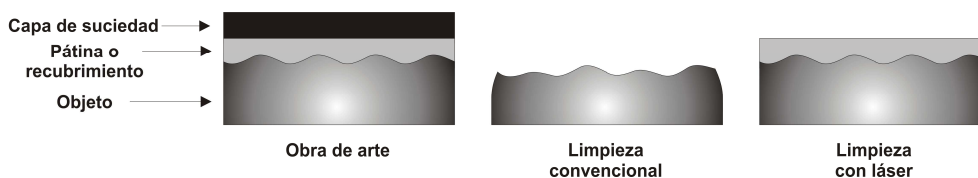


Figura 6.1. Esquema comparativo entre la limpieza convencional y la limpieza asistida por láser realizada en una obra de arte.

Fotakis y cols.¹⁰ evaluaron la capacidad de LIBS para monitorizar el proceso de limpieza de una piedra caliza procedente de un edificio de carácter histórico. Los autores observaron que la técnica ofrecía información muy importante acerca del estado de conservación de la piedra, permitiendo la caracterización química tanto de la piedra caliza como de la incrustación superficial, evitando así un exceso de limpieza en la misma. Un trabajo similar fue realizado por Zafiropulos y colaboradores.¹¹ En este caso, LIBS fue utilizado para evaluar el grado de suciedad durante la limpieza de piedra arenisca y vidrios históricos, utilizando la intensidad de emisión de cada elemento como parámetro de control. En el año 2000 un equipo formado por expertos investigadores de Grecia y Holanda desarrollaron y construyeron una estación de restauración de obras de arte basándose en la tecnología láser.¹² La estación estaba formada por un brazo óptico articulado que permitía la limpieza de la pieza manteniendo fijo tanto el láser como la obra de arte. En el caso de piedras estructurales antiguas, Fantoni y cols.¹³ realizaron un análisis cuantitativo de mármoles procedentes de diferentes canteras en la zona del Mar Mediterráneo. Para este estudio se utilizaron patrones de mármol certificados de concentraciones variables, permitiendo así la cuantificación de todos los componentes mayoritarios y minoritarios tanto en el mármol como en la incrustación negra presente en la superficie de la misma.

Actualmente, se está utilizando la configuración de doble pulso LIBS (DP-LIBS), una configuración experimental estudiada por numerosos autores¹⁴⁻¹⁹ y que puede ser utilizada en diversos modos de operación (Figura 6.2), con el objetivo de desarrollar la monitorización del proceso de limpieza. A continuación se exponen las diferentes configuraciones empleadas en DP-LIS:

- *DP colineal*. Los dos haces láser tienen la misma dirección (Figura 6.2.A).
- *DP haz cruzado*. Uno de los dos haces incide en la superficie de la muestra formando un determinado ángulo con el material (Figura 6.2.B).

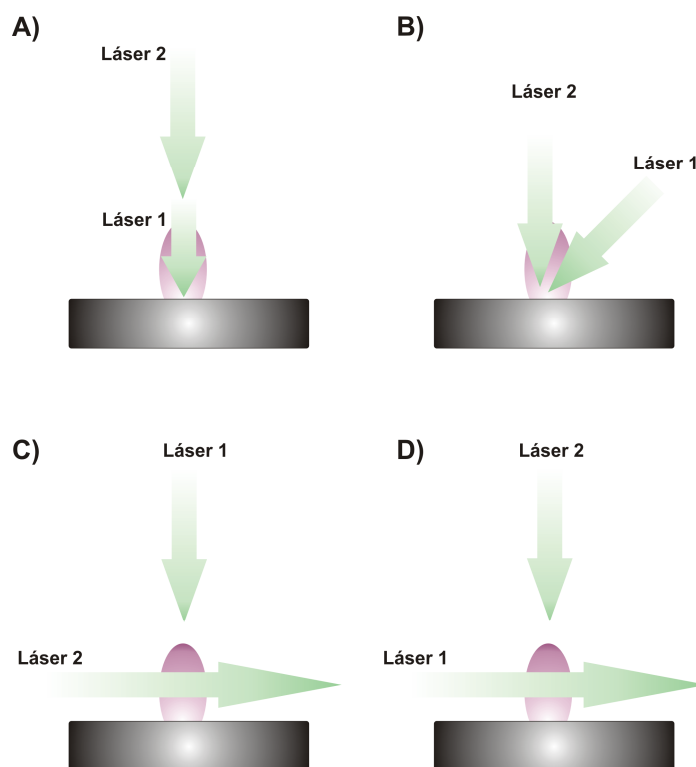


Figura 6.2. Diferentes configuraciones de doble pulso LIBS: A) colineal, B) haz cruzado, C) ortogonal en modo de re-excitación y D) ortogonal en modo de pre-ablación.

- *DP ortogonal "re-excitación"*. El primer pulso láser se enfoca perpendicularmente sobre la superficie de la muestra mientras que el segundo pulso es paralelo al material (Figura 6.2.C).
- *DP ortogonal "pre-ablación"*. El primer pulso láser se hace pasar paralelo a la muestra y el segundo haz se enfoca perpendicularmente sobre la superficie de la muestra (Figura 6.2.D).

Así, Fantoni y colaboradores²⁰ utilizaron la técnica de DP-LIBS como herramienta de diagnóstico durante la limpieza láser de objetos antiguos de

bronce. La configuración experimental utilizada consistía en una configuración de doble pulso en modo *haz cruzado*, de forma que uno de los láseres se utilizaba para limpiar la superficie del material (axial sobre la muestra) mientras que el segundo haz láser se dirigía desenfocado y formando un cierto ángulo respecto al primer láser. En este caso, los autores realizaron un análisis cuantitativo de las muestras que permitió monitorizar el proceso de restauración de las mismas.

El objetivo de este capítulo se ha centrado en demostrar la capacidad de la técnica LIBS para el control del proceso de limpieza de muestras arqueológicas a partir de la señal de emisión obtenida tanto de los contaminantes como de los componentes estructurales del material. Para ello, se ha elegido una configuración experimental de doble pulso LIBS (DP) ortogonal en modo de *re-excitación*.

6.2. Experimental

6.2.A. Instrumentación

En la Figura 6.3 se muestra un esquema detallado de la configuración experimental utilizada en este estudio. Un láser (láser 1_limpieza) de Nd:YAG pulsado en modo Q-switched (Big Sky Laser, modelo Ultra CFR, MO, USA) y operando a su longitud de onda fundamental (1064 nm) se hace incidir perpendicularmente sobre la superficie de la muestra mediante una lente de cuarzo de 100 mm de distancia focal. El haz láser se dirige a la muestra a través de un espejo dicróico de cuarzo (Lambda research Optics, Inc., reflexivo a 45° para 1064 nm y transparente a la luz del plasma) colocado justo inmediatamente antes de la lente de enfoque. La energía de salida se estimó en 60 mJ por pulso a una frecuencia de repetición de 2 Hz. El láser_1, utilizado en la limpieza de objetos arqueológicos, estaba 100 mm desenfocado sobre la superficie del material, de forma que la distancia lente-muestra se fijó en 200 mm. Con esta configuración, se obtuvieron cráteres con un diámetro de 2.5 mm (generados después de 50 disparos láser).

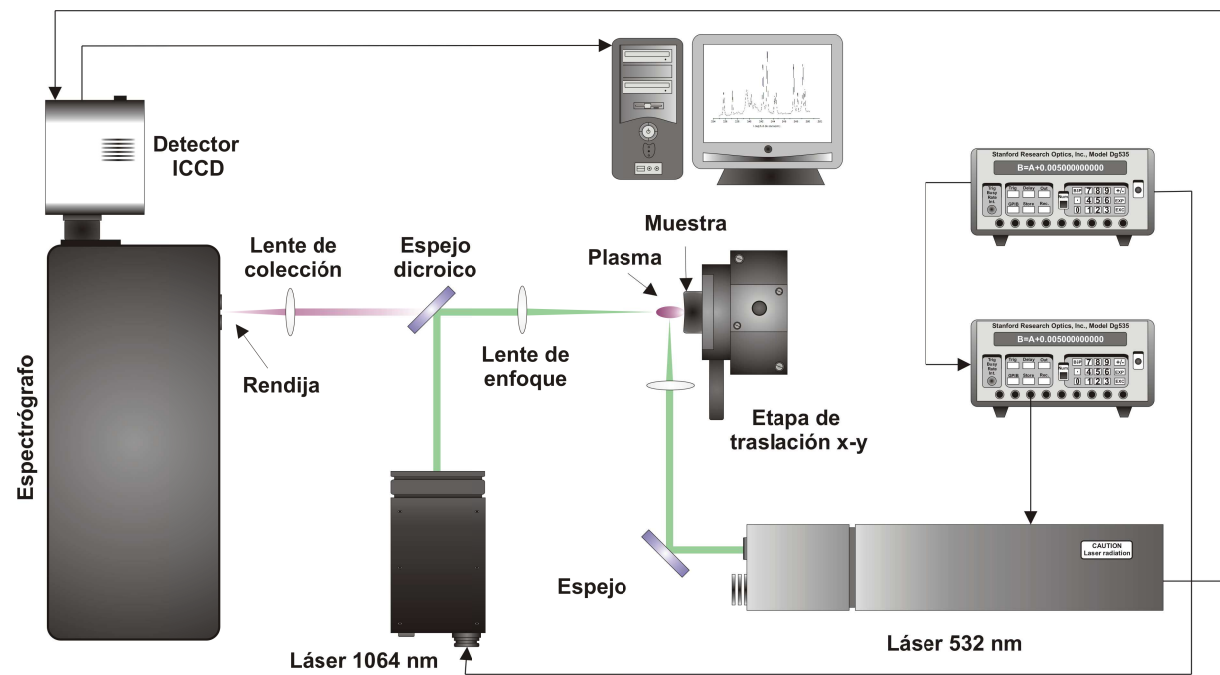


Figura 6.3. Configuración experimental de DP-LIBS ortogonal en modo de re-excitación utilizada para la monitorización y diagnóstico de objetos arqueológicos de bronce.

Así, la irradiancia del láser_1 fue de 1.2 J/cm^2 , suficiente para arrancar material y efectuar una limpieza láser apreciablemente buena, pero insuficiente para formar un plasma lo bastante energético como para obtener señal LIBS.

El segundo pulso (láser 2_análisis) consiste en un láser Q-switched Nd:YAG con una distribución homogénea de energía (Spectron, modelo SL 284, 5 ns de ancho de pulso y 4 mm de diámetro de haz) y longitud de onda de 532 nm. El haz láser se dirige paralelo a la superficie del material y perpendicular al láser_1 (utilizado con propósitos de limpieza) a través de un espejo reflexivo de 25.4 mm de diámetro. A continuación, el haz se enfoca sobre el plasma formado tras la acción del primer pulso láser mediante una lente de cuarzo de 100 mm de distancia focal. La energía de salida del láser_2 fue de 40 mJ por pulso a una frecuencia de repetición de 2 Hz. Los láseres se encuentran óptimamente alineados de forma que el pulso procedente del láser_2 pasa por el centro del plasma formado por el láser_1 (Figura 6.3). Las características y especificaciones más importantes referentes a los dos láseres se resumen en la Tabla 6.1.

Además, el funcionamiento de ambos láseres se controlaba externamente mediante dos generadores de retrasos y pulsos (Stanford Research Optics modelo DG535) que permitían sincronizar ambos pulsos láser y controlar en todo momento la adquisición de datos y el retraso interpulso.

Las muestras se colocaban en un porta-muestras fijado a un sistema de traslación x e y formado por la combinación de dos etapas de traslación lineales (Physik Instrument) controladas por ordenador, que permitían el desplazamiento exacto de las muestras en las direcciones x e y . Las etapas poseen un recorrido del eje de 0.5 mm/rev , una resolución del motor de $0.06 \mu\text{m}$ y una velocidad máxima de 0.5 mm/s . Además, el recorrido del motor es de 25 mm y 100 mm para las etapas de traslación x e y , respectivamente.

La luz del plasma fue recogida mediante una lente plano convexa de cuarzo (diámetro= 25.4 mm) con una distancia focal de 100 mm y enfocada en la rendija de entrada de un espectrógrafo Czerny- Turner de 0.5 m de distancia focal

(Chromex, modelo 500 IS, f# 8 y equipado con tres redes de difracción intercambiables de 300, 1200 y 2400 líneas mm⁻¹). La emisión espectral se detectó con un detector de acoplamiento de carga intensificado (ICCD, Stanford Computer Optics, modelo 4Quik 05) con 768 x 512 píxeles, cada uno de 7.8 μm x 8.7 μm . Esta configuración proporciona una ventana espectral de ~15 nm y una resolución espectral de 0.02 nm píxel⁻¹ con la red de 2400 líneas mm⁻¹. El funcionamiento del detector se controló con el software 4Spec.

6.2.B. Descripción de las muestras

Las muestras utilizadas en este trabajo son patrones de bronce certificados suministrados por MBH. Por otro lado, los objetos arqueológicos empleados como modelo para evaluar la monitorización LIBS durante el proceso de limpieza son monedas antiguas de bronce procedentes de Alejandría.

Tabla 6.1. Especificaciones correspondientes a Láser¹limpieza y Láser²análisis

Parámetros	Láser 1 (limpieza)	Láser 2 (análisis)
Láser	Nd:YAG	Nd:YAG
Longitud de onda	1064 nm	532 nm
Ancho de pulso	6.5 ns	5 ns
Energía	60 mJ	40 mJ
Frecuencia de repetición	2 Hz	2 Hz
Distancia focal lente de enfoque	10 cm	10 cm
Distancia de trabajo	20 cm	10 cm
Irradiancia	1.2 J/cm ²	

6.3. Resultados y discusión

6.3.A. Justificación del uso de una configuración experimental de doble pulso

El interés suscitado en los últimos años en todo lo referente al Patrimonio Cultural ha provocado un aumento considerable en la restauración y conservación de todo tipo de obras de arte. Tal y como se ha comentado en la introducción de este capítulo, numerosos grupos de investigación han realizado la monitorización y diagnóstico del proceso de limpieza en obras de arte a partir de un experimento LIBS convencional, es decir utilizando un único pulso láser (SP). Así, el primer punto en este trabajo será discutir el uso de una configuración de doble pulso (DP) para realizar una limpieza láser: *¿Por qué una configuración experimental de doble pulso LIBS?*

Para justificar esta configuración en primer lugar se va a estudiar el área total de limpieza en función de la distancia de trabajo lente-muestra (Figura 6.4A). Como se observa, se produce un crecimiento lineal del área de limpieza en función de la distancia de trabajo. Así, cuanto mayor sea la distancia lente-muestra, mayor será el desenfoque del haz láser y por tanto mayor será la zona irradiada y tratada con el láser. Cabe recordar que en este estudio, una distancia lente-muestra igual a 0 indica que la pieza se encuentra situada en el punto focal de la lente (100 mm). En la misma gráfica se muestra también la intensidad de la señal de cobre a 324.85 nm medida para una configuración experimental de pulso simple. De esta forma, se demuestra que si se pretende monitorizar la señal procedente de la etapa de limpieza mediante una configuración de SP es necesario trabajar a unas condiciones de 25 mm de distancia al punto focal de la lente. Por el contrario, el experimento de DP propuesto en este capítulo ofrece la posibilidad de trabajar a una distancia de 100 mm separado del punto focal de la lente (100 mm) y obtener señal LIBS. Consecuentemente, la zona de análisis será 4 veces mayor que la obtenida en el experimento de SP. Al ser un área de limpieza mucho menor, el tiempo necesario para realizar la limpieza en SP aumenta considerablemente. En la

Figura 6.4B se muestran fotografías de piezas de bronce tomadas a diferentes distancias lente-muestra.

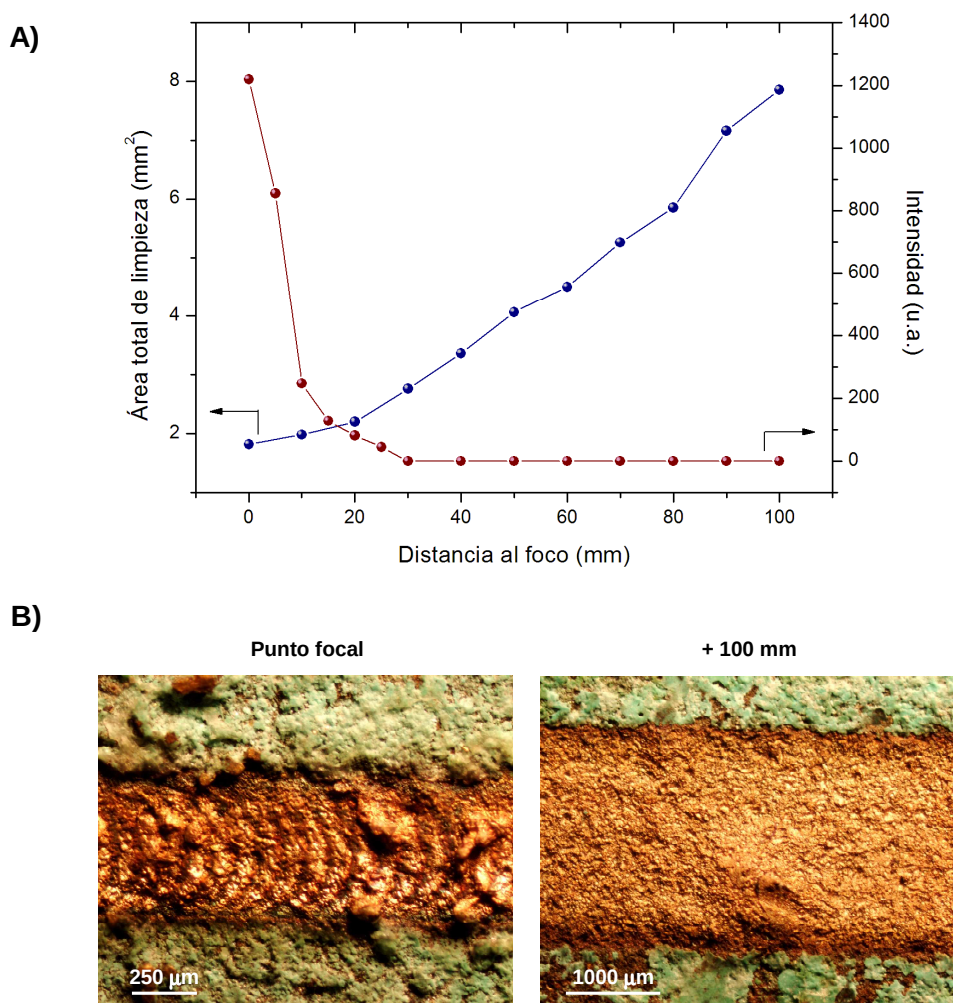


Figura 6.4. A) Intensidad de la señal de Cu (I) a 324.85 nm (en configuración de pulso simple) y área total de limpieza en función de la distancia al foco y B) fotografías tomadas de la limpieza realizada en una muestra de bronce a dos distancias de trabajo (punto focal y 100 mm de distancia desde el punto focal)

Tal y como se muestra, la limpieza realizada en configuración de SP (distancia al foco 25 mm) puede provocar daños irreversibles en la superficie del material, mientras que en DP (100 mm distancia al foco) la superficie queda totalmente limpia sin dañar ni alterar el material base de la pieza. Asimismo, en la Figura 6.5 se muestra una comparación de los perfiles de profundidad obtenidos para la relación Si/Cu en ambas configuraciones LIBS para la misma muestra (una moneda de bronce antigua).

