

➔ Criterios

Caracterización química in-situ de los materiales de construcción de la Catedral de Málaga usando un sistema láser portátil

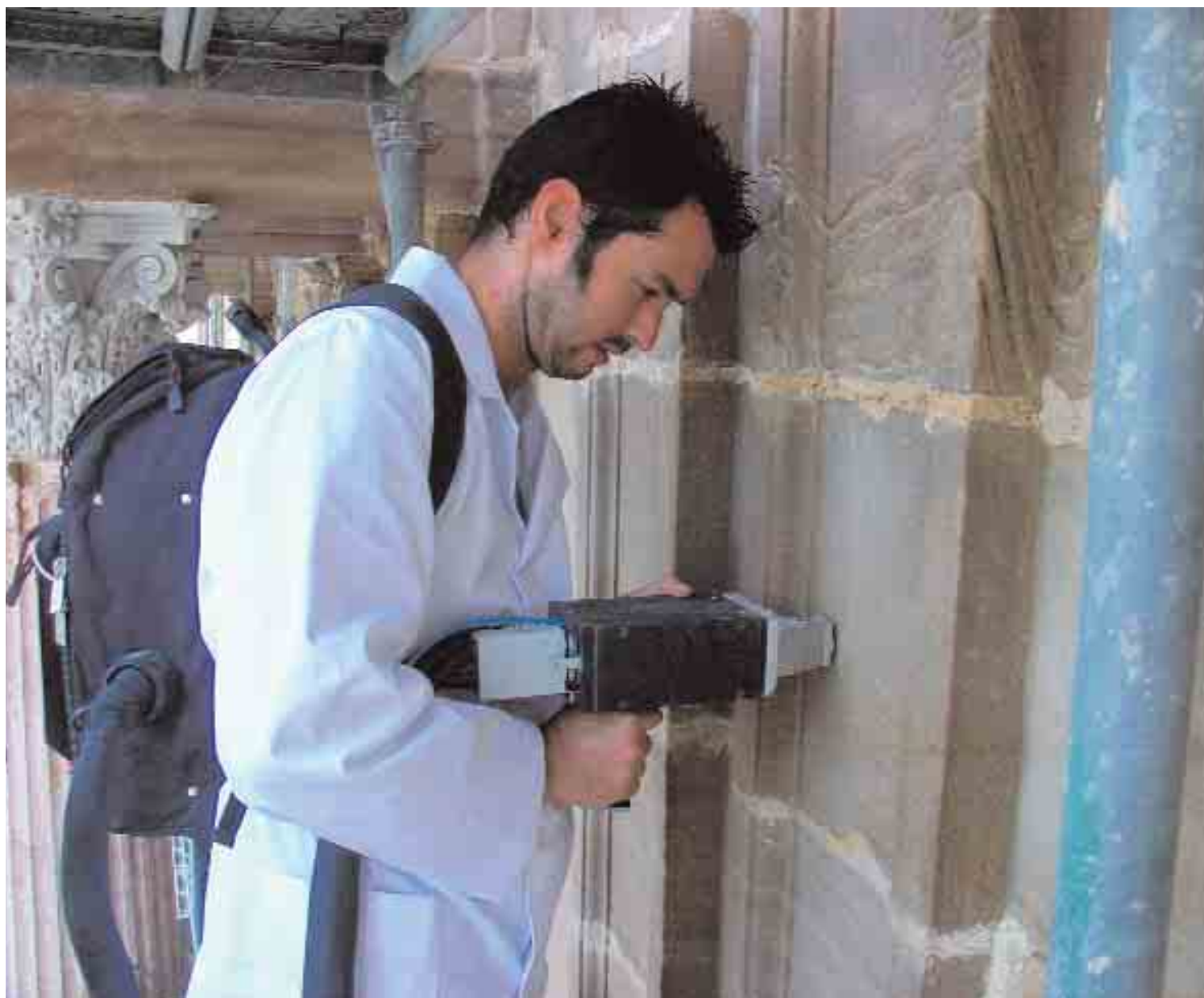
Francisco Javier Fortes Román, José Cuñat Redondo, Luisa M^a Cabalín Robles, José Javier Laserna Vázquez
Dpto. de Química Analítica, Universidad de Málaga

Resumen

En este estudio se ha demostrado la capacidad de la espectrometría de plasmas inducidos por láser (LIBS) para la caracterización química y la generación de mapas de distribución de los materiales empleados en la Catedral de Málaga. En este contexto, fue necesario el uso de un sistema láser portátil que permitiera el análisis en ambientes reales y la adquisición de espectros a tiempo real. Se ha usado un analizador portátil basado en un láser Q-switched Nd:YAG trabajando a su longitud de onda fundamental (1064 nm) para generar plasmas en la superficie del edificio. El propósito de este trabajo fue establecer una discriminación entre arenisca, caliza, mármol y mortero, que son los materiales usados principalmente en este tipo de monumentos históricos. El análisis de campo fue realizado en la fachada norte siendo el área total de análisis 250 m². Finalmente se generaron imágenes químicas de Si/Ca y Ca/Mg.