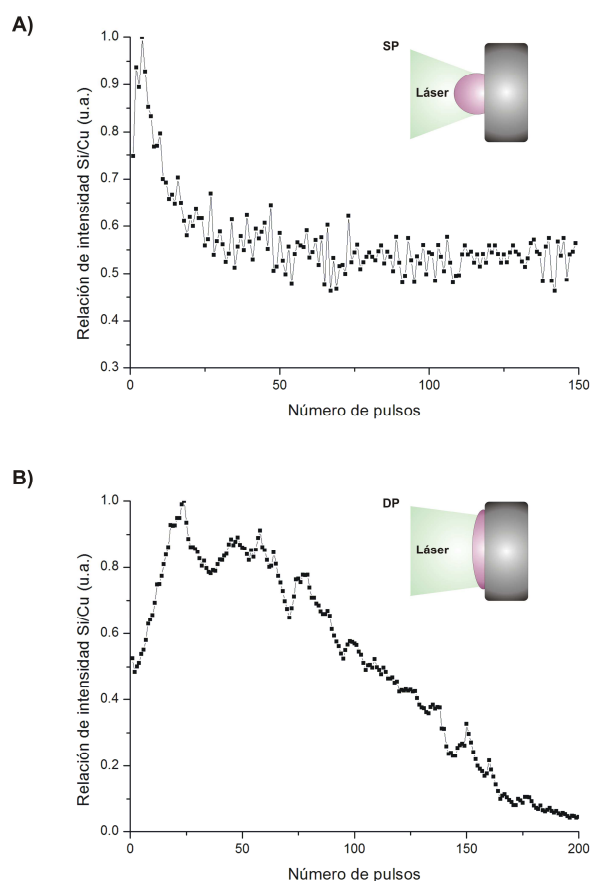


Figura 6.5. Perfiles de profundidad para Si/Cu en una muestra de bronce antigua, realizados en dos configuraciones: A) LIBS convencional y B) sistema LIBS de doble pulso.

Como se observa durante la monitorización de la señal de emisión Si/Cu, el número de pulsos necesario para eliminar la capa de oxidación superficial es mucho mayor en DP, resultando en una mejora de la resolución en profundidad y por tanto en el control de la etapa de limpieza. En el caso de SP la señal de Si/Cu cae drásticamente a unos 25 pulsos. La resolución en profundidad es un parámetro de gran importancia ya que permite controlar el número de pulsos necesario para limpiar la pieza y evitar así una sobrelimpieza que podría dañar la superficie de la misma.

6.3.B. Estudio de parametrización en una configuración DP ortogonal de re-excitación

En otros capítulos de esta memoria se ha discutido la importancia que presenta la selección de la ventana espectral a la hora de obtener información de interés sobre la materia prima utilizada en la fabricación de un objeto, el nivel de degradación que presenta y en casos aislados, incluso su edad. La ventana utilizada durante este trabajo cubría el rango espectral de 274-290 nm. En esta zona se pueden observar las líneas de emisión de Ag, Al, As, Cu, Fe, Mg, Pb, Si y Sn. En la Figura 6.6 se observan los espectros de emisión obtenidos en una muestra de bronce tanto en configuración de pulso simple (SP) como en pulso doble (DP). Como se muestra, con las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo no se obtiene señal de emisión cuando un único pulso láser (láser 1 o láser 2) irradiaba la muestra. Por el contrario, la combinación de ambos pulsos (DP) origina un aumento en la emisión del plasma formado durante la primera etapa.

El primer parámetro que se estudió en la configuración de DP ortogonal es la distancia del segundo láser con respecto a la superficie de la muestra. Tal y como se ha mencionado en la sección experimental de este capítulo, el láser 2 se dirige paralelo a la superficie de la muestra y perpendicular al láser 1 (limpieza). Además, el láser 1 trabaja en condiciones de baja irradiancia para aumentar de este modo el área total de limpieza y la resolución en profundidad.

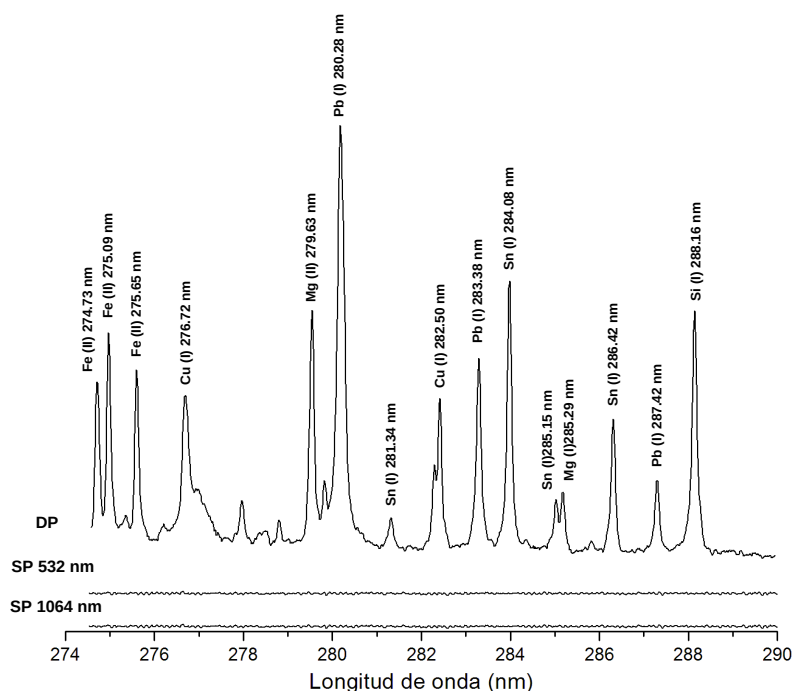


Figura 6.6. Comparación de los espectros de emisión obtenidos en la región espectral 274-290 nm, con el sistema LIBS de doble pulso y cuando se irradiaba la muestra independientemente con el láser 1 (1064 nm) y con el láser 2 (532 nm).

Así, la expansión axial del plasma resulta ser mínima obligando de este modo a alinear de forma muy rasante el segundo haz láser. En la Figura 6.7 se representan los espectros LIB adquiridos a distintas distancias d entre el láser 2 y la superficie de la muestra. En este caso, la distancia entre el foco del láser 2 y la muestra se movió en el rango 0-125 μm mediante una etapa micrométrica donde se sitúa la lente de enfoque. Se tomó como referencia cero aquella distancia a la cual el láser_2 incide sobre el borde de la superficie de la muestra. Así, se obtuvieron espectros de emisión cada 25 μm , desde 0 hasta una distancia total de 125 μm . Como se observa en la figura, el máximo de la señal LIBS se obtiene para una distancia de 50 μm , disminuyéndose la señal de emisión a medida que se aumenta

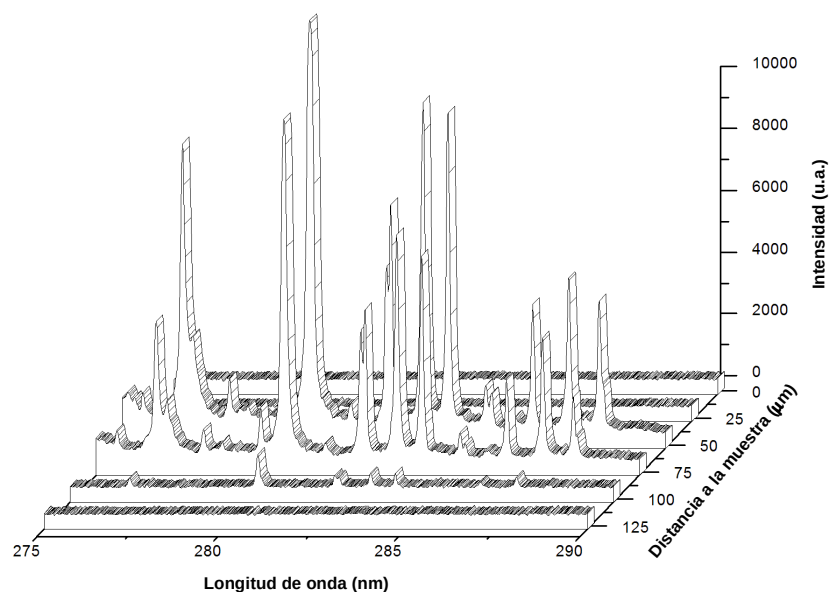


Figura 6.7. Espectros adquiridos para una muestra de bronce a diferentes distancias del láser 2 respecto a la muestra.

esa distancia. De esta forma, se escogió 50 μm como la distancia más adecuada para realizar los análisis.

Otro parámetro importante que hay que tener en cuenta cuando se opera en configuración de DP es el retraso entre ambos pulsos (interpulse time). En la Figura 6.8 se muestra la variación de la señal de emisión del estaño (I) a 284.08 nm a diferentes retrasos entre pulsos, desde 0 hasta un retraso máximo de 120 μs . Además, este estudio se ha realizado a cuatro energías (20, 40, 80 y 100 mJ) para el láser de análisis, mientras que la energía del láser_1 se mantuvo fija a 60 mJ/pulso. Como se esperaba, la intensidad de la señal de emisión de estaño aumenta a medida que aumenta la energía del láser de análisis. Por otro lado, con el retraso entre pulso la intensidad de la señal del estaño crecía hasta un valor máximo que se encuentra aproximadamente entre 1-2 μs . A partir de este tiempo entre pulsos, la señal disminuye progresivamente hasta 20 μs para todas las energías estudiadas.

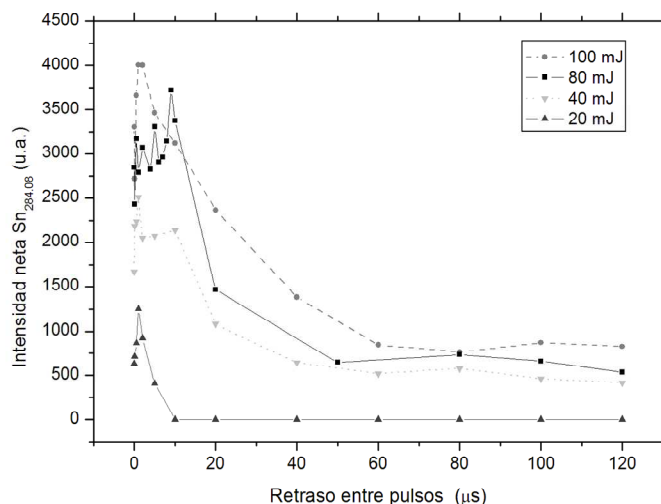


Figura 6.8. Intensidad de la señal de emisión de estaño a 284.08 nm en función del retraso entre pulsos a diferentes energías de salida del láser_2 (20, 40, 80 y 100 mJ).

De acuerdo con los resultados obtenidos, en este experimento se decidió trabajar a una energía intermedia de 40 mJ para el láser de re-excitación y un retraso entre ambos pulsos de 1 μs.

6.3.C. Monitorización on-line durante la limpieza láser de objetos arqueológicos

Una vez realizada la parametrización de las condiciones de trabajo, se procedió a la evaluación de la limpieza láser de piezas de arte y objetos arqueológicos. En este caso, las muestras estudiadas durante la investigación consistieron en un conjunto de monedas antiguas de bronce procedentes de Alejandría. El estudio previo realizado a estas piezas demostró la existencia de una aleación ternaria de bronce, Cu-Sn-Pb. Las aleaciones de bronce suelen presentar una capa de oxidación superficial debida tanto a los tratamientos térmicos sufridos por el objeto durante su proceso de fabricación, así como a la degradación medioambiental sufrida a lo largo de su historia. Estos procesos de corrosión

originan la formación de la *pátina* sobre la superficie del material. Con el objetivo de monitorizar la señal de emisión durante el proceso de limpieza de la pieza, en un primer lugar se procedió a estudiar los elementos químicos presentes en ambos materiales: capa de oxidación y material de bronce. Para ello se utilizó la ventana espectral centrada a 282 nm. En la Figura 6.9 se muestran dos espectros comparativos pertenecientes a una muestra de bronce. Como se observa, la capa de oxidación localizada en la superficie de la pieza presenta un contenido mucho mayor en elementos de carácter medioambiental como silicio, hierro o magnesio. Por el contrario, las líneas de emisión correspondientes a cobre, estaño y plomo revelan que la pieza se trata de una aleación ternaria de bronce.

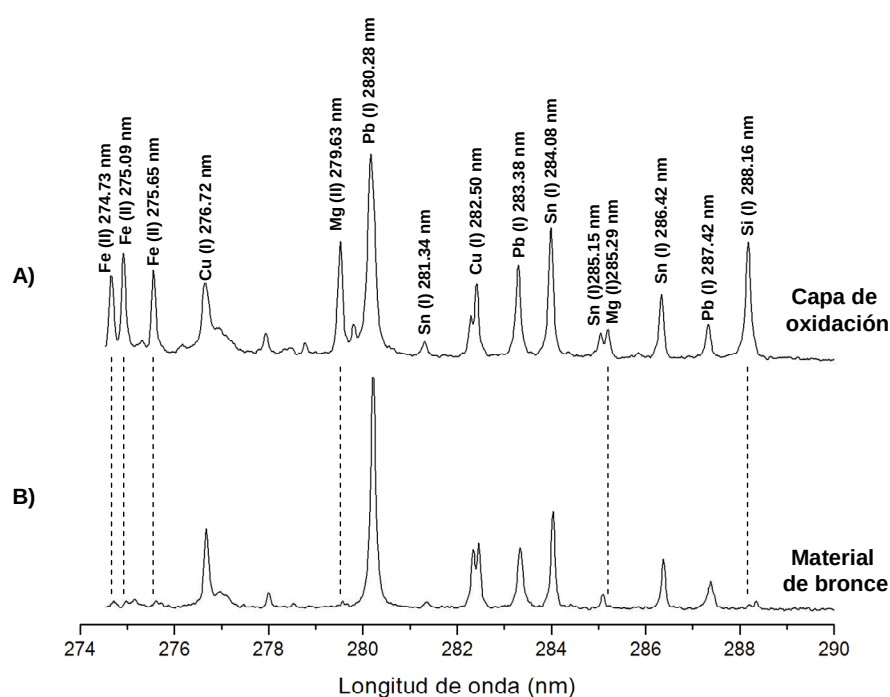


Figura 6.9. Comparación de los espectros obtenidos en el rango 274-290 nm de A) capa de oxidación y B) material base de una muestra de bronce. En el espectro se muestran las principales líneas de emisión de Cu, Fe, Mg, Pb, Si y Sn.

Es importante resaltar que la monitorización del proceso de limpieza de este tipo de objetos implica el seguimiento o control de una o varias variables.

Así, el seguimiento de estas variables nos permite visualizar y controlar en todo momento la evolución de la limpieza, diagnosticar su estado de conservación y su composición. Además, la monitorización on-line ofrece al analizador la posibilidad de establecer el final de la limpieza en base a un parámetro analítico. En este caso, se van a emplear las líneas de emisión de silicio a 288.16 nm y magnesio a 279.63 nm como parámetros para monitorizar el proceso de limpieza del objeto.

En la Figura 6.10 se ha esquematizado el procedimiento utilizado para realizar la limpieza láser. El sistema empleado es de escalera con un grado de solapamiento entre pulsos. El grado de solapamiento utilizado entre dos pulsos láser es un parámetro que hay que tener en cuenta a la hora de realizar la limpieza. En este caso se estableció en 87.5 %, es decir 250 μm de separación entre pulsos. Además, la muestra se posicionó en la etapa traslacional x e y motorizada, explicada en la sección experimental de este capítulo, permitiendo el movimiento exacto de la muestra en ambos ejes. Indicar también que la separación entre pulsos en el eje y también fue de 250 μm . A partir de estos parámetros, se puede conocer el número total de pulsos necesarios para realizar la limpieza a través de la siguiente ecuación:

$$N_x = n \cdot \left(\frac{2x + \Delta x}{\Delta x} \right)$$

$$N_T = \left(\frac{y}{\Delta y} + 1 \right) \cdot N_x = n \cdot \left(\frac{y}{\Delta y} + 1 \right) \cdot \left(\frac{2x + \Delta x}{\Delta x} \right)$$

Donde N_T es el número total de pulsos de limpieza, N_x el número total de pulsos en el eje x , n es el número de pulsos por posición, x es la distancia total en el eje x , Δx es la separación entre pulsos en el eje x , y es la distancia total en el eje y , Δy es la separación entre pulsos en el eje y .

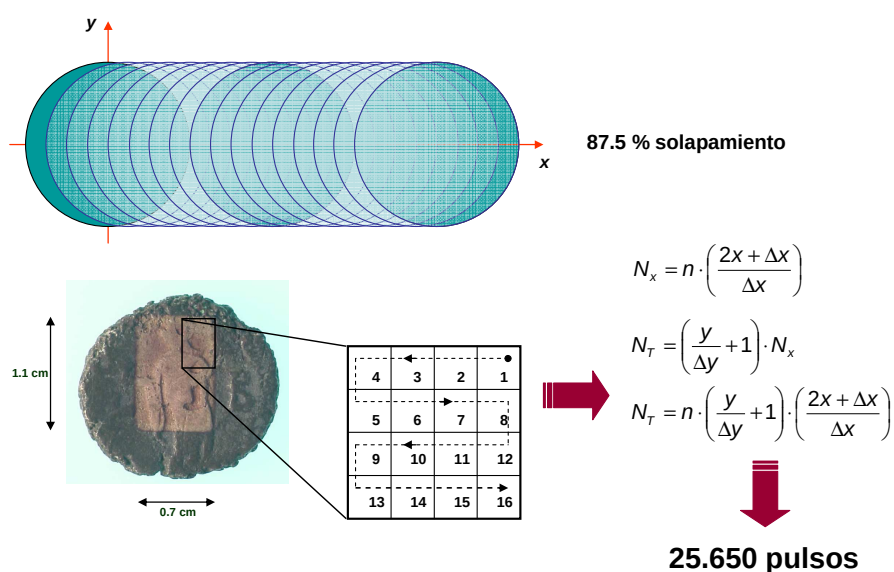


Figura 6.10. Procedimiento empleado durante la limpieza láser de objetos arqueológicos de bronce.

Por otro lado, las condiciones de adquisición de la cámara ICCD para realizar la monitorización on-line en la ventana espectral 274-290 nm fueron de 0.75 μ s de delay de adquisición, 0.5 μ s de tiempo de integración y 750 v de voltaje MCP. El retraso entre pulsos utilizado fue de 1 μ s.

La monitorización de la señal LIBS resulta de gran importancia en estudios de conservación y restauración puesto que permite controlar la etapa de limpieza y además permite decidir cuándo finalizar dicho proceso. En la Figura 6.11 se presenta un estudio comparativo de la limpieza de dos monedas de bronce (en el 2º y 40º pulso) utilizando monitorización de la señal de emisión (Figura 6.11A) y sin monitorización (Figura 6.11B). Como se observa, el aspecto general que presenta la pieza limpia empleando el sistema de monitorización es mucho mejor que la que tiene la otra moneda que no se ha monitorizado. Además, si se observa el resultado se puede ver cómo mientras la moneda monitorizada queda totalmente limpia

(relación de intensidad Si/Cu = 0.1), la otra moneda todavía presenta residuos de silicio y magnesio en su superficie (relación de intensidad Si/Cu = 0.4). En este caso, la no monitorización puede implicar tanto una sobrelimpieza del objeto como una limpieza ineficaz o incompleta de la misma.

6.4. Conclusiones

En este trabajo se ha evaluado la espectrometría de plasmas inducido por láser (LIBS) como herramienta de diagnóstico en la conservación y restauración de objetos de interés patrimonial, particularmente piezas antiguas de bronce. A pesar de que LIBS ha sido ampliamente demostrado en este tipo de aplicaciones, durante esta investigación se presenta un método alternativo de monitorización simultánea de la señal de emisión durante el proceso de limpieza. Así, el experimento se basa en una configuración de doble pulso LIBS en configuración ortogonal en modo de re-excitación. De esta forma, el primer láser se dirige perpendicularmente hacia la superficie de la muestra con objeto de realizar la limpieza de la misma. El láser de limpieza tiene una irradiancia de 1.2 J/cm² lo que produce una mejora considerable tanto en el grado de limpieza como en la resolución en profundidad en comparación con los experimentos de monitorización que utilizan un único pulso láser. Por su parte, el láser_2 se dirige paralelo a la muestra y se utiliza para re-excitar el plasma procedente de la limpieza efectuada por el primer pulso láser, permitiendo de esta forma el análisis químico del objeto.

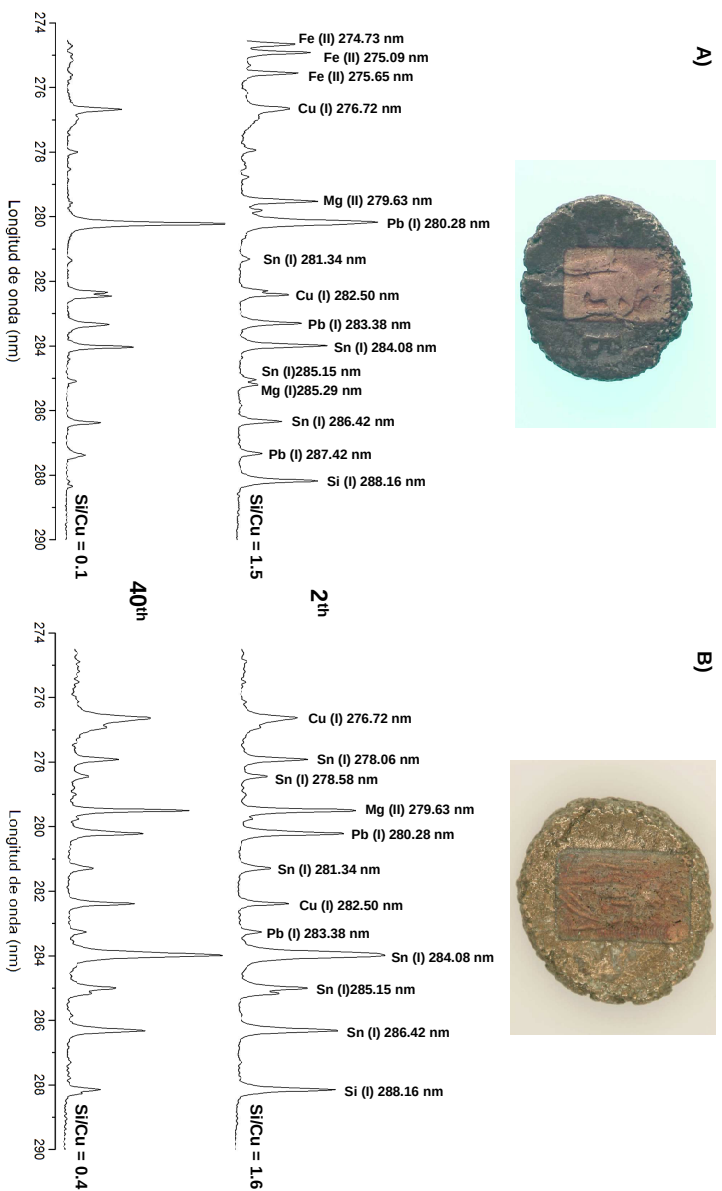


Figura 6.11. Estudio comparativo de la limpieza láser de dos monedas de bronce a distinta profundidad, empleando A) monitorización de la señal y B) sin monitorizar.

6.5. Referencias

1. A. Adriaens, *Non-destructive analysis and testing of museum objects: an overview of 5 years of research*, Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 1503.
2. M. Cooper, *Introducción a la limpieza con láser*, Istmo, S. A., Madrid, 2005.
3. V. Tornari, V. Zafiropulos, A. Bonarou, N.A. Vainos and C. Fotakis, *Modern technology in artwork conservation: a laser-based approach for process control and evaluation*, Optics and Lasers in Engineering 34 (2000) 309.
4. A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. Caballero and R. Sastre, *Cleaning graffiti on urban buildings by use of second and third harmonic wavelength of a Nd:YAG laser: a comparative study*, Appl. Surf. Sci. 207 (2003) 86.
5. S. Chapman, *Laser technology for graffiti removal*, J. Cultural Heritage 1 (2000) 75.
6. J. Kolar, M. Strlic, D. Müller-Hess, A. Gruber, K. Troschke, S. Pentzien and W. Kautek, *Laser cleaning of paper using Nd:YAG laser running at 532 nm*, J. Cultural Heritage 4 (2003) 185.
7. S. Siano, R. Salimbeni, R. Pini, A. Giusti and M. Matteini, *Laser cleaning methodology for the preservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti*, J. Cultural Heritage 4 (2003) 140.
8. E. Drakaki, A.G. Karydas, B. Klinkenberg, M. Kokkoris, A.A. Serafetinides, E. Stavrou, R. Vlastou and C. Zarkadas, *Laser cleaning on Roman coins*, Appl. Phys. A 79 (2004) 1111.
9. M.P. Mateo, G. Nicolas, V. Piñon, J.C. Alvarez, A. Ramil and A. Yañez, *Laser cleaning of Prestige tanker oil spill on coastal rocks controlled by spectrochemical analysis*, Anal. Chim. Acta 524 (2004) 27.
10. I. Gobernado-Mitre, A.C. Prieto, V. Zafiropulos, Y. Spetsidou and C. Fotakis, *On-Line Monitoring of Laser Cleaning of Limestone by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Laser-Induced Fluorescence*, Appl. Spectrosc. 51 (1997) 1125.

11. S. Klein, T. Stratoudaki, V. Zafiropulos, J. Hildenhagen, K. Dickmann and Th. Lehmkuhl, *Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line control of laser cleaning of sandstone and stained glass*, Appl. Phys. A 69 (1999) 441.
12. J.H. Scholten, J.M. Teule, V. Zafiropulos and R.M.A. Heeren, *Controlled laser cleaning of painted artworks using accurate beam manipulation and on-line LIBS-detection*, J. Cultural Heritage 1 (2000) 215.
13. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Morone, A. Santagata and A. Giardini, *LIBS used as a diagnostic tool during the laser cleaning of ancient marble from Mediterranean areas*, Appl. Phys. A 79 (2004) 213.
14. J. Scaffidi, S.M. Angel and D.A. Cremers, *Emission enhancement mechanisms in dual-pulse LIBS*, Anal. Chem. 78 (2006) 25.
15. L. St-Onge, V. Detalle and M. Sabsabi, *Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses*, Spectrochim. Acta, Part B 57 (2002) 121.
16. C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.L. Lacour, D.L. Hermite and J. Dubessy, *Study of the double-pulse setup with an orthogonal beam geometry for laser-induced breakdown spectroscopy*, Spectrochim. Acta, Part B 59 (2004) 975.
17. C. Gautier, P. Fichet, D. Menut, J.L. Lacour, D.L. Hermite and J. Dubessy, *Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry*, Spectrochim. Acta, Part B 60 (2005) 265.
18. P.A. Benedetti, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti and E. Tognoni, *Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration*, Spectrochim. Acta, Part B 60 (2005) 1392.
19. M.A. Ismail, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, L. Pardini, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni and M.A. Harith, *Comparison of detection limits for two metallic matrices of laser-induced breakdown spectroscopy in the single and double-pulse configurations*, Anal. Bioanal. Chem. 385 (2006) 316.

20. F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, L. Caneve, A. Giardini and V. Spizzichino, *LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results*, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004) 502.

Capítulo 7

Evaluación analítica in-situ e imágenes químicas de los materiales de construcción de la Catedral de Málaga usando un sistema láser portátil

7.1. Introducción

Parte de la identidad cultural de una sociedad se puede revelar a través del conjunto de obras de arte, la artesanía y la arquitectura creadas por un pueblo a lo largo de su historia. Estas creaciones permiten distinguir unas culturas de otras, haciendo que sean únicas. Los objetos arqueológicos tales como los metales antiguos y la cerámica, documentos y obras de arte son algunos ejemplos de la artesanía mencionada y que pueden ayudar a hacer diferencias entre civilizaciones. Los restos arquitectónicos son un indicador fundamental en la diferenciación cultural, permitiendo observar claramente los avances tecnológicos y las habilidades arquitectónicas de la época, especialmente aquellos edificios de gran importancia sociocultural como aquellos de carácter religiosos o real e infraestructura.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x¹⁻³ la fluorescencia y la difracción de rayos-x,⁴ la espectroscopia Auger,⁵ la espectroscopia Raman,⁶ la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier⁷ y el microscopio electrónico de barrido⁸ se usan

comúnmente en el análisis de obras de arte y otros objetos de valor patrimonial con gran precisión y exactitud en los resultados. Sin embargo, en estudios de campo como por ejemplo un edificio histórico, resulta indispensable el uso de técnicas portátiles que permitan realizar estudios analíticos a tiempo real. La espectrometría de plasmas inducidos por láser (LIBS) es una técnica espectroanalítica que ofrece análisis rápidos in-situ sin preparación de muestras y proporciona información muy versátil en el campo de la caracterización, restauración y conservación de objetos de arte.⁹

Las técnicas basadas en la tecnología láser, especialmente LIBS, se han empleado como herramienta de diagnóstico durante la limpieza in-situ de artefactos y monumentos antiguos. Varios grupos de investigación han utilizado LIBS^{10, 11} para monitorizar la limpieza láser de incrustaciones en piedra caliza. Debido a su estructura geológica, la caliza es un material muy empleado en numerosos monumentos históricos de Europa. Los contaminantes atmosféricos pueden afectar a la piedra y provocar la formación de una capa de alteración de color negro sobre la superficie del edificio y producir daños en el estado de conservación de la roca. Por esta razón, se suelen emplear tratamientos protectivos de impermeabilización en edificios y obras de arte para reducir la entrada de agua en el material, sin limitar la permeabilidad natural del material al vapor de agua. M. Gómez-Heras y su grupo de investigación¹² evaluaron la capacidad de las distintas longitudes de onda de un láser de Nd:YAG (1064, 532, 355 y 266 nm) durante la limpieza del tratamiento de protección en piedra caliza. Estos autores obtuvieron los mejores resultados a longitudes de onda intermedias, en particular a 355 nm.

Recientemente, otras técnicas basadas en tecnología láser como la fluorescencia lidar se han utilizado para la detección remota de indicadores medioambientales en edificios antiguos. Raimondi y colaboradores¹³ describieron una de las primeras aplicaciones de los sistemas de fluorescencia lidar en monumentos. El trabajo de investigación consistió en examinar los materiales

empleados en las fachadas de la catedral y la basílica de Parma, Italia. La fluorescencia inducida por láser (LIF) también ha permitido monitorizar la presencia de tratamientos de protección en edificios,¹⁴ la fluorescencia de la vegetación encontrada en la fachada¹⁵ y la detección remota de cualquier contaminante o compuesto que pueda dañar el edificio.¹⁶⁻¹⁸ A pesar de su versatilidad en la detección remota de edificios, LIF solo puede proporcionar información química de tipo molecular. Por el contrario, LIBS es capaz de ofrecer información atómica sobre los constituyentes del material.

En este trabajo se han generado mapas químicos con el analizador láser portátil que han permitido hacer un diagnóstico y una inspección *in-situ* de los materiales de construcción a lo largo de la fachada de la Catedral de Málaga.

7.2. Experimental

7.2.A. Instrumentación

En la Figura 7.1 se muestra un diagrama esquemático del analizador láser portátil diseñado por el laboratorio láser de la Universidad de Málaga, que es el mismo que se utilizó en el Museo de Málaga. Brevemente, el sistema LIBS consta de tres partes bien definidas: una sonda manual, el módulo principal y la fuente de alimentación del láser, interconectadas entre sí por medio de un umbilical. Estos módulos se pueden dividir fácilmente, lo que permite transportar el instrumento de forma separada y prácticamente sin esfuerzo. La cabeza del láser así como la lente de enfoque y el sistema de colección de la luz se encuentran situados en la sonda manual. En la Figura 7.1 se puede ver un detalle de la sección transversal de la sonda manual donde se muestran las posiciones de los componentes de la misma. La sonda se divide a su vez en dos módulos: el primer bloque es la cámara de ablación que contiene todos los componentes ópticos y la cavidad donde se genera el plasma y el segundo módulo es una estructura de nylon que contiene la cabeza del láser y la protege de posible golpes.

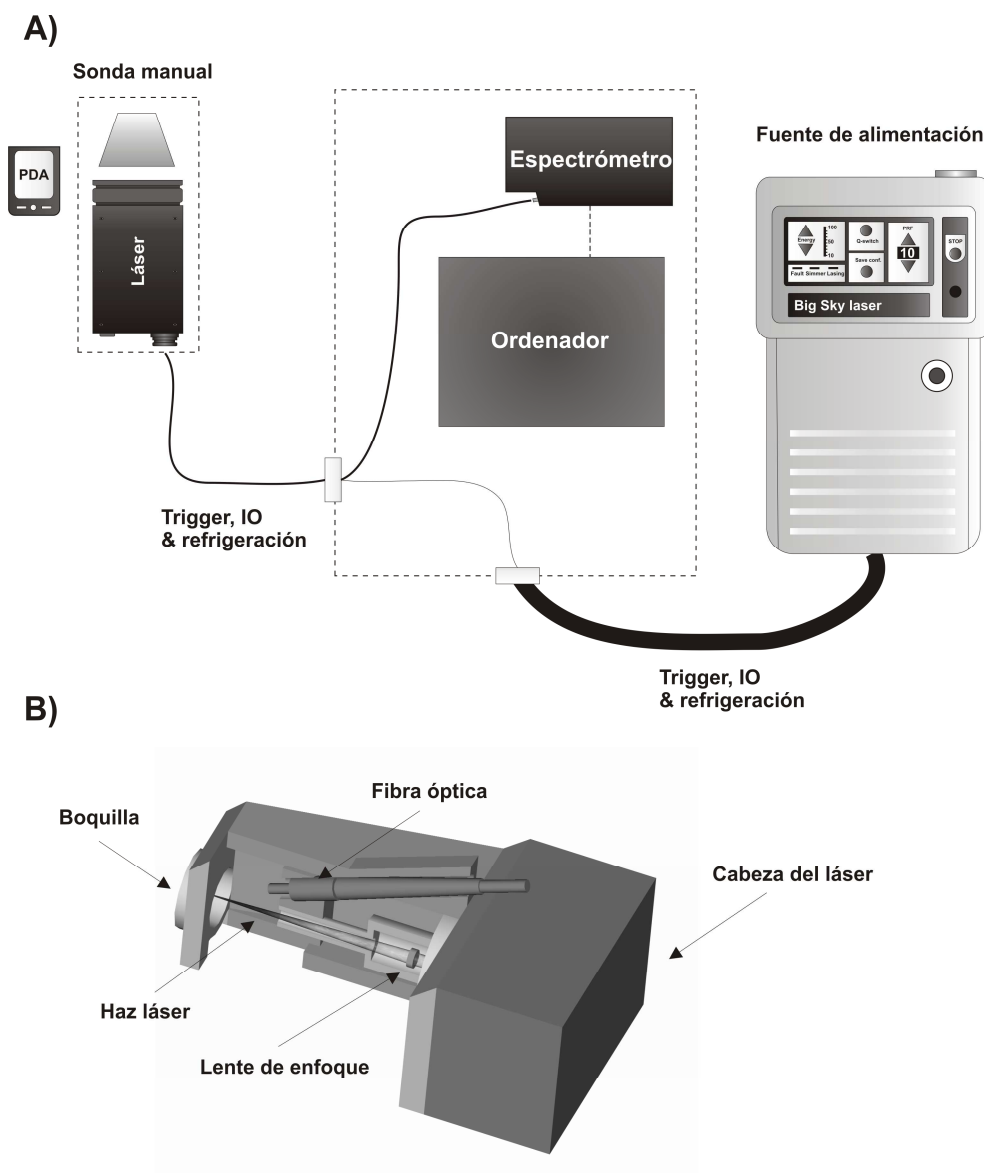


Figura 7.1. Diagrama esquemático del analizador láser portátil mostrando: A) la sonda manual, el modulo principal y la fuente de alimentación del láser y B) un detalle de la sonda manual.

La distancia lente-muestra (LTSD) es de 69 mm, siendo la posición del foco 6.6 mm por encima de la superficie de la muestra. Para esta aplicación, esta LTSD proporciona un bajo valor en la tasa de ablación y una mejor resolución en profundidad.

El plasma es generado sobre la superficie de la muestra utilizando un Q-switched Nd:YAG láser (Big Sky Laser, modelo Ultra CFR, MO, USA) trabajando a 1064 nm con una energía de salida de 50 mJ por pulso. El haz se enfoca sobre la superficie de la muestra a través de una lente de vidrio BK7 de 75.6 mm de distancia focal y un recubrimiento para 1064 nm. Con esta configuración, el tamaño del spot fue de 400 μm . La luz emitida por el plasma se recoge directamente por medio de una fibra óptica (600 μm de diámetro, 5 m de longitud y apertura numérica de 0.22) y es guiada hacia la rendija de entrada de un espectrómetro portátil, localizado en la unidad principal del instrumento. Esta parte del equipo consiste en una mochila adaptada especialmente para que todos los componentes (espectrómetro y ordenador) estuviesen bien anclados. El modulo principal tiene un peso de 5 kg y unas dimensiones de 45 x 27 x 15 cm³.

El espectrómetro es un Czerny-Turner con una red de difracción holográfica de 2400 líneas por milímetro (HR2000, Ocean Optics Incorporated, FL, USA). La resolución espectral que proporciona esta configuración es de 0.05 nm/píxel. El espectrómetro esta equipado con una cámara CCD monodimensional dotada con 2048 elementos donde la luz del plasma es finalmente detectada. Con respecto al ordenador, se eligió una placa madre compacta (mini-ITX) de 17 x 17 cm² para reducir el tamaño y el peso del equipo. Además, el láser y la secuencia de adquisición estaban controlados a distancia a través de una PDA. Esto permite disminuir el tamaño total del equipo evitando así el uso de teclado y monitor. Un programa desarrollado en LabView permitía el control del láser y el espectrómetro, así como el procesado de los datos. El programa fue diseñado para la adquisición espectral y la visualización del perfil de profundidad de cualquier línea espectral a

tiempo real. Los resultados se trataron para reducir el volumen de datos a una matriz xyz para cada elemento de interés.

Finalmente, las medidas en campo se realizaron durante 35 días completos con la ayuda de un sistema de andamiajes instalado en la fachada del monumento. Resaltar que la cabeza del láser se encuentra situada en la sonda manual. Además, al final de la sonda se instaló una pieza de caucho que aislaba al operador de la radiación láser durante la realización del análisis. De tal forma, no se requería el uso de ningún sistema de seguridad durante el manejo del sistema portátil.

7.2.B. Descripción histórica de la Catedral de Málaga

La construcción de la Catedral de Málaga (Figura 7.2) se empezó en la primera mitad del siglo XVI (1528) y continuó durante todo el siglo XVII y siglo XVIII aunque está sin terminar puesto que la torre Sur está incompleta. Debido a la gran cantidad de arquitectos que participaron en la construcción, la arquitectura del edificio es totalmente ecléctica, conteniendo casi todos los estilos arquitectónicos utilizados en estos tres siglos (combina estilos arquitectónicos del barroco tardío, gótico e inspiración renacentista). Así, la catedral combina una construcción gótica pero influenciada por las nuevas ideas renacentistas.

La estructura de la catedral está formada por piedra arenisca y caliza procedente de diferentes canteras de la provincia de Málaga. Se han utilizado otros materiales como el mármol, usado como elemento decorativo y el mortero, aplicado sobre la superficie de la piedra como tratamiento de conservación para prevenir el deterioro de la roca e igualar las heterogeneidades de la fachada.

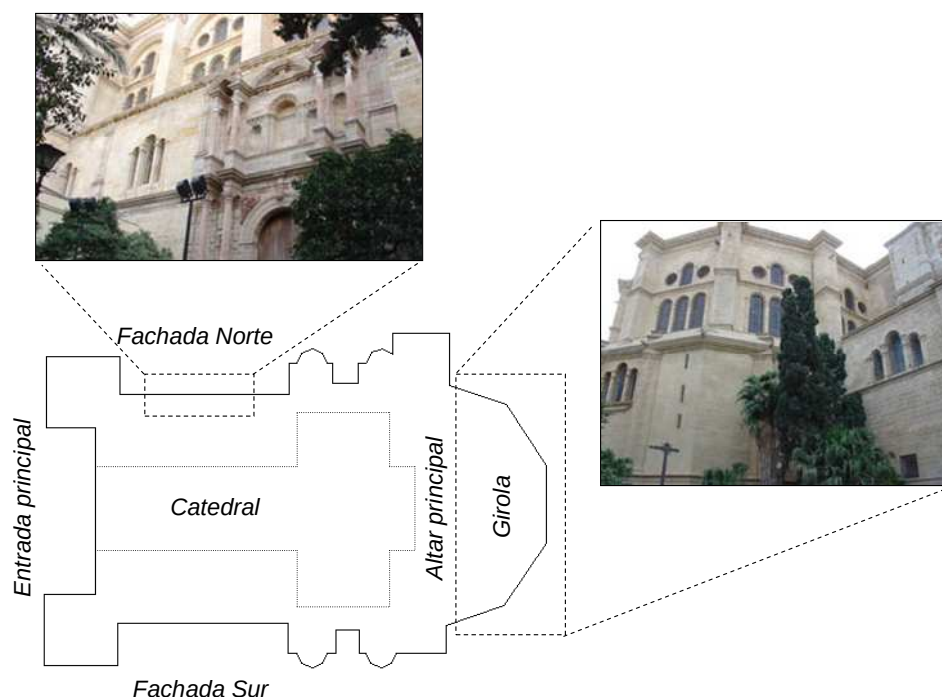


Figura 7.2. Detalle fotográfico de los puntos de muestreo durante la campaña de medidas realizada en la catedral de Málaga.

7.3. Resultados y discusión

7.3.A. Análisis espectral y caracterización química de los materiales de construcción

Durante este estudio se obtendrá información sobre la distribución espacial de los elementos constituyentes en distintas zonas del edificio. En esta clase de materiales las especies aniónicas suelen ser silicatos, carbonatos, óxidos, sulfatos de álcali y elementos de tierras de álcali, que contienen concentraciones trazas de otros elementos. Por esta razón, se eligió una única ventana espectral en el rango

240-340 nm. Para este estudio, en la Tabla 7.1 se resumen las principales líneas de emisión de los elementos de interés presentes en esta región espectral.

La primera parte de la investigación se realizó en el laboratorio y consistió en un estudio sistemático de muestras procedentes de la Catedral de Málaga, incluyendo muestras de arenisca, caliza, mármol y mortero. En la Figura 7.3 se muestran las características analíticas de los materiales analizados. Para conseguir un aceptable grado de exactitud en los resultados y asegurar la representatividad de los datos se realizó el siguiente procedimiento de muestreo: las muestras seleccionadas para cada material se analizaron en siete posiciones adyacentes. Cada espectro LIB fue adquirido tras promediar 50 disparos láser en cada una de las siete posiciones evaluadas. Así, el espectro típico del material resulta de promediar todas las medidas obtenidas en las muestras seleccionadas.

Por inspección visual de los datos, las diferencias entre los distintos materiales resultan evidentes. En la Figura 7.3A se pone de manifiesto las características espectrales de la arenisca, compuesta principalmente por cuarzo (SiO_2), mica (moscovita: $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o flogopita: $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y otros compuestos minoritarios. Además, este material presenta un pico muy intenso de silicio a 288.16 nm si se compara con la línea espectral del calcio a 315.88 nm. Por otro lado, en la Figura 7.3B se ilustra el espectro LIB de la caliza, formado principalmente por CaCO_3 y otros compuestos minoritarios como cuarzo, dolomita y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$). Como se observa, este material se caracteriza por la alta intensidad de la línea de emisión de Ca a 315.88 nm y una baja intensidad en las líneas de silicio y magnesio a 288.16 nm y 285.21 nm, respectivamente.

En el caso del mármol, (Figura 7.3C), el espectro presenta fuertes líneas de emisión de C, Ca y Mg correspondiente a la dolomita (Ca,Mg CO_3). Finalmente, en la Figura 7.3D se representan las características espectrales para mortero compuesto por CaO o CaSO_4 y otros aditivos). El espectro LIB es similar al de la

Tabla 7.1. Líneas de emisión utilizadas en la identificación de materiales en la Catedral de Málaga

Elemento	Longitud de onda ^{a, b} (nm)
Al	257.58 (I) (480), 281.70 (II) (650), 308.30 (I) (4500), 309.36 (I) (7200)
C	247.85 (I) (800)
Ca	299.73 (I) (8), 300.68 (I) (10), 315.88 (I) (170), 317.93 (I) (180)
Cu	261.91 (I) (2500), 282.50 (I) (1250), 296.20 (I) (2500), 310.95 (I) (2000), 324.85 (I) (10000), 327.50 (I) (10000), 328.15 (I) (1500), 328.80 (I) (2500)
Fe	259.94 (II) (650), 274.04 (II) (400), 274.31 (I) (250), 274.73 (II) (300), 275.09 (I) (1200), 275.65 (II) (800)
Mg	279.63 (II) (1000), 280.35 (II) (600), 285.29 (I) (6000), 293.74 (II) (10), 292.87 (II) (2)
Si	250.76 (I) (425), 251.68 (I) (500), 252.48 (I) (425), 252.93 (I) (450), 263.20 (I) (190), 288.16 (I) (1000)
Ti	323.54 (II) (6600), 335.03 (II) (12000)

^a Los elementos se identifican por (I) o (II) dependiendo si se refiere a la emisión de especies neutras o iónicas, respectivamente.

^b Intensidad relativa de la línea de emisión.

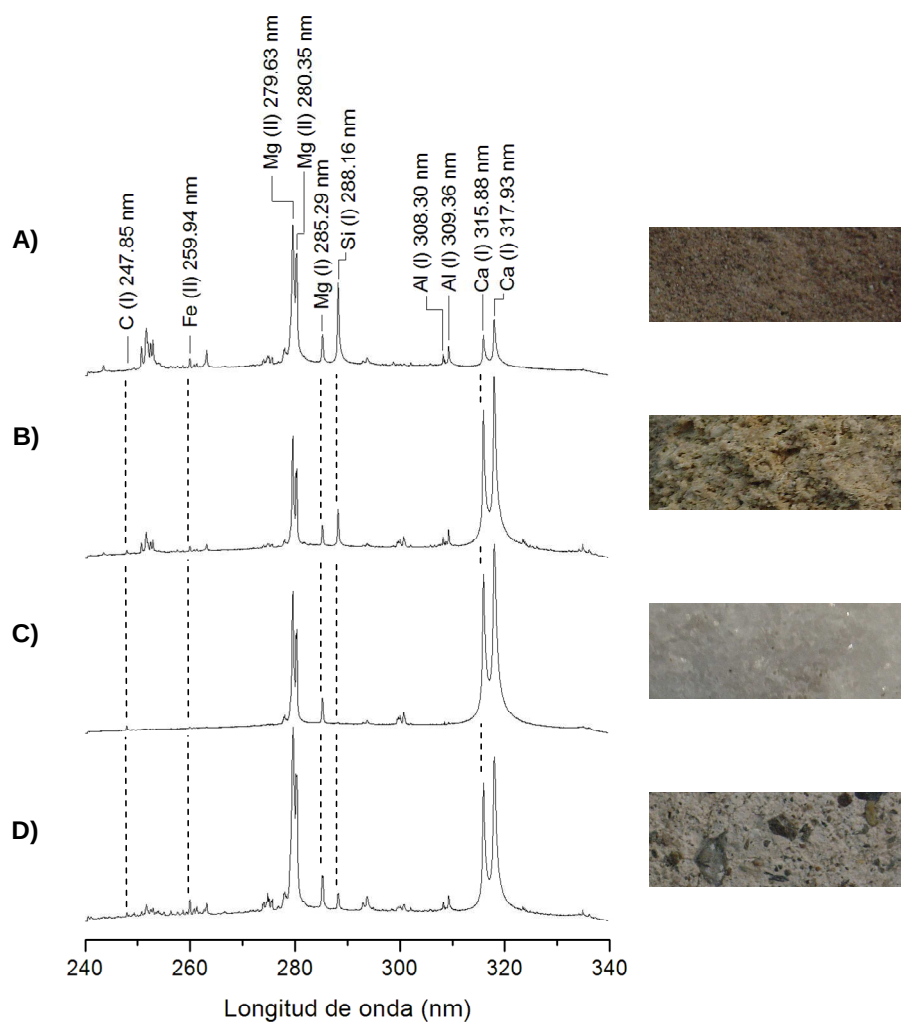


Figura 7.3. Espectros LIB obtenidos en laboratorio para los distintos materiales empleados en la construcción del edificio: A) arenisca, B) caliza, C) mármol y D) mortero. En el espectro se identifican las principales líneas de emisión de Al, C, Ca, Fe, Mg y Si.

piedra caliza, pero en el caso de mortero la intensidad de la línea de emisión de magnesio es mayor a la de silicio.

Con el objetivo de apreciar con mayor claridad las diferencias existentes entre los distintos materiales se calcularon las relaciones de intensidad de Si (I) 288.16 a Ca (I) 315.89, Ca (I) 315.89 a Mg (I) 285.21 y Si (I) 288.16 a Mg (I) 285.21. En la Tabla 7.2 se resumen los valores de Si/Ca, Ca/Mg y Si/Mg obtenidos para cada material. Como se puede observar la caliza y el mortero exhiben un espectro muy similar pero sería posible distinguirlos a partir de las relaciones de intensidad de Ca/Mg y Si/Mg, con valores de 4.3 ± 0.4 y 1.5 ± 0.2 en la caliza y de 3.0 ± 0.3 y 0.8 ± 0.06 en el mortero, respectivamente. Por otro lado, la arenisca y el mármol son fácilmente distinguibles de la caliza y el mortero. En el caso de la arenisca, la ratio Si/Ca está comprendida entre 3.9 ± 0.6 , mientras que la ratio Ca/Mg es de 0.8 ± 0.1 . Asimismo, estas ratios podrían ser utilizadas para discernir el mármol de otros compuestos debido al alto contenido en calcio, con ratios Ca/Mg y Si/Ca comprendidos entre 4.5 ± 0.4 y 0.08 ± 0.01 , respectivamente.

Tabla 7.2. Relación de intensidad de Si/Ca, Ca/Mg y Si/Mg and C/Ca correspondientes a los diferentes materiales utilizados en la construcción de la Catedral de Málaga. Estos valores se calcularon a partir de la Figura 7.3.

Materiales	Si/Ca	Ca/Mg	Si/Mg
Arenisca	3.9 ± 0.6	0.8 ± 0.1	2.8 ± 0.3
Caliza	0.4 ± 0.04	4.3 ± 0.4	1.5 ± 0.2
Mármol	0.08 ± 0.01	4.5 ± 0.4	0.4 ± 0.02
Mortero	0.3 ± 0.03	3.0 ± 0.3	0.8 ± 0.06

7.4.B. Análisis de campo y generación de imágenes multielementales

La siguiente etapa de esta investigación se centró en la evaluación analítica *in-situ* de los materiales utilizados en la construcción del edificio. Las medidas se llevaron a cabo con el analizador láser portátil explicado en la sección experimental de este capítulo. En la Figura 7.4 se muestra una fotografía tomada durante la campaña de medida.

Durante el análisis de campo se caracterizaron 6 puntos de muestreo en la fachada Norte de la Catedral de Málaga. En la Figura 7.5 se exponen los resultados obtenidos y la localización de las distintas zonas seleccionadas. En esta Figura, el espectro A corresponde a la cornisa, constituida por arenisca. Los espectros B y C hacen referencia al capitel y el eje de la columna, respectivamente y ambos espectros pueden ser identificados como mármol.



Figura 7.4. Fotografía tomada durante la campaña de campo realizada en la Catedral de Málaga.

Por otro lado, el espectro D pertenece a un punto de análisis cercano a la puerta y está compuesto principalmente por caliza. Finalmente, los espectros E y F se pueden identificar como arenisca en ambos puntos de muestreo (un detalle decorativo y roca estructural de la puerta). Estas diferencias analíticas confirman los resultados arriba descritos y además ofrecen la posibilidad de clasificar las diferentes zonas de la fachada en base a sus características espectrales.

Los distintos puntos de muestreo evaluados en la fachada Norte (Figura 7.5) también se analizaron en profundidad para evaluar la heterogeneidad y morfología de la roca. Así, en la Figura 7.6 se muestran dos perfiles típicos de profundidad expresados como la intensidad neta normalizada de C, Ca, Mg y Si (correspondientes a las zonas A y B de la Figura 7.5).

Para tener una visión global de la distribución de estos materiales a lo largo de la fachada, el siguiente paso en la campaña de medida fue la construcción de imágenes químicas usando el sistema LIBS portátil. A pesar de la pequeña área superficial que puede ser muestreada por el haz láser, se pueden llevar a cabo mapas elementales de la catedral mediante el movimiento del equipo portátil a través de la zona de interés. La inspección LIBS se realizó en dos zonas del monumento: la fachada Norte y la Girola. El área total analizada fue de 250 m² y 650 m², respectivamente. En el caso de la puerta Norte, una zona mucho más rica en detalles decorativos, el protocolo de medida se escogió cuidadosamente para conseguir un mapa multielemental de buena resolución. Para este propósito, la resolución lateral fue de 30 cm. La metodología empleada en la generación de las imágenes químicas consiste en la combinación de la información obtenida a partir de las relaciones de intensidades de emisión de los elementos de interés con sus coordenadas espaciales (Figura 7.7).

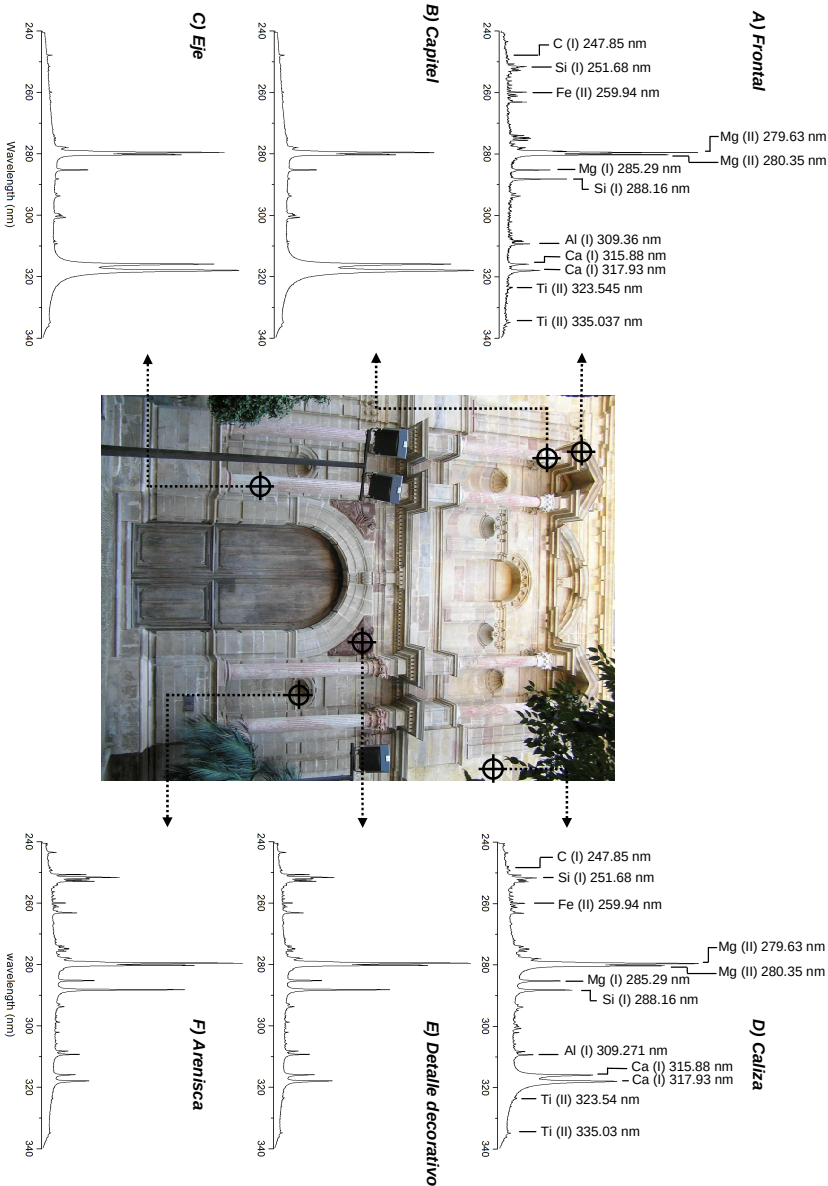


Figura 7.5. Espectros LIB obtenidos en 6 posiciones diferentes, seleccionadas durante el muestreo realizado en la fachada Norte de la Catedral.

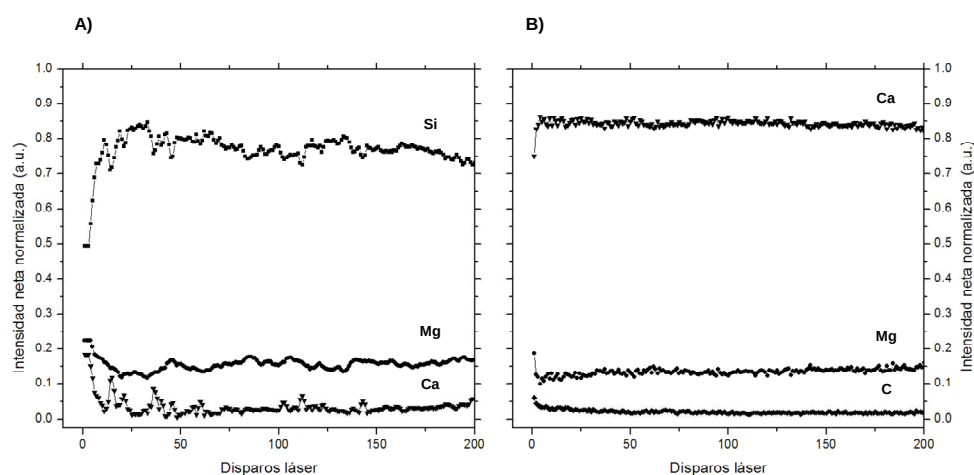


Figura 7.6. Perfiles de profundidad para C (◆), Ca (▼), Mg (●) y Si (■), expresados como intensidad neta normalizada, en posiciones seleccionadas de la fachada Norte A) Cornisa y B) Capitel.

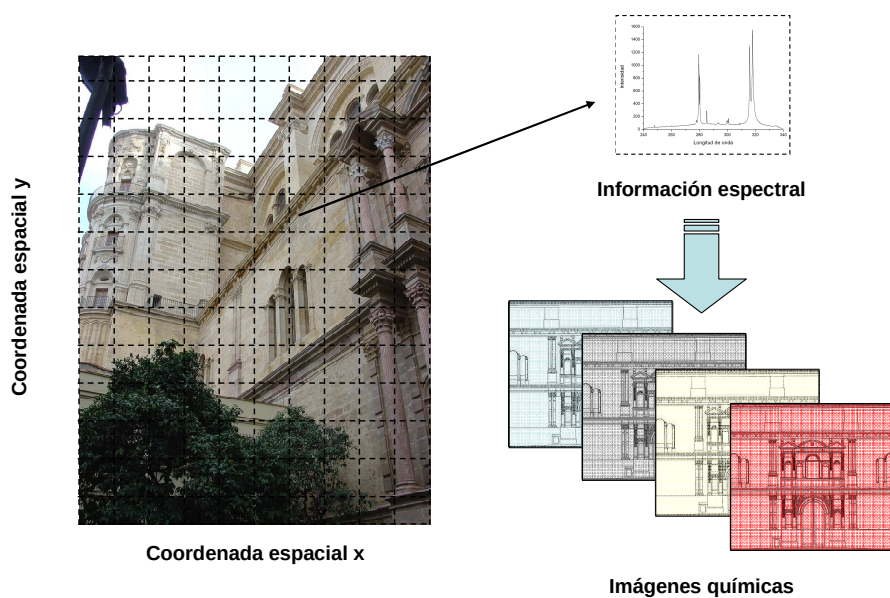


Figura 7.7. Metodología empleada en la generación de imágenes químicas.

La Figura 7.8 muestra los mapas composicionales generados en la fachada Norte para las ratios Si/Ca y Ca/Mg. Por motivos comparativos también se presenta un esquema de la zona examinada (Figura 7.8A), con dimensiones de 15.3 x 16.5 m². La Figura 7.8B sugiere que la roca estructural utilizada en la zona de la puerta Norte es arenisca debido a una mayor distribución de silicio respecto a calcio en esta área de la fachada. Este hecho puede ser confirmado a través del mapa químico generado para la ratio Ca/Mg (Figura 7.8C), donde se observa que la mayor concentración de calcio se localiza únicamente en las columnas y consecuentemente el material de construcción es mármol. El resto de la fachada también muestra una considerable distribución de calcio indicando que está constituida por caliza.

Mientras que los mapas de color de la Figura 7.8 son útiles para visualizar los constituyentes individuales (Ca, Si) a través de la fachada de la catedral, no hay forma de sobreponer los datos para indicar las zonas con diferente material estructural. Para revelar los principales materiales usados en este monumento, se generaron un conjunto de imágenes binarias a partir de los datos de la Tabla 7.2. Estos datos se representan en la Figura 7.9 para la arenisca, la caliza y el mármol, donde cada punto corresponde a una posición de la imagen original con un rango de valores específico para las relaciones de intensidad Si (I) 288.16/Ca (I) 315.89, Ca (I) 315.89/Mg (I) 285.21 y Si(I) 288.16/Mg (I) 285.21. Estos puntos fueron seleccionados en base a un criterio homogéneo en el cual las relaciones de intensidad no se desviasen más de un 25 % del valor nominal calculado para cada material.

Posteriormente, se procesaron los datos siguiendo un algoritmo matemático en el que se asignaban valores lógicos (verdadero o falso) a cada punto analizado. En estas imágenes el color blanco indica la localización de cada material en el rango especificado (verdadero) de relaciones de intensidad, mientras que el color negro se asigna a posiciones fuera del rango (falso) de intensidades medidas.

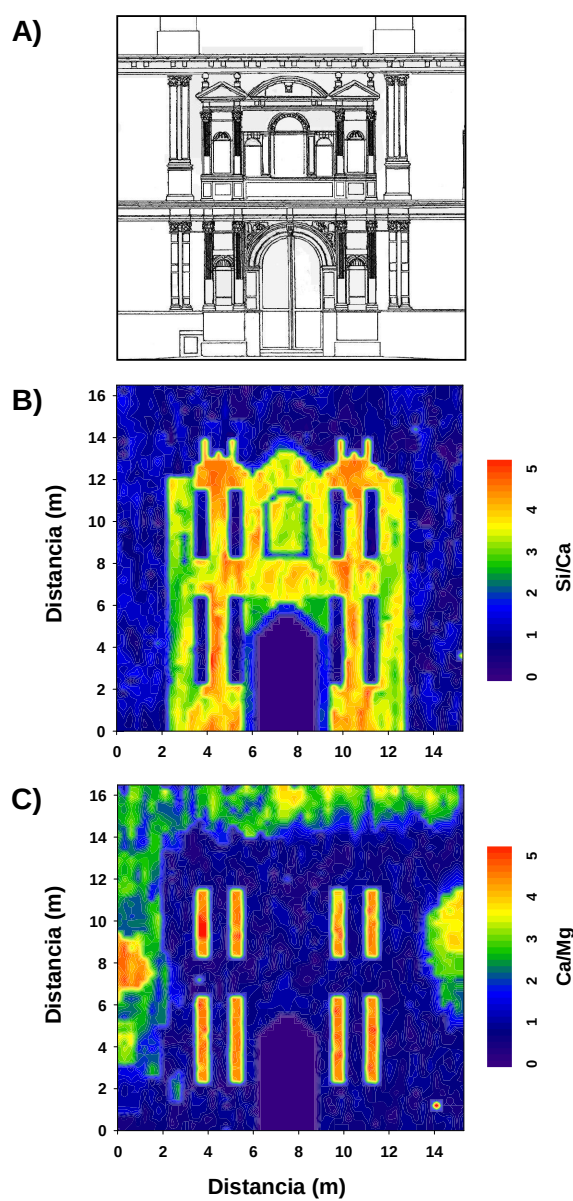


Figura 7.8. Imágenes químicas obtenidas en la fachada Norte para A) relación de intensidad Si/Ca y B) relación de intensidad Ca/Mg.

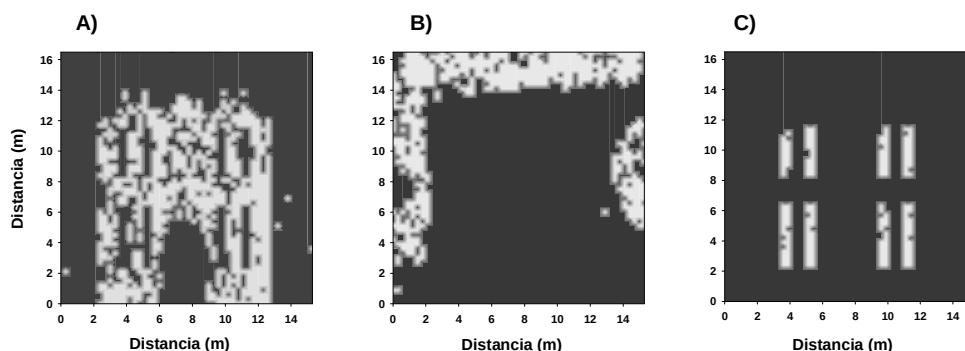


Figura 7.9. Imágenes binarias obtenidas por LIBS para arenisca, caliza y mármol a partir de los datos de la Figura 7.8 tras aplicar un algoritmo matemático.

Finalmente, se realizó una segunda campaña de medida en la zona de la Girola. Esta parte de la catedral ha sido tratada con mortero con el objetivo de preservar la roca y evitar posibles daños en la estructura del edificio. Por este motivo, el estudio se centró en la evaluación de la distribución y conservación de este tipo de material de recubrimiento. Este tratamiento se puede observar en la correspondiente imagen química generada (Figura 7.10) para la relación Ca/Mg. En esta Figura, la zona central del mapa se caracteriza por una baja relación de intensidad Ca/Mg (correspondiente a piedra arenisca), mientras que el máximo de la señal se distingue en las zonas superior e inferior de la Girola indicando la presencia de mortero, de acuerdo con los valores de Ca/Mg presentados en la Tabla 7.2. Este resultado indica que la fachada fue tratada con mortero, aunque su distribución a lo largo de la catedral no es homogénea y está mal conservada.

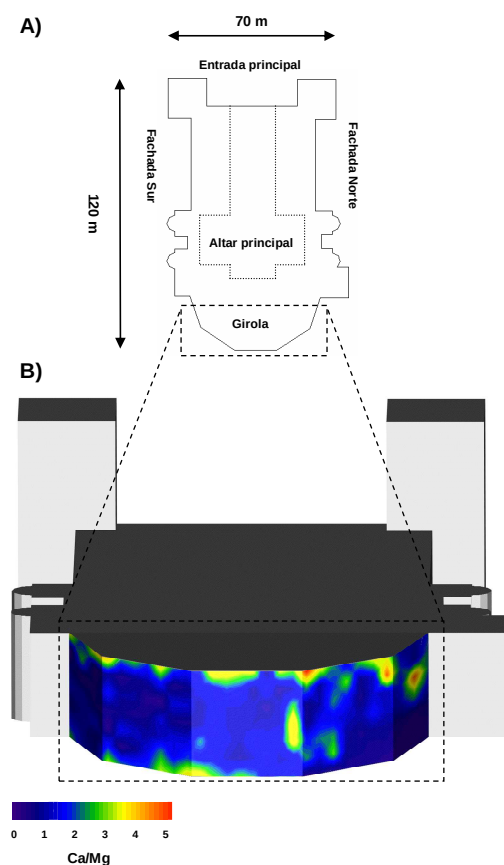


Figura 7.10. A) Detalle esquemático de la zona analizada y B) imágenes químicas generadas por LIBS para la relación de intensidad Ca/Mg en la "Girola".

7.5. Conclusiones

En este trabajo de investigación se ha desarrollado y demostrado la capacidad de la tecnología láser portátil para la evaluación y el análisis in-situ de edificios antiguos como la Catedral de Málaga. La sensibilidad y versatilidad de esta técnica analítica la convierte en una herramienta ideal en la discriminación de

materiales en base a las diferencias existentes en las relaciones de intensidad. Además, los mapas de composición generados por LIBS ofrecen información visual sobre la distribución espacial de los constituyentes elementales de la roca estructural. El reconocimiento de la relación entre los diferentes constituyentes requiere el uso de técnicas de procesado de imágenes para la elaboración de los mapas. Este método ofrece una información crucial sobre la composición química del edificio, aunque LIBS también podría ofrecer datos adicionales sobre la limpieza, el deterioro, la conservación y el tratamiento químico de la superficie.

7.6. Referencias

1. G. Spoto, P. Rizzarelly and A. Torrisi, *Fluorinated Phosphoric Ester-Based Protective Material for Limestone-Made Ancient Monuments, Buildings, and Artifacts: An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study*, Appl. Spectrosc. 54 (2005) 1817.
2. M. C. Squarcialupi, G. P. Bernardini, V. Faso, A. Atrei and G. Rovidi, *Characterisation by XPS of the corrosion patina formed on bronze surfaces*, J. Cultural Heritage 3 (2002) 199.
3. E. Paparazzo and L. Moretto, *X-ray photoelectron spectroscopy and scanning Auger microscopy studies of bronzes from the collections of the Vatican Museums*, Vacuum 55 (1999) 59.
4. N. Civici, O. Demko and R.J.H. Clark, *Identification of pigments used on late 17th century Albanian icons by total reflection X-ray fluorescence and Raman microscopy*, J. Cultural Heritage 6 (2005) 157.
5. E. Paparazzo, A. S. Lea, D. R. Baer and J. P. Northover, J. Vac. Sci. Technol. A. 19, 1126 (2001).
6. R.J.H. Clark, *Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface*, C. R. Chimie 5 (2002) 7.
7. G.E. Benedetto, R. Laviano, L. Sabbatini and P.G. Zambonin, *Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery*, J. Cultural Heritage 3 (2002) 177.
8. A. Giunlia-Mair, *On surface analysis and archaeometallurgy*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 239 (2005) 35.
9. F.J. Fortes, M. Cortés, M.D. Simón, L.M. Cabalín and J.J. Laserna, *Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry*, Anal. Chim. Acta. 554 (2005) 136.
10. M.I. Cooper, D.C. Emmony and J. Larson, *Characterization of laser cleaning of limestone*, Opt. Laser Technol. 27 (1995) 69.

11. I. Gobernado-Mitre, A.C. Prieto, V. Zafiropulos, Y. Spetsidou and C. Fotakis, *On-Line Monitoring of Laser Cleaning of Limestone by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Laser-Induced Fluorescence*, Appl. Spectrosc. 51 (1997) 1125.
12. M. Gómez-Heras, M. Alvarez de Buergo, E. Rebollar, M. Oujda, M. Castillejo and R. Fort, *Laser removal of water repellent treatments on limestone*, Appl. Surf. Sci. 219 (2003) 290.
13. V. Raimondi, G. Cecchi, L. Pantani and R. Chiari, *Fluorescence Lidar Monitoring of Historic Buildings*, Appl. Opt. 37 (1998) 1089.
14. G. Ballerini, S. Bracci, L. Pantani and P. Tiano, *Lidar remote sensing of stone cultural heritage: detection of protective treatments*, Opt. Eng. 40 (2001) 1579.
15. H. Edner, J. Johansson, S. Svanberg and E. Wallinder, *Fluorescence lidar multicolor imaging of vegetation*, Appl. Opt. 33 (1994) 2471.
16. D. Lognoli and M. Pantani, *Fluorescence lidar remote sensing: experimental test for investigating black crusts on ancient buildings*, Opt. Eng. 41 (2002) 213.
17. D. Lognoli, G. Cecchi, I. Mochi, L. Pantano, V. Raimondi, R. Chiari, T. Johansson, P. Weibring, H. Edner and S. Svanberg, *Fluorescence lidar imaging of the cathedral and baptistery of Parma*, Appl. Phys. B 76 (2003) 457.
18. P. Weibring, T. Johansson, H. Edner, S. Svanberg, B. Sundnér, V. Raimondi, G. Cecchi and L. Pantani, *Fluorescence lidar imaging of historical monuments*, Appl. Opt. 40 (2001) 6111.

Conclusiones

De acuerdo con los objetivos propuestos al principio de esta memoria, los resultados obtenidos y las conclusiones individuales expuestas en los distintos capítulos de esta memoria, se resumen a continuación las siguientes conclusiones generales:

- Se ha demostrado que LIBS es una técnica analítica valiosa para el análisis directo de muestras de interés patrimonial. Así, LIBS presenta algunas ventajas, en términos de versatilidad, sencillez, carácter multielemental y no necesidad de preparación de muestras que han permitido un análisis rápido de muestras arqueológicas.
- La capacidad de LIBS de realizar análisis superficial y en profundidad, así como la posibilidad de generar imágenes químicas ha contribuido al conocimiento en detalle de los elementos que conforman la estructura de cada material, así como los indicadores superficiales de contaminación.
- LIBS es capaz de realizar análisis cuantitativo de muestras arqueológicas a partir de patrones certificados de concentración

conocida. A pesar de ello, diversos factores como la heterogeneidad de la muestra, las fluctuaciones pulsos a pulso del láser y los efectos de matriz deben ser tenidos en cuenta para asegurar la representatividad de los resultados.

- Es posible establecer una clasificación cronocultural de objetos arqueológicos en base a partir de la composición química elemental.
- La concentración de arsénico se ha establecido como un elemento fundamental para discriminar las piezas procedentes de la Edad del Bronce Antiguo.
- En aquellos casos en los que no se dispongan de patrones certificados, se han aplicado otras herramientas como son los métodos estadísticos de análisis que han permitido establecer una clasificación cronocultural de piezas arqueológicas.
- El método de las coordenadas normalizadas se ha evaluado como un procedimiento excelente para la caracterización rápida, semicuantitativa e *in-situ* de muestras arqueológicas.
- El desarrollo de la tecnología LIBS portátil ha permitido el análisis *in-situ* de aquellas muestras que por su valor patrimonial no han podido ser trasladadas al laboratorio.
- El analizador láser portátil fue evaluado para la caracterización química *in-situ* de los materiales de construcción de la Catedral de Málaga. El estudio de estos materiales y la generación de imágenes químicas permitió establecer la distribución de arenisca, caliza, mármol y mortero a lo largo de la fachada Norte y la “Girola”.
- A pesar de los excelentes resultados obtenidos con el analizador láser portátil, sería conveniente estudiar una posible evolución del instrumental. La eliminación de la cabeza del láser de la sonda de muestreo mediante la incorporación de una fibra óptica que

dirigiese el haz láser desde el modulo principal, reduciría tanto el peso total de la sonda como las fluctuaciones durante el análisis.

Anexo

Publicaciones científicas

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Analytica Chimica Acta 554 (2005) 136–143

ANALYTICA
CHIMICA
ACTAwww.elsevier.com/locate/aca

Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry

F.J. Fortes^a, M. Cortés^a, M.D. Simón^b, L.M. Cabalín^a, J.J. Laserna^{a,*}^a Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Málaga, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, Spain^b Cave of Nerja Foundation, Crta. de Maro s/n, 29787 Nerja, Málaga, Spain

Received 14 June 2005; received in revised form 12 August 2005; accepted 16 August 2005

Abstract

This work discusses the capability of laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for characterization and cataloging of metallic objects belonging to the Bronze and Iron Ages. A set of 37 metallic objects from different locations of the South East of Iberian Peninsula has been sorted according to their metal content. Arsenic concentration in metallic objects has been found a key factor for distinguishing between Bronze and Iron Ages objects, allowing the chronocultural sorting of each piece. For this study, a pulsed Q-switched Nd:YAG laser was used to generate a microplasma onto the sample surface. To quantify and catalogue these metallic objects, calibration curves for copper, arsenic, tin, lead and iron were established. The quantitative results demonstrate that the chronological sorting carried out by LIBS matches agreeably with archaeological dating criteria.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Laser-induced breakdown spectrometry; Archaeometallurgy; Bronzes; Quantitative analysis; Chronocultural sorting; Cluster analysis

1. Introduction

Metallic objects are the most appreciated archaeological samples due to their shortage and intrinsic heritage value. During the history, new metallic alloys with different properties, compositions and uses have appeared, giving place to the different Metal Ages. Consequently, the raw materials employed in their production were also evolving with time. A chronological classification of Metal Age as a function of the elemental composition of the samples in Oriental Mediterranean [1] and in the South East of the Iberian Peninsula [2] is sketched in Fig. 1. As shown, Bronze Age in the Oriental Mediterranean spans from ca. 3500 B.C. to 1150 B.C. and can be divided in three well different periods: Early Bronze Age (c. 3500–2000 B.C.), Middle Bronze Age (2000–1600 B.C.) and Final Bronze Age (1600–1150 B.C.). In contrast, the chronology time scale in Iberian Peninsula is different [2] and goes from 2500–2400 B.C. to 850 B.C. The difference is attributed to that the bronze met-

allurgy began in Turkey and afterward the techniques spread to other areas until arriving several centuries later to the Iberian Peninsula.

Since the type of metal alloy used has evolved with time, a knowledge of quantitative elemental composition of this kind of samples makes it possible the assignment of the manufacturing period and the classification of the metallic objects. For example, the arsenic content in bronze-based alloys was relative large in the Early Bronze Age. However, this element was substituted first by tin in Middle Bronze Age, by tin–lead alloys in the Final Bronze Age and finally by iron in the Iron Age. It should be noted, however, that distinct periods overlap because new techniques appeared while still previous techniques continued being developed and improved.

Nowadays, a variety of techniques including X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray fluorescence and diffraction spectroscopy, Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and inductively-coupled-plasma atomic-emission spectrometry have been successfully used for characterization of archaeological objects [3] obtaining high accuracy and precision in the results [4,5]. Nevertheless, some of these techniques are destructive and need

* Corresponding author. Tel.: +34 952131881.
E-mail address: laserna@uma.es (J.J. Laserna).

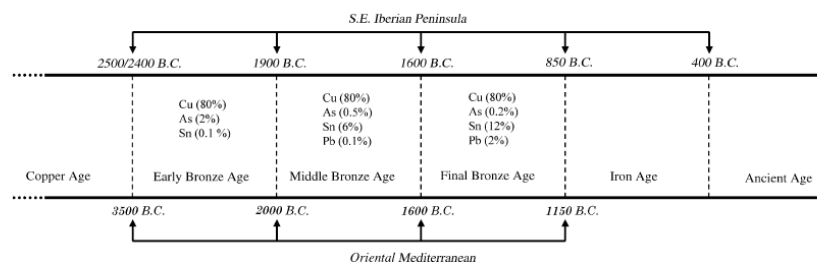


Fig. 1. Chronological classification of the Metal Ages based on the elemental constituents used for manufacture of objects in the Oriental Mediterranean and in the South East (S.E.) of the Iberian Peninsula. The compositions quoted correspond to typical alloys in the South East of the Iberian Peninsula.

to extract a portion of the sample to be analyzed in laboratory while other methods are very sophisticated, expensive and complex, unable to handle large size samples. Although often the analytical figures of merit obtained using laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) are not quite satisfactory, other attributes such as rapid and in situ analysis with no sample preparation make LIBS a suitable alternative for the non-invasive quantitative analysis. LIBS has been extensively tested in the cultural heritage field as an advanced tool in surface cleaning of art works, as well as in the characterization and restoration of pieces and objects of cultural interest. Archaeological samples inspected include metals [6–8], ceramics [9–11], pictures [12,13], rocks [14,15], marbles [16] and documents and manuscripts [17,18]. Other significant studies involve the evaluation of the chemical and physical changes induced by IR, vis and UV laser irradiation of ancient pigments in artwork materials [19–22], the study of degradation of rocks [23,24] and laser cleaning of buildings [25], and archaeological metal artifacts [26] and restoration of painted artworks [27].

While LIBS is certainly capable of yielding analytical results with high accuracy [28–33], few papers deal with quantitative analysis of artwork specimens [10,34–36] due to: (a) difficulties to find appropriate reference materials, (b) large variations in the superficial and in depth distribution of the metal constituents and (c) matrix effects. Recently, Colao et al. [34] have reported a procedure to quantify major and minor elemental constituents of ceramic and copper alloys based on the calculation of plasma temperature from the Boltzmann plot. On the other hand, a method for quantitative analysis of ancient marbles has been developed by Lazic et al. [36], which takes into account variability of the ablation rate, plasma temperature and electron density.

In this work, laser-induced breakdown spectrometry has been used for the characterization of archaeological metallic objects belonging to different Metal Ages. Thirty-seven objects with variable size and shape have been analyzed and catalogued. The effect of sample morphology on LIBS signal and the influence of matrix effects on the quantitative analysis of these samples are discussed. The chronocultural sorting of archaeological bronzes by LIBS based on arsenic content of the sample and in the cluster

analysis is well correlated with the archaeological criteria used for dating.

2. Experimental

2.1. Instrument

The second harmonic (532 nm) of a pulsed Q-Switched Nd:YAG laser with homogeneous energy along the beam cross section (Spectron, model SL 284, pulse width 5 ns, beam diameter 4 mm) was used to generate microplasmas on the sample surface in air at atmospheric pressure. The laser pulse energy was set to 12–15 mJ for all the studied samples. The beam was 3× expanded by an optical system consisting of two lenses (a diverging lens BK7 with 25 mm of focal length and a converging lens BK7 with 75 mm of focal length) and then focused onto the sample surface with 50 mm focal length BK7 lens. With this configuration, the spot diameter was less than 60 μm so the effect on the appearance of the object was virtually negligible. Plasma emission was collected at right angle by a plano-convex glass lens (BK7, diameter = 25.4 mm) with a focal length of 100 mm onto the entrance slit of a 0.5 m focal length Czerny–Turner imaging spectrograph (Chromex, model 500 IS, f-number 8, fitted with indexable gratings of 300 grooves mm⁻¹, 1200 grooves mm⁻¹ and 2400 grooves mm⁻¹). Spectral emission was detected by an intensified charge-coupled device (ICCD, Stanford Computer Optics, model 4Quik 05) with 768 × 512 pixels, each 7.8 μm × 8.7 μm. This configuration provides a spectral window of ~15 nm and a spectral resolution of 0.02 nm pixel⁻¹ using an entrance slit width of 50 μm and the grating of 2400 grooves mm⁻¹. Operation of the detector was controlled with 4Spec software. Experimental conditions for all the samples were 500 ns delay time, 500 ns acquisition time and 750 MCP voltage. The sample was positioned on two crossed motorized stages (Physik Instrumente) for both X and Y displacements and was placed approximately 200 mm away from the collection lens, with the distance from the entrance slit to the lens being 200 mm. Thus, the optical magnification was approximately 1. A viewing system for assisting in examination and sample positioning was used.

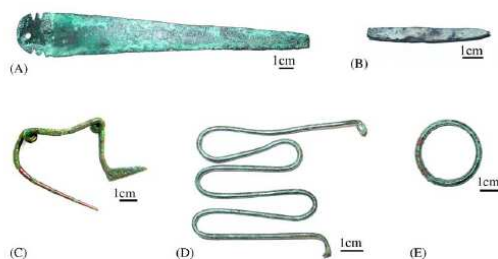


Fig. 2. Photographs of selected archaeological objects characterized by LIBS: (A) metal dagger (rank #4), (B) metal chisel (rank #3), (C) metal fibulae (rank #10), (D) metal seal (rank #19) and (E) metal ring (rank #28).

Table 1

Elemental composition in percentage (w/w) of certified bronze standards used for quantitative analysis of archaeological metallic samples

Sample	Fe (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	As (%)	Sn (%)	Sb (%)	Pb (%)	Bi (%)
UE-10	0.31	0.97	82.7	0.3	0	14.7	0.36	0.32	0
UE-15	0.14	0.24	87.1	0.16	0.09	10.8	0.61	0.5	0
BNF50-C1	0.18	1.79	75.3	0.85	0.18	9.8	0.52	11.2	0
SEB6	0.42	0.86	85.2	5.21	0.08	6.74	0.08	0.08	0.6
CAS3 A	0	0	96.7	0	2.92	0.36	0	0	0

2.2. Samples

A set of 37 metallic objects from Frigiliana (Málaga), a Mediterranean village situated in the South of the Iberian Peninsula, has been characterized by LIBS. Samples were found in the archaeological sites of "Poyos del Molinillo" and "Cerrillo de la Sombras", and dated by archaeological criteria such as shape and feature of the objects, their usage, ceramic pieces found in the same location, as belonging to Bronze and Iron Ages [37,38]. The assembly of pieces includes bracelets, chisels, daggers, fibulae, rings and seals. Photographs of a selection of these metallic objects are shown in Fig. 2. For quantitative analysis, certified bronze standards with variable concentration of copper, arsenic, tin, lead and iron were used. The elemental composition is summarized in Table 1. These certified standards were supplied by MBH Reference Materials, while the sample with the highest arsenic content (CAS3) was specially manufactured for this study.

3. Results and discussion

3.1. Spectral characterization and effect of sample morphology on LIBS signal

In the characterization of archaeological samples by LIBS, it is essential the selection of a spectral window, allowing recognition of their constituents and providing a source of information about the raw material employed in its production and the origin of the objects. For the present sample, a single spectral window covering the range 234–252 nm was chosen since all elements of interest could be measured simultaneously, ensuring the min-

imum damage to the sample by laser ablation. Fig. 3 shows two typical LIB spectra corresponding to two bronze samples. The main emission lines are labeled in the spectrum. It should be noted that Fe(I) 234.83 nm line is just at the end of the spectrum, and no interference with As line is observed. As shown, this kind of samples is copper-based alloys containing arsenic, tin, lead and iron as minor components. Furthermore, during characterization of the samples, other elements such as calcium, sodium, magnesium and silicon were found as impurities on the surface. The intense and well-resolved emission lines of Cu(I)

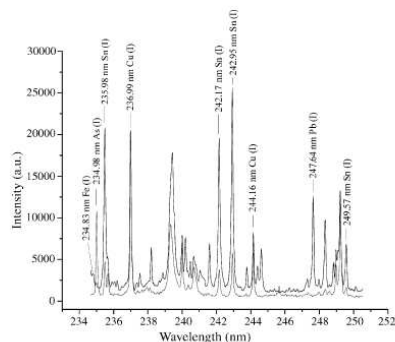


Fig. 3. Typical LIB spectra obtained from two certificated bronze samples BNF50-C1 (solid lines) and CAS3A (dotted lines) which present an arsenic composition of 3%. The main emission lines are labeled in the spectrum.

at 244.16 nm, As(I) at 234.98 nm, Sn(I) at 249.57 nm, Pb(I) at 247.64 nm and Fe (I) at 234.83 nm and Si(I) 243.51 nm have been used.

Copper-based alloys often present heterogeneities and surface oxidation derived from heat treatment during manufacturing and environmental degradation of the object during its history. This fact produces variations in the morphology and the elemental composition of ancient metal alloys which can affect the reliability of the quantitative analysis. To check these effects, a small object (piece 1), dated by archaeological criteria between 750 B.C. and 400 B.C. (Iron Age), has been chosen [38]. In-depth and lateral analyses have been carried out. For depth profiling, two zones of the object (green and black zones) were analyzed. Depth profiles for Si, Cu and Sn corresponding to both zones are shown in Fig. 4. The green zone (Fig. 4A) is a very dirty region with different corroded layers as manifested by the high Si content and the low Cu and Sn concentration and the necessity of depleting more than 450 μm thickness (approximately 30 laser shots) of the sample surface to reach the bronze matrix. On the other hand, in the black zone (Fig. 4B), about 10 consecutive laser shots (150 μm) are necessary to achieve a stable signal level. For conversion of number of laser shots into depth, a model bronze sample with a corroded layer of known thickness was employed. An averaged ablation rate (AAR) value in 15 μm per pulse was

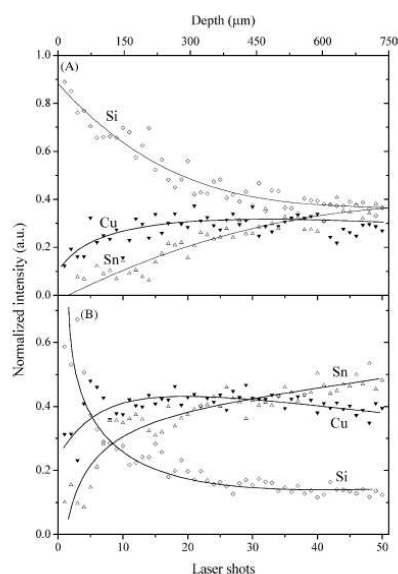


Fig. 4. Depth profiles for Si ($\circ$), Cu ($\bullet$) and Sn (Δ) expressed as normalized peak intensities obtained in a green zone (A) and in a black zone (B) of the ancient bronze (piece 1) belonging to the Iron Age.

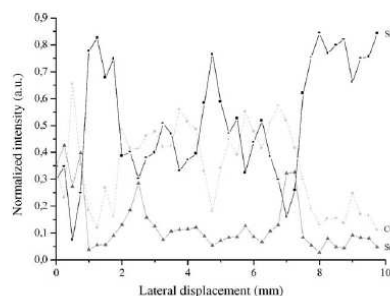


Fig. 5. Lateral profiles separated by 250 μm for Cu, Si and Sn expressed as normalized peak intensities. The black (solid) lines correspond to Si ($\blacksquare$), light gray (dashed) lines to Cu ($\bullet$) and gray (dotted) lines to Sn ($\blacktriangle$), respectively. Data were acquired at 250 μm intervals along the X-axis and by accumulating three laser shots at each sampling position after three laser shots for cleaning purposes. The results indicate a significant heterogeneity in the sample surface.

calculated from the number of laser shots required to reach the bronze matrix and the oxidation layer thickness. This calculated ablation rate in the model sample was assumed to be also the ablation rate in the corrosion layer of the archaeological bronze, because the components of the layers and the experimental conditions of the analysis were similar in both samples. The results corroborate that the thickness of encrustations may change between 750–500 μm and 200–150 μm and their elemental composition can be different depending on the analyzed area.

Variation in surface composition of a typical ancient bronze was studied by analyzing 20 consecutive positions along the samples. Fig. 5 shows the lateral profiles of the normalized peak intensity obtained for Si, Cu and Sn. The results confirm the significant heterogeneity in the superficial distribution of bronze constituents.

3.2. Quantitative analysis of archaeological metallic objects

In order to establish the elemental concentration of the set of 37 archaeological samples, analytical figures of merit for the 5 elements of interest were first conducted. The corresponding results obtained by LIBS for Cu, As, Sn, Pb and Fe are summarized in Table 2. Data were obtained by accumulating 3 laser shots at each sample position after 10 laser shots used for cleaning purposes. Each certified reference standard was measured 10 times. However, in the case of copper, there is no apparent correlation between copper concentration and intensity, as shown in Fig. 6A. This is attributed to the matrix effects of copper based alloys which provide a different plasma behavior, due to the variation of physical and chemical properties of the elements integrating the matrix and consequently influence the mass ablation rate and other processes occurring in the plasma [33]. For compensating the signal fluctuation and minimizing the influence of the ablation rate variability, the copper emission signal

Table 2
Analytical figures of merit of the LIBS method for the five elements of interest

Element	Spectral line (nm)	Correlation coefficient (R^2)	Upper limit (%)	R.S.D. ^a (%)	R.S.D. ^b (%)	C_{LOD} ^c (mg g ⁻¹)
Copper	244.16	0.9922	96.7	1.6	10.0	10
Arsenic	234.98	0.9987	2.9	7.6	8.0	0.20
Tin	249.57	0.9810	14.7	11.5	17.0	2.70
Lead	247.64	0.9997	11.2	18.7	12.0	0.25
Iron	234.83	0.9926	0.42	28.5	5.0	0.15

^a Precision expressed as R.S.D. (%) of the line intensity.

^b Precision expressed as R.S.D. (%) of the background signal either side of the spectral line at the concentration used in the C_{LOD} .

^c Limit of detection calculated from equation: $C_{LOD} = \frac{3 \times C \times R.S.D.}{\Delta I}$.

was normalized to the adjacent plasma background emission (Fig. 6B) [36]. The significant improvement of the correlation coefficient in the calibration plot of Cu is shown in Fig. 6C. It should be noted that in this case the good correction obtained by using the normalization background could be attributed to the combination of zinc-poor standards used for generating the calibration curves with the optimization of experimental conditions (high energy onto the sample surface and short pulse duration, 532 nm).

From Table 2, the linearity of calibrations curves for the five elements studied was excellent with R^2 -values better than 0.98.

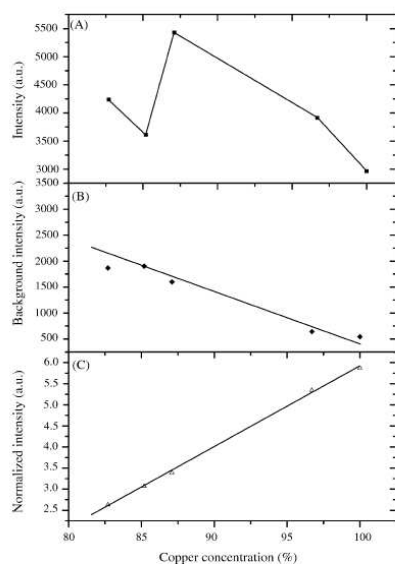


Fig. 6. Calibration curve of copper without normalization (A), background intensity as a function of copper concentration (B) showing the matrix effect and calibration curve of copper obtained by normalizing to background signal (C). Data were acquired by accumulating 10 laser shots on each sampling position after 3 cleaning laser shots.

The precision of the measurements, the relative standard deviation of the background and the limit of detection values were also calculated. LIBS precision varied from 1.6% to 28.5% for the five elements studied, which are within the typical reproducibility levels provided by LIBS. It should be noted that for all elements, R.S.D. values increased as the elemental concentration decreased. On the other hand, R.S.D. values of background were better than 17%. The limits of detection were 10 mg g⁻¹, 0.20 mg g⁻¹, 2.7 mg g⁻¹, 0.25 mg g⁻¹ and 0.15 mg g⁻¹ for Cu, As, Sn, Pb and Fe, respectively. In the case of Cu and Sn, LOD values were higher than expected, and were due to the use of weak lines which prevent self-absorption effects. In spite of this, those values are in good agreement with the needs of archaeological analysis.

After construction of the calibration curves for each element, and to ensure the maximum level of confidence in the quantitative analysis of the archaeological objects, a minimum of 5 different positions in the samples, by accumulating 3 laser shots at each sample location after 10 cleaning laser shots, were analyzed to avoid the lateral heterogeneity described above. Furthermore, a clean zone in the sample will be selected by using the vision system to prevent surface corrosion. In this sense, this could guarantee a good accuracy of measurements. The averaged concentration of each element was thus determined. The corresponding results for the 37 metallic objects belonging to Bronze and Iron Ages are shown in Table 3 for As, Cu, Sn, Pb and Fe.

3.3. Chronocultural sorting using LIBS

With the objective of identifying similarities and differences between the 37 specimens analyzed, to help in the chronocultural sorting of the samples, a cluster analysis was applied. In the first step, taking into consideration that arsenic is the parameter used to look for possible differences between samples, a plot of Cu versus As concentration has been constructed from the data in Table 3. The results are presented in Fig. 7. As shown, it could be possible to distinguish two large clusters of data. One assembly is of ancient bronzes with a higher As concentration in the range 1.3–1.9%. In these samples (rank #3, 4, 16 and 35), the content of other minor elements is negligible and the set could be assigned as belonging to the Early Bronze Age. Another cluster of data exhibited an arsenic content below 0.2%, while other alloying elements such as Sn, Pb and Fe present an average composition of 5.2%, 1.2% and 0.8%, respectively. These pieces could be

Table 3
Chemical composition in percentage (w/w) of the ancient bronzes analyzed by LIBS

Rank number	Sample	Copper ^a (%)	Arsenic ^a (%)	Tin ^a (%)	Lead ^a (%)	Iron ^a (%)
1	Bracelet 1	88.7	N/D	4.2	3.3	2.7
2	Bracelet 2	89.4	N/D	7.5	0.6	1.4
3	Chisel ^b	97.1	1.8	N/D	N/D	N/D
4	Dagger ^b	97.2	1.7	N/D	N/D	N/D
5	Ear-ring	94.3	0.6	4.0	N/D	N/D
6	Fibulae 1	95.1	0.2	2.8	0.1	0.01
7	Fibulae 2	82.5	N/D	15.6	0.1	0.8
8	Fibulae 3	90.3	0.2	7.9	N/D	0.5
9	Fibulae 4	88.6	N/D	9.6	0.1	0.5
10	Fibulae 5	85.1	N/D	12.0	0.9	0.9
11	Fibulae 6	94.9	N/D	2.4	1.7	N/D
12	Fibulae 7	77.6	N/D	16.7	1.5	3.3
13	Fibulae 8	98.9	N/D	0.05	N/D	N/D
14	Fibulae 9	96.6	N/D	1.7	0.4	0.3
15	Fibulae 10	92.2	N/D	6.4	N/D	0.3
16	Filo chisel ^b	97.4	1.6	N/D	N/D	N/D
17	Nedde	89.9	N/D	6.4	0.7	1.8
18	Piece 1	98.1	N/D	0.8	N/D	N/D
19	Piece 2	92.7	N/D	4.4	0.6	1.2
20	Piece 3	98.9	N/D	0.05	N/D	N/D
21	Piece 4	92.3	0.3	5.9	0.2	0.3
22	Piece 5	95.9	N/D	2.0	0.3	0.8
23	Piece 6	91.1	0.2	4.2	1.6	1.8
24	Piece 7	97.1	N/D	0.9	N/D	0.9
25	Piece 8	86.7	0.2	5.3	3.5	3.3
26	Piece 9	89.9	N/D	2.6	4.7	1.6
27	Piece 10	98.1	N/D	0.05	0.3	0.5
28	Ring 1	83.1	N/D	16.0	N/D	N/D
29	Ring 2	92.7	N/D	3.9	0.4	1.9
30	Ring 3	90.6	N/D	6.1	0.7	1.5
31	Ring 4	95.7	0.2	2.6	N/D	0.4
32	Ring 5	88.5	N/D	7.9	2.7	N/D
33	Ring 6	72.9	0.05	14.3	11.6	0.2
34	Stick	91.9	0.2	5.7	1.1	N/D
35	Talon chisel ^b	97.7	1.3	N/D	N/D	N/D
36	Tweezer 1	89.7	N/D	3.4	4.7	1.1
37	Tweezer 2	91.6	N/D	5.7	1.4	0.2

Results obtained from calibration curves from Table 2.

^a Not detected.

^b Samples from archaeological site from "Poyos del Molinillo". All other pieces are from "Cerrillo de las Sombras".

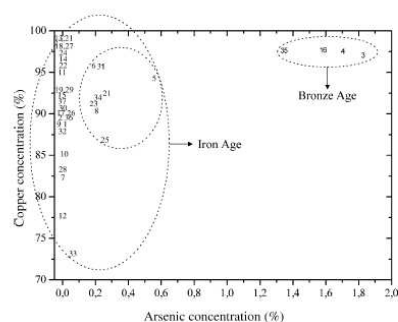


Fig. 7. Comparison of copper and arsenic concentration obtained by LIBS for the set of 37 archaeological samples.

assumed to belong to the Iron Age. In this last assembly, it was possible to identify a disperse set of eight samples (rank #5, 6, 8, 21, 23–25 and 31) with an arsenic content between 0.2% and 0.5% which could indicate they belong to the Middle or Final Bronze Ages. In this case, according to archaeological criteria, to the calculated concentration of minor elements and to the context where the samples were found, these ancient bronzes could be catalogued as belonging to the Iron Age.

Finally, in order to verify the presence of other compositional groups, a cluster analysis was conducted by correlating the concentration ratios of As/Cu, Sn/Cu, Pb/Cu and Fe/Cu and calculating the Euclidean distance between each sample. The results of the analysis are reported in the dendrogram of Fig. 8. In this way, it is possible to corroborate the presence of a first group of 4 samples (rank #3, 4, 16 and 35) belonging to the Bronze Age, of a second group of 31 specimens (rank #1, 2, 5–11, 13–15, 17–32, 34, 36 and 37) belonging to the Iron Age and finally, 2 outliers (rank #12 and 33) that do not cluster together with any

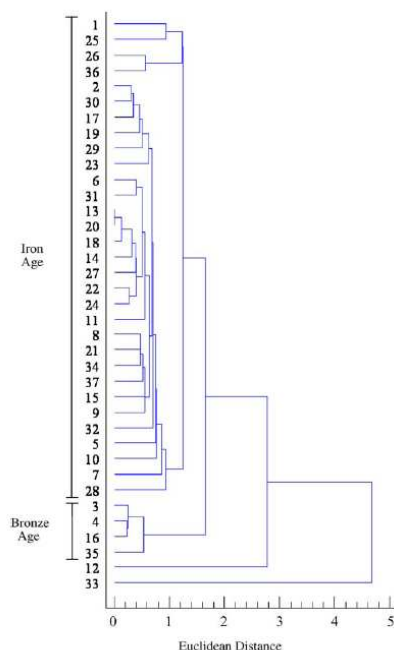


Fig. 8. Dendrogram of Euclidean distance for archaeological samples calculated on As/Cu, Sn/Cu, Pb/Cu and Fe/Cu showing the two clusters belonging to the Bronze and Iron Ages.

of the groups. No correlation was found between samples of the same category, i.e., fibulae and rings cannot be associated in simple groups. This finding could indicate similar samples have different origins or manufacturers.

4. Conclusions

The analysis of archaeological samples aims to achieve the maximum information on the structure of the materials, level of degradation, age and raw materials employed in their production. In this work, it has been demonstrated that LIBS technique is a powerful tool to characterization and sorting of archaeological metallic objects mainly when the pieces are of reduced sizes and different shapes. However, quantitative analysis by LIBS is complex and several factors such as sample heterogeneities, pulse to pulse fluctuations and matrix effects must be taken into account in order to obtain reliable information about chemical composition and consequently a precise logging of the studied object. According to this, a set of 37 metallic objects has been successfully sorted by LIBS. In this case, the arsenic content has

been a key factor to discriminate assembly of samples belonging to different periods (Bronze and Iron Ages).

Acknowledgements

This work was supported by Project BQU2001-1854 of the Ministerio de Ciencia y Tecnología, Secretaría de Estado de Política Científica y Tecnológica of Spain. The authors would like to acknowledge to Frigiliana's Town Hall the loan of this ancient bronze collection for study and to Dr. Ignacio Montero, Department of Prehistory, Institute of History, CSIC, Madrid, for supplying the certified standard bronzes.

References

- [1] P. Arias, A. Armendáriz, *El Neolítico*, Arlanza Ediciones, Madrid, 2000.
- [2] F. Molina González, J.A. Cámara Serrano, J. Capel Martínez, T. Najera Colino, L. Burgos Juárez, Los Millares y la periodización de la Prehistoria Reciente del Sureste, in: *La problemática del neolítico en Andalucía y Las Primeras sociedades metalúrgicas en Andalucía, II–III Prehistoric Symposium in Nerja's Cave*, 2004, p. 142.
- [3] E. Ciliberto, G. Spoto (Eds.), *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Wiley-Interscience, New York, 2000.
- [4] D. Bourgarit, B. Mille, *Meas. Sci. Technol.* 14 (2003) 1538.
- [5] M.F. Guerra, *X-Ray Spectrom.* 27 (1998) 73.
- [6] K. Melesanaki, M.P. Mateo, S.C. Ference, P.P. Betancourt, D. Anglos, *Appl. Surf. Sci.* 197–198 (2002) 156.
- [7] D.W. Zeng, K.C. Yung, C.S. Xie, *Appl. Surf. Sci.* 217 (2003) 170.
- [8] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, L. Caneve, A. Giardini, V. Spizzichino, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 502.
- [9] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, V. Spizzichino, I. Borgia, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, *J. Cult. Heritage* 4 (2003) 303.
- [10] D. Anglos, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 186A.
- [11] J.M. Anzano, M.A. Villoria, I.B. Gornushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* 47 (2002) 134.
- [12] D. Anglos, K. Melesanaki, V. Zafiropoulos, M.J. Gresalfi, J.C. Miller, *Appl. Spectrosc.* 56 (2002) 423.
- [13] V.V. Golovlev, M.J. Gresalfi, J.C. Miller, D. Anglos, K. Melesanaki, V. Zafiropoulos, G. Romer, P. Messier, *J. Cult. Heritage* 4 (2003) 134.
- [14] R.M. Esbert, C.M. Grossi, A. Rojo, F.J. Alonso, M. Montoto, J. Ordaz, M.C. Pérez de Andrés, C. Escudero, M. Barrera, E. Sebastián, C. Rodríguez-Navarro, K. Elert, *J. Cult. Heritage* 4 (2003) 50.
- [15] S. Klein, J. Hildenhagen, K. Dickmann, T. Stratoudaki, V. Zafiropoulos, *J. Cult. Heritage* 1 (2000) 287.
- [16] P. Maravelaki-Kalaitzaki, D. Anglos, V. Kilikoglou, V. Zafiropoulos, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 887.
- [17] K. Ochocimska, A. Kaminska, G. Sliwinski, *J. Cult. Heritage* 4 (2003) 188.
- [18] K. Melesanaki, V. Papadakis, C. Balas, D. Anglos, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 2337.
- [19] M. Castillejo, M. Martín, M. Oujja, J. Santamaría, D. Silva, R. Torres, A. Manosaki, V. Zafiropoulos, O.F. Van den Brink, R.M.A. Heeren, R. Teule, A. Silva, *J. Cult. Heritage* 4 (2003) 257.
- [20] M. Oujja, E. Rebolgar, M. Castillejo, *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 128.
- [21] M. Castillejo, M. Martín, D. Silva, T. Stratoudaki, D. Anglos, L. Burgio, R.J.H. Clark, *J. Cult. Heritage* 1 (2000) 297.
- [22] M. Chappé, J. Hildenhagen, K. Dickmann, M. Bredol, *J. Cult. Heritage* 4 (2003) 264.
- [23] H.G. Kush, T. Heinze, G. Wiedemann, *J. Cult. Heritage* 4 (2003) 38.
- [24] S. Siano, F. Margheri, R. Pini, P. Mazzinghi, R. Salimbeni, *Appl. Opt.* 27 (1997) 7073.
- [25] A. Costela, I. García-Moreno, C. Gómez, O. Caballero, R. Sastre, *Appl. Surf. Sci.* 207 (2003) 86.

- [26] R. Pini, S. Siano, R. Salimbeni, M. Pasquucci, M. Miccio, J. Cult. Heritage 1 (2000) 129.
- [27] S. Giorgiou, V. Zafropoulos, D. Anglos, C. Balas, V. Tomari, C. Fotakis, Appl. Surf. Sci. 127–129 (1998) 738.
- [28] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1115.
- [29] M. Sabsabi, P. Cielo, Appl. Spectrosc. 49 (1995) 499.
- [30] S. Palanco, J.J. Laserna, J. Anal. At. Spectrom. 15 (2000) 1321.
- [31] C. Aragón, J.A. Aguilera, F. Peñalba, Appl. Spectrosc. 53 (1999) 1259.
- [32] G. Galbács, I.B. Gornushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Spectrochim. Acta Part B 56 (2001) 1159.
- [33] O.V. Borisov, X.L. Mao, A. Fernandez, M. Caetano, R.E. Russo, Spectrochim. Acta Part B 54 (1999) 1351.
- [34] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, V. Spizzichino, Spectrochim. Acta Part B 57 (2002) 1219.
- [35] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, F. Colao, R. Fantoni, Spectrochim. Acta Part B 59 (2004) 1431.
- [36] V. Lazic, R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone, V. Spizzichino, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004) 429.
- [37] M. Cortés Sánchez, Private communication.
- [38] A. Arribas Palau, La necrópolis fenicia del Cortijo de las Sombras (Frigiliana, Málaga), Pyrenae 5 (1971) 185–244.

***In Situ* Analytical Assessment and Chemical Imaging of Historical Buildings Using a Man-Portable Laser System**

F. J. FORTES, J. CUÑAT, L. M. CABALÍN, and J. J. LASERNA*

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Malaga, Campus de Teatinos s/n, 29071 Malaga

In this work, the capability of laser-induced breakdown spectrometry for the *in situ* analytical assessment and chemical mapping of the façade of the cathedral of Malaga (Spain) has been demonstrated. The task required the use of a portable laser analyzer that allowed real-time spectral acquisitions in the field. A man-portable laser, based on a Q-switched Nd:YAG laser operating at its fundamental wavelength, has been utilized to generate a LIBS plasma of the sample surface. A chemical characterization of the different materials employed in the construction of this building has been performed. The purpose of this study was to use LIBS spectrochemical analysis to qualitatively discriminate between sandstone, limestone, marble, and cement mortar, which are the main components used in this class of historical monument. The field analysis was performed in two zones: the northern façade and the "girola"; the total areas of analysis of the two regions were 250 m² and 650 m², respectively. Chemical images of Si/Ca and Ca/Mg ratios from both parts of the building were generated. During the measurement campaign, a protocol of analysis was chosen so as to achieve an accurate description of the building materials with respectable spatial resolutions.

Index Headings: Laser-induced breakdown spectrometry; LIBS; Chemical mapping; Man-portable laser; Historical buildings; Materials characterization.

INTRODUCTION

In part, a society's cultural identity can be revealed through the ensemble of works of art, artisan craftsmanship, and architecture created by the society during a particular historical time-frame. These creations distinguish each individual culture and give them a sense of character or uniqueness. Archaeological artifacts such as ancient metallic and ceramic handiwork, documents, and artwork are only a few examples of the aforementioned artisan craftsmanship that can differentiate between civilizations. Architecture remains the most fundamental indicator for cultural differentiation, in which one can clearly observe the distinction in technological advancements and architectural capabilities of the period, especially in those buildings having great sociocultural importance such as those with religious or royal significance and infrastructure.

X-ray photoelectron spectroscopy,¹⁻³ X-ray fluorescence and diffraction spectroscopy,⁴ Auger spectroscopy,⁵ Raman spectroscopy,⁶ Fourier transform infrared spectroscopy,⁷ and scanning electron microscopy⁸ are the techniques most commonly used in the analysis of artworks and other objects of cultural heritage, which are able to provide material characterizations with high precision and accuracy. However, in the case of on-site field studies such as historical buildings, the use of portable techniques that allow *in situ* analysis in real time become necessary. Laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) is a spectroanalytical technique that offers fast *in situ* analysis of materials without the need for sample

preparation and provides versatile means for the characterization, restoration, and preservation of artworks.⁹

Laser-based techniques, especially LIBS, have been used as diagnostic tools to control the *in situ* laser cleaning of ancient monuments and artifacts. Several groups have monitored the laser cleaning of black crust in limestone by LIBS.^{10,11} Due to its geological make-up, limestone is a very common material employed in historical monuments in Europe. Atmospheric pollutants can affect the stone and induce the formation of a black crust on the surface of the building, which can damage the state of conservation of the rock. Otherwise, protective and water repellent treatments are applied on rocks used on buildings or artworks to reduce water intrusion without limiting the natural permeability to water vapor of the material. M. Gómez-Heras et al.¹² evaluated the effect of several laser wavelengths (the Nd:YAG laser wavelengths at 1064, 532, 355, and 266 nm) on the capability to remove the protective treatment in limestone. Authors reported that the best results were found at intermediate wavelength, in particular, 355 nm.

Recently, other laser-based techniques such as fluorescence lidar have been reported for remote sensing of environmental indicators in ancient buildings. One of the first applications of fluorescence lidar systems in monuments was described by Raimondi et al.¹³ to inspect the materials employed in the façades of the Baptistry and the cathedral in Parma. Laser-induced fluorescence (LIF) has also permitted the monitoring of the presence of any protective treatment on the surface of the building,¹⁴ the fluorescence of vegetation on the façade,¹⁵ and the remote sensing of any pollutant or compound that could damage the monument.¹⁶⁻¹⁸ In spite of LIF's versatility in remote sensing of monuments, only molecular data is obtained. On the other hand, LIBS offers atomic information about chemical constituents of the material.

In previous studies the portable laser analyzer based on laser-induced breakdown spectrometry has been successfully used in several extreme scenarios such as karstic caves, roadsides, and tunnels.¹⁹ The present work discusses how compositional maps obtained with a man-portable LIBS system can be efficiently used to describe the distribution of building materials employed in the construction of the cathedral in Malaga (sandstone, limestone, marble, and cement mortar). Chemical images and depth profiles of two large sections of this historical monument are presented.

EXPERIMENTAL SETUP

A schematic of the man-portable LIBS apparatus designed in the laser laboratory of the University of Malaga is shown in Fig. 1. This experimental setup has been described elsewhere. Briefly, this portable LIBS system consists of three well-defined parts: a hand-held probe, a main unit, and the laser power supply, interconnected by means of an umbilical cable. These blocks can be easily split, permitting effortless

Received 30 October 2006; accepted 16 February 2007.

* Author to whom correspondence should be sent. E-mail: laserna@uma.es.

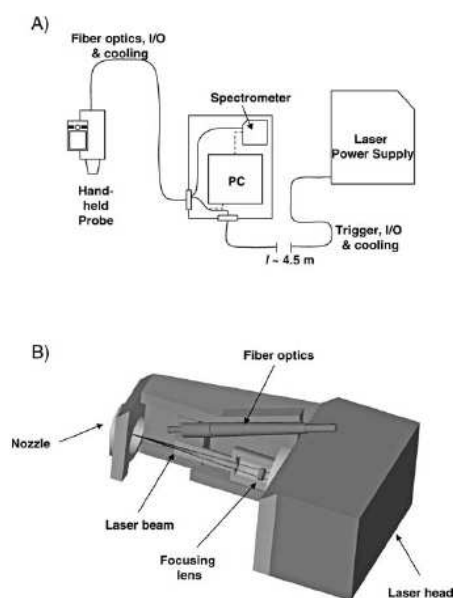


Fig. 1. Schematic diagram of the man-portable LIBS system showing (A) the hand-held probe, the main unit, and the laser power supply, and (B) detail of a cross-section of the laser head showing the ablation chamber and optical arrangement.

transportation of the instrument components separately. The laser head and the optical arrangements as well as the focusing and collection optics are involved in a compact hand-held probe. A detail of a cross-section of the laser head showing the location of the hand-held probe components is also shown in Fig. 1. The probe consisted of two main blocks: the first of them is formed for the ablation chamber, which aims both to hold the focusing and collection optics and to enclose the cavity where plasma is generated. The second block of the probe consists of a nylon structure that envelopes the laser head and protects it from accidental impacts. The final focusing arrangement results in 69 mm LTSD and the focus position is located 6.6 mm below the sample surface. For this particular application, this LTSD provides lower ablation rate values and so a better depth resolution with no significant effect on the resultant analytical signal.

The plasma is generated by using a Q-switched Nd:YAG laser (Ultra CFR Model, Big Sky Laser, MO) operating at 1064 nm and generating 50 mJ pulses 6.5 ns in length. The laser beam is focused onto the surface of the sample by a BK7 75.6 mm focal length lens with a 1064 nm anti-reflexive coating. With this configuration, the spot size was 400 μm . Emission of the plasma is directly collected by a fiber-optic cable (length = 5 m, diameter = 600 μm , NA = 0.22) and guided to the 10 μm entrance slit of a compact spectrometer located in the main unit of the instrument. This part of the instrument consists of a

TABLE I. Analytical emission lines used for identifying elements in the different materials employed in the building of Malaga's cathedral.

Element	Wavelength ^{a,b} (nm)
Al	257.58 (I) (480), 281.70 (II) (650), 308.30 (I) (4500), 309.36 (I) (7200)
C	247.85 (I) (800)
Ca	299.73 (I) (8), 300.68 (I) (10), 315.88 (I) (170), 317.93 (I) (180)
Cu	261.91 (I) (2500), 282.50 (I) (1250), 296.20 (I) (2500), 310.95 (I) (2000), 324.85 (I) (10 000), 327.50 (I) (10 000), 329.15 (I) (1500), 330.89 (I) (2500)
Fe	259.94 (II) (650), 274.04 (II) (400), 274.31 (I) (250), 274.73 (II) (300), 275.09 (I) (1200), 275.65 (II) (800)
Mg	279.63 (II) (1000), 280.35 (II) (600), 285.29 (I) (6000), 293.74 (II) (10), 292.87 (II) (2)
Si	250.76 (I) (425), 251.68 (I) (500), 252.48 (I) (425), 252.93 (I) (450), 263.20 (I) (190), 288.16 (I) (1000)
Ti	323.54 (II) (6600), 335.03 (II) (12 000)

^a Wavelengths are followed by (I) or (II) depending on whether they refer to emission from neutral atoms or emission from singly charged ions, respectively.

^b Relative intensity of the emission lines.

backpack specially adapted in order that the spectrometer and PC components could be faithfully fixed. The main unit has an overall weight of approximately 5 kg and dimensions of 45 $\times$ 27 $\times$ 15 cm³.

The spectrometer is a crossed Czerny–Turner scheme with a holographic diffraction grating of 2400 lines mm⁻¹ (HR2000 Model, Ocean Optics Incorporated, FL). This configuration provides 0.05 nm/pixel resolution. It was equipped with a built-in mono-dimensional charge-coupled device (CCD) array dotted with 2048 elements where the dispersed light is finally detected. Concerning PC components, a 17 $\times$ 17 cm² compact motherboard (mini-ITX) was chosen in order to reduce size and weight in the prototype. A metallic structure was designed in order to protect the different components from impact. The laser and the acquisition sequence were remotely controlled by a personal digital assistant (PDA) via wireless connection. This fact allows diminishing the overall size of the analyzer, avoiding the use of any keyboard or PC monitor. A LabView program was developed to control both the laser and the spectrometer and to perform data processing. The program was designed to allow real-time spectra acquisition and composition depth profile visualization of any particular spectral line. Finally, laser cooling lines and I/O cables were designed and constructed, allowing operation up to 5 meters from the laser power supply. Stored data were treated to reduce the volume of acquired data to an xyz matrix for each element of interest. The field campaign was carried out during 35 working days with the help of a scaffolding installed in the façade of the monument. The laser head is housed within the hand-held probe. A rubber ring placed in the probe end isolated the operator from the laser radiation while the analysis was performed. Consequently, no special safety equipment was required when using this man-portable laser system.

RESULTS AND DISCUSSION

Historical Description of Malaga's Cathedral. The creation of the cathedral began in the first half of the 16th century (1528) and continued throughout the 17th and 18th centuries (architectural styles utilized combine Late Baroque, Gothic, and Renaissance inspiration), although it is still

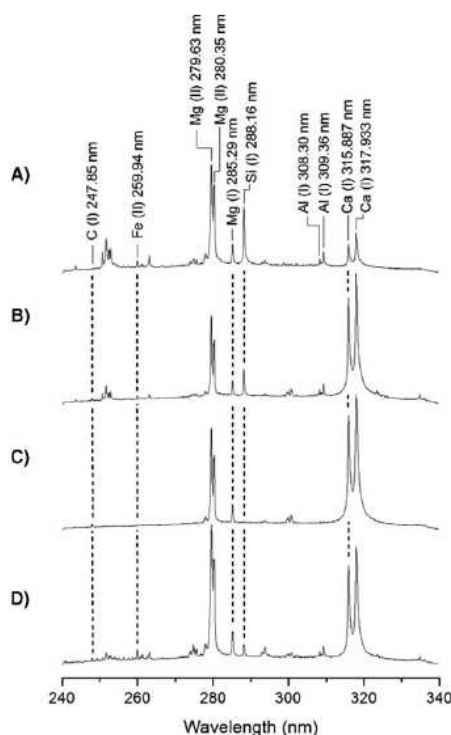


FIG. 2. Laser-induced breakdown spectra obtained in the laboratory for different material employed in the building of Malaga's cathedral: (A) sandstone, (B) limestone, (C) marble, and (D) cement mortar. In the present figure the main emission lines for Al, C, Ca, Fe, Mg, and Si are labeled.

unfinished: the southern tower is incomplete. The structural stones were sandstone and limestone from different quarries of Malaga's city. Other materials such as marble, used as decorative stone, and cement mortar, which is applied to the surface as a treatment to prevent the deterioration of the stone and to equal the heterogeneity of the façade, have also been used in this monument. Recently, the façade of this monument has been cleaned and restored and there is no evidence of the

Table II. Ratios of Si/Ca, Ca/Mg, and Si/Mg emission intensities corresponding to the different materials employed in the building of Malaga's cathedral. These values were calculated from Fig. 2.

Material	Si/Ca	Ca/Mg	Si/Mg
Sandstone	3.9 ± 0.6	0.8 ± 0.1	2.8 ± 0.3
Limestone	0.4 ± 0.04	4.3 ± 0.4	1.5 ± 0.2
Marble	0.08 ± 0.01	4.5 ± 0.4	0.4 ± 0.02
Cement mortar	0.3 ± 0.03	3.0 ± 0.3	0.8 ± 0.06



FIG. 3. Snapshot of the portable LIBS system taken during the field campaign carried out in the cathedral of Malaga.

distinguishing encrustation due to natural stone aging and dirt deposition.

Spectral Analysis and Chemical Characterization. In this study, information on the spatial distribution of the main surface constituents of significant areas of the cathedral is reported. For these kinds of materials the primary anions are silicates, carbonates, oxides, and sulfates of alkali and alkali-earth elements with trace concentrations of other elements. For this reason, the single spectral window covering the range 240–340 nm was chosen. The most important emission lines of the elements of interest in this spectral window are summarized in Table I.

A systematic study of samples of Malaga's cathedral, including sandstone, limestone, marble, and cement mortar, was conducted in the laboratory. The analytical characteristics for the analyzed constituents are shown in Fig. 2. To achieve an acceptable degree of accuracy in the results and to ensure the representativeness of the data, the following sampling procedure was carried out: the LIBS spectrum was acquired by averaging 50 laser shots on seven adjacent positions for each sample to obtain a typical spectrum of the material (several samples of each material were selected) by averaging all measurements. By visual inspection of the data, differences among elemental constituents are apparent. Figure 2A shows the spectral features of sandstone, which is composed mainly of quartz (SiO_2), mica (muscovite: $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or phlogopite: $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), and other minor components and exhibits an intense emission peak of Si (I) at 288.16 nm compared to the spectral line of Ca (I) at 315.88 nm.

On the other hand, the LIBS spectrum of limestone, formed mainly of CaCO_3 and other minority compounds such as quartz, dolomite, and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), is presented in Fig. 2B. As shown, this material is characterized by the high intensity of Ca at 315.88 nm and weak emissions of Si (I) at 288.16 nm and Mg (I) at 285.21 nm. In the case of marble (Fig. 2C), the spectrum presents strong emission lines of C, Ca, and Mg corresponding to dolomite (Ca, Mg CO_3). Finally, LIBS features for cement mortar (composed of CaO or CaSO_4 and

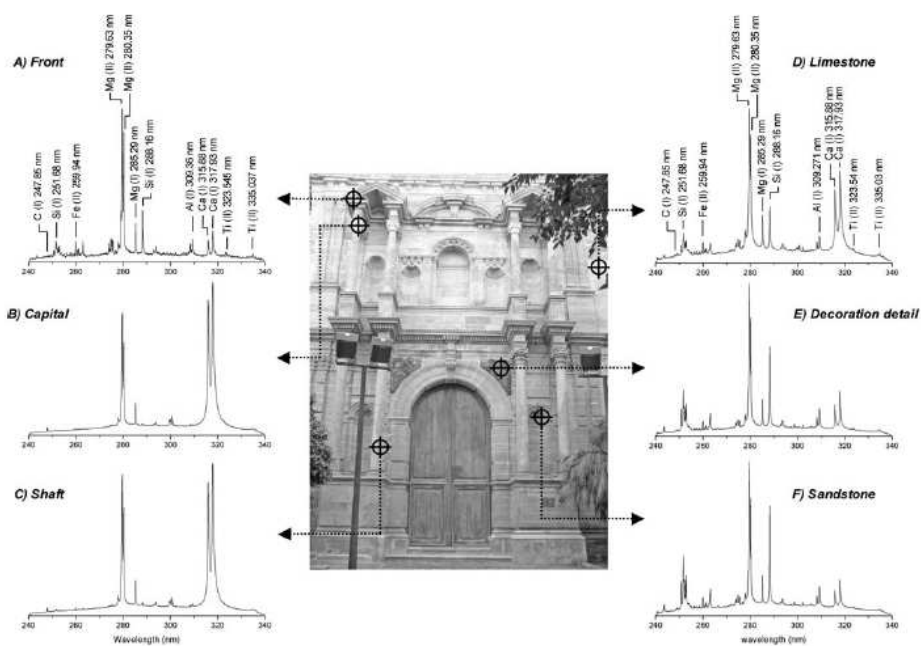


FIG. 4. Laser-induced breakdown spectra obtained at selected positions taken on the northern façade during the measurement campaign in Malaga's cathedral, showing the main emission lines of Al, C, Ca, Fe, Mg, Si, and Ti. A photograph detail of the portal in the northern façade is also presented.

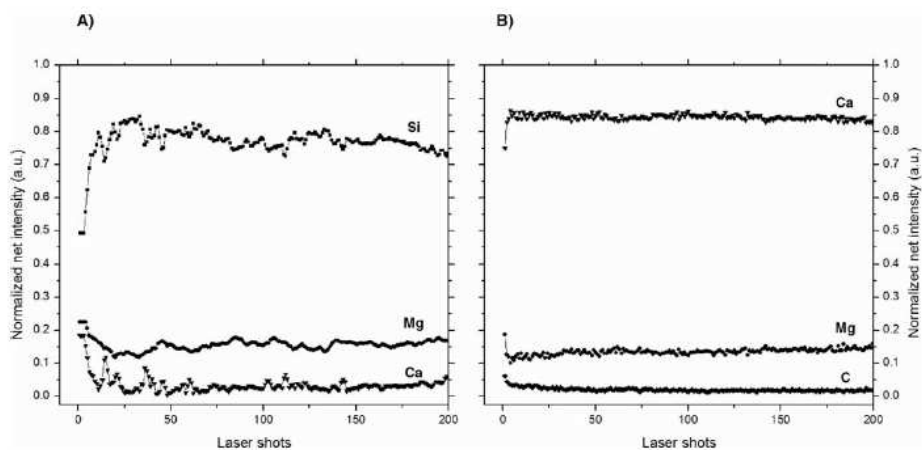


FIG. 5. Depth profiles for C (◆), Ca (▼), Mg (●), and Si (■) expressed as normalized net intensity at the selected positions on the northern portal shown in Fig. 4. (A) Front, and (B) Capital, have been calculated. This study was carried out taking 200 pulses in depth with laser pulse energy of 50 mJ.

other additives) are represented in Fig. 2D. The spectrum is similar to that of limestone, but in the mortar, the emission intensity of magnesium is higher than that of silicon. It should be noted that although the monument could have been treated with different types of mortar, the most commonly used material has been presented since differences in chemical composition were negligible.

With the purpose of better appreciating differences among materials, the intensity ratios of Si (I) 288.16 to Ca (I) 315.89, Ca (I) 315.89 to Mg (I) 285.21, and Si (I) 288.16 to Mg (I) 285.21 have also been calculated and the results are summarized in Table II. As shown, limestone and cement mortar exhibit similar spectra, but it was possible to distinguish them using the intensity ratios of Ca/Mg and Si/Mg, with values of 4.3 ± 0.4 and 1.5 ± 0.2 in limestone and 3.0 ± 0.3 and 0.8 ± 0.06 in cement mortar, respectively. On the other hand, sandstone and marble are easy to distinguish from limestone and cement mortar. In the case of sandstone, the Si/Ca ratio is around 3.9 ± 0.6 , while the Ca/Mg ratio is around 0.8 ± 0.1 . These ratios could therefore be used to discern the marble from other components due to its high content of Ca with Ca/Mg and Si/Ca values of 4.5 ± 0.4 and 0.08 ± 0.01 , respectively. Along with the ratio-formation technique, additional methods (among others, linear or rank correlation, PCA, etc.) were attempted, but these techniques were rejected due to the non-satisfactory results.

Field Analysis and Multi-elemental Imaging Measurements. The following step in the research was to accomplish an *in situ* analytical assessment of the construction materials of the building. Measurements were performed using the man-portable LIBS instrument illustrated in Fig. 3.

During the field analysis, six zones of the northern façade of the cathedral were characterized. The results obtained and the locations of the sampling points are shown in Fig. 4. In this figure, the top left spectrum corresponds to the portal front, which is made of sandstone. The middle and bottom left spectra correspond to the capital and the shaft of the column, respectively, and both spectra can be identified as marble. On the other hand, the top right spectrum belongs to a point of analysis near the portal in the northern façade that is composed of limestone. Finally, the middle and bottom right spectra can be identified as sandstone in both sampling points (a decoration detail and the rock of the portal). These analytical differences confirm the results obtained above and the possibility of classifying different areas of the façade on the basis of the LIBS spectral features.

To evaluate the heterogeneity and morphology of the stone, each sampling point from the northern portal was also analyzed in terms of depth. Two typical depth profiles, expressed as normalized net intensities for C, Ca, Mg, and Si (corresponding to the front and the capital shown in Fig. 4) are presented in Fig. 5. Averaged ablation rate values from 1.3 to 1.5 μm per pulse were estimated depending on the material studied. As observed, this area is composed of reasonably clean stones, free from the typical encrustation due to salt crust formation and pollution deposition. However, about 25 consecutive laser shots were necessary to exhibit a stable signal level.

The next step in the field campaign was to construct large area compositional maps using this portable LIBS system in order to obtain an overall view of the distribution of these materials along the façade. In spite of the small surface area interrogated with the laser beam, elemental mapping can be

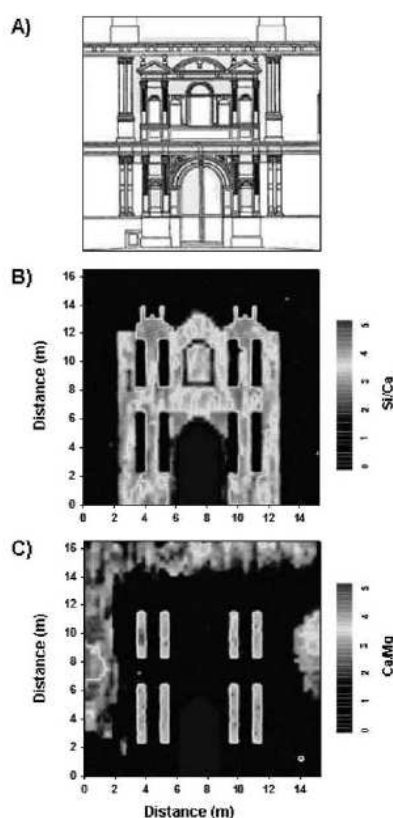


FIG. 6. (A) Schematic detail of the examined area and chemical images obtained in the portal of the northern façade for (B) Si/Ca and (C) Ca/Mg intensities. These maps have been constructed with a spatial resolution of 30 cm by averaging 50 laser pulses at seven different positions after 25 laser shots used for cleaning purposes.

performed by moving the portable equipment stepwise across the zone of interest. Chemical images were generated for two parts of the monument: the northern façade and the "girola" (an assembly of naves surrounding the main altar). The total analyzed areas were 250 m^2 and 650 m^2 , respectively. In the case of the northern portal, which is richer in ornamental details, the protocol of analysis was chosen carefully in order to obtain a well-resolved multi-elemental map. For this purpose, the lateral resolution was 30 cm.

Figure 6 shows the compositional maps generated in the north façade for Si/Ca and Ca/Mg intensities. For comparative purposes, a schematic of the examined area (Fig. 6A) with dimensions of 15.3 m $\times$ 16.5 m is also presented. Figure 6B indicates that the larger concentration of silicon is located in

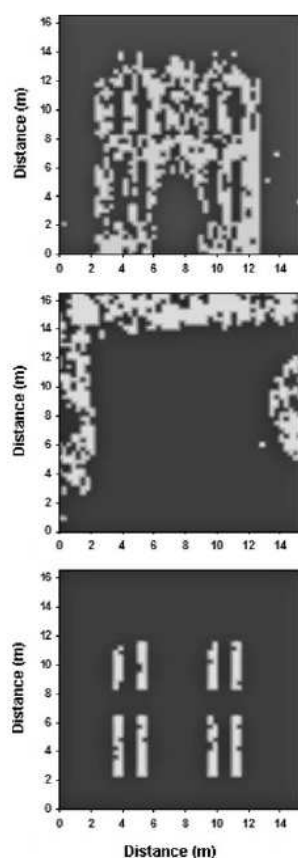


FIG. 7. Binary images obtained by LIBS for (top) sandstone, (middle) limestone, and (bottom) marble, re-plotted from the data in Fig. 6 after applying a mathematical algorithm.

the northern portal, which suggests that the structural stone used in this zone was sandstone. This fact could be confirmed with the aid of the Ca/Mg chemical map (Fig. 6C), in which calcium is identifiable to a significant extent only in the columns and is due to marble. The remaining portal wall also shows a considerable concentration of calcium, indicating that it is composed of limestone.

While the grayscale maps of Fig. 6 are useful for displaying the individual constituents (Ca, Si) along the Cathedral façade, there is no ready way to superimpose the data to indicate the zones of different structural stones. For disclosing the main components used in this monument, a set of binary images was prepared from the data in Table II. Data were then re-plotted as

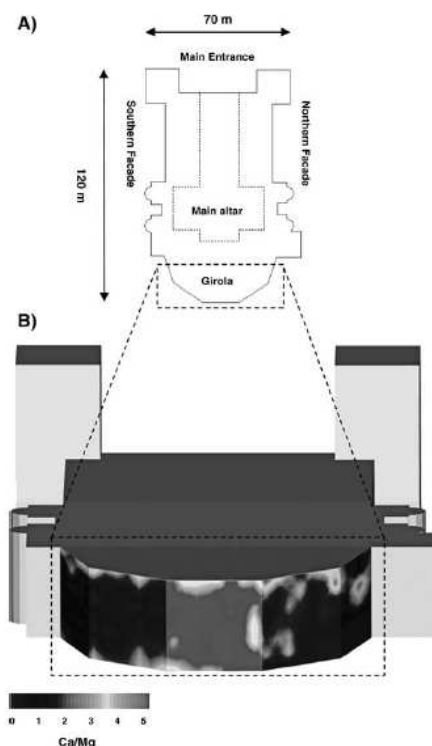


FIG. 8. (A) Schematic detail of the examined area, and (B) chemical imaging generated by LIBS corresponding to the Ca/Mg intensity ratios in the "girola". This map has been constructed with a spatial resolution of 2 m and sampling seven measurements and averaging 50 laser pulses at each position.

shown in Fig. 7, where each point represents a position in the original image with a particular set of values of the ratios of Si (I) 288.16/Ca (I) 315.89, Ca (I) 315.89/Mg (I) 285.21, and Si(I) 288.16/Mg (I) 285.21 emission intensities. These points were selected on the basis of a homogeneous criterion for which these ratio values deviated no more than 25% from the nominal value calculated for each construction material. Later, the data were processed according to a mathematical algorithm that assigns logical values of true or false to each position analyzed. This procedure results in the binary images shown in Fig. 7 for sandstone, limestone, and marble. In these images, white indicates the locations of each structural stone lying in the specified range (true) of LIBS intensity ratio, while black is assigned to positions lying outside the range of ratio intensities. As shown, it is straightforward to identify the main components of the cathedral.

Finally, the second measurement campaign was performed

in the zone of the "girola". This part of the monument has been treated with cement mortar in order to preserve the stone and avoid damage to the building structure. In this case, the study was centered on the evaluation of the distribution and conservation of this type of covering material. This external treatment can be observed in the corresponding chemical image for Ca/Mg generated with the portable analyzer in the sampling zone. As Fig. 8 shows, the middle part of the map is characterized by a lower Ca/Mg ratio corresponding to sandstone, while the maximum signal is distinguished in the top and bottom zone of the "girola", which indicates the presence of mortar, according to the Ca/Mg ratio in Table II. This result shows that the façade was treated with cement mortar, while its distribution along the cathedral is non-homogeneous and not well conserved.

CONCLUSION

Portable LIBS technology for *in situ* analysis and assessment of historical buildings such as the cathedral of Málaga has been developed and demonstrated in this study. The sensitivity and versatility of this analytical approach make it ideal for discriminating between construction materials on the basis of different ratios of intensities. In addition, large area compositional mapping generated by LIBS gives visual information about the spatial distribution of elemental constituents of the structural stone. Recognition of the constituent relationship requires the use of elaborate image processing techniques for the maps. This method provides crucial information on chemical composition of the building, although LIBS could also offer additional data about the stone cleanness, deterioration, conservation, and chemical treatment of the surface. This capability is outstandingly practical when the *in situ* characterization of large surface areas is required.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by grant 8.07/5.39.2191-1 of Consejería de Cultura, Junta de Andalucía, Spain. The authors wish to thank the ecclesiastical authorities of Málaga, Dr. Rosario Villegas (University of Sevilla), and Lorenzo Pérez del Campo (Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico), for their kind assistance and collaboration during the measurement campaign in the Cathedral of Málaga.

1. G. Spoto, P. Rizzarelly, and A. Torrisi, *Appl. Spectrosc.* **54**, 1817 (2005).
2. M. C. Squaralupi, G. P. Bernardini, V. Faso, A. Atrei, and G. Rovidi, *J. Cult. Heritage* **3**, 199 (2002).
3. E. Paparazzo and L. Moretto, *Vacuum* **55**, 59 (1999).
4. N. Cívici, O. Demko, and R. J. H. Clark, *J. Cult. Heritage* **6**, 157 (2005).
5. E. Paparazzo, A. S. Lea, D. R. Baer, and J. P. Northover, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1126 (2001).
6. R. J. H. Clark, *C. Roy. Chim.* **5**, 7 (2002).
7. G. E. Benedetto, R. Laviano, L. Sabbatini, and P. G. Zambonin, *J. Cult. Heritage* **3**, 177 (2002).
8. A. Giunilia-Mair, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **239**, 35 (2005).
9. F. J. Fortes, M. Cortés, M. D. Simón, L. M. Cabalin, and J. J. Laserna, *Anal. Chim. Acta* **554**, 136 (2005).
10. M. I. Cooper, D. C. Emmony, and J. Larson, *Opt. Laser Technol.* **27**, 69 (1995).
11. I. Gobernado-Mitre, A. C. Prieto, V. Zafiropoulos, Y. Spetsidou, and C. Fotakis, *Appl. Spectrosc.* **51**, 1125 (1997).
12. M. Gómez-Heras, M. Álvarez de Buergo, E. Rebolgar, M. Oujda, M. Castillejo, and R. Fort, *Appl. Surf. Sci.* **219**, 290 (2003).
13. V. Raimondi, G. Cecchi, L. Pantani, and R. Chiari, *Appl. Opt.* **37**, 1089 (1998).
14. G. Ballerini, S. Bracci, L. Pantani, and P. Tiano, *Opt. Eng.* **40**, 1579 (2001).
15. H. Edner, J. Johansson, and S. Svanberg, *E. Wallinder, Appl. Opt.* **33**, 2471 (1994).
16. D. Lognoli and M. Pantani, *Opt. Eng.* **41**, 213 (2002).
17. D. Lognoli, G. Cecchi, I. Mochi, L. Pantano, V. Raimondi, R. Chiari, T. Johansson, P. Weibring, H. Edner, and S. Svanberg, *Appl. Phys. B* **76**, 457 (2003).
18. P. Weibring, T. Johansson, H. Edner, S. Svanberg, B. Sundén, V. Raimondi, G. Cecchi, and L. Pantani, *Appl. Opt.* **40**, 6111 (2001).
19. J. Cuñat, S. Palanco, F. Carrasco, M. D. Simón, and J. J. Laserna, *J. Anal. At. Spectrom.* **20**, 295 (2005).