Palabras clave

Caracterización de materiales | Catedral de Málaga | Edificios históricos | Espectrometría de plasmas inducidos por láser | Láser portátil | Málaga | Mapas de distribución de materiales | Materiales pétreos | Metodología | Patrimonio inmueble



📍 Análisis realizado in situ con el instrumento LIBS portátil en la Catedral de Málaga / FRANCISCO JAVIER FORTES ROMÁN

Las ventajas de este método derivan del hecho de que la fuente del plasma sea radiación láser en lugar de un dispositivo físico

Las técnicas modernas juegan un papel muy importante en la caracterización química, en la conservación y restauración de muestras arqueológicas y objetos de arte (FORTES et al., 2005; LAZIC et al., 2003; MELESSANAKI et al., 2001; FORTES et al., 2006; GÓMEZ-HERAS et al., 2003). El análisis de muestras arqueológicas y de patrimonio histórico tiene como objetivo ofrecer la máxima información sobre la estructura de los materiales, nivel de degradación, la edad y la materia prima empleada en el proceso de fabricación del material. Dentro de este contexto, la espectrometría de plasmas inducidos por láser (ANGLOS, 2001) ha sido ampliamente probada como una herramienta avanzada en la limpieza de superficies de obras de arte, así como en la caracterización y datación de piezas y materiales de interés cultural. Su carácter no destructivo (superficie afectada de sólo unos pocos micrómetros, entre 50 a 500 μm , dependiendo del material y de las condiciones experimentales) y capacidad para realizar análisis en campo la han convertido en una técnica altamente atractiva en el ámbito de la conservación del patrimonio histórico.

En este trabajo de investigación se detallan los fundamentos de la técnica LIBS, la instrumentación utilizada y por último se presenta una aplicación in-situ usando un sistema láser portátil para la caracterización química de los materiales empleados en la construcción de la Catedral de Málaga.

METODOLOGÍA

El método LIBS (RUSAK, 1997), también llamado espectrometría de ruptura dieléctrica inducida por láser, está basado en el análisis espectral de la emisión de un plasma producido por un haz láser sobre la muestra analizada. En este método se enfoca un haz láser sobre la muestra para atomizar una pequeña cantidad de material, produciéndose la formación de un microplasma. Cuando este plasma adquiere una temperatura suficiente, los átomos e iones presentes son excitados a estados electrónicos superiores y, al volver al estado fundamental, emiten luz a longitudes de onda determinadas. Esta radiación puede ser resuelta espectralmente y detectada para obtener el espectro de emisión correspondiente a la muestra. La presencia de un elemento en el material puede ser establecida identificando sus líneas espectrales características en el espectro global de la muestra. El análisis cuantitativo se realiza comparando la intensidad de una línea espectral del elemento con la correspondiente a muestras patrón de concentración conocida.

La espectrometría LIB se enmarca dentro de las técnicas analíticas basadas en la espectrometría atómica de emisión (AES). En general, se pueden distinguir tres pasos en las medidas realizadas en AES:

1. La vaporización de la muestra para producir átomos libres.
2. La excitación electrónica de los átomos para inducir emisiones ópticas a unas longitudes de onda discretas características de estos átomos.
3. La captación, detección y análisis de dichas emisiones.

Mediante este proceso, las especies químicas que constituyen la muestra son identificadas a partir de su emisión espectral característica. En los métodos AES convencionales, se utiliza para los dos primeros pasos una fuente de plasma como son el arco, la chispa y el plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Estas fuentes requieren el empleo de algún dispositivo físico que produzca la energía eléctrica necesaria para formar y sustentar el plasma como, por ejemplo, los electrodos metálicos (para arcos y chispas) y la bobina metálica de inducción (para ICP). En LIBS, sin embargo, la fuente de atomización y excitación consiste en la intensa radiación óptica procedente de un láser que es enfocada sobre la muestra para formar un plasma cuya emisión es analizada.

Si se compara frente a otros métodos convencionales de AES, LIBS es un método único para el análisis elemental. La simplicidad de esta técnica permite la realización de análisis que no pueden ser llevados a cabo mediante los otros métodos. Esto es posible gracias a las ventajas derivadas del hecho de que la fuente del plasma sea radiación láser en lugar de un dispositivo físico. Dichas ventajas se detallan a continuación:

→ El análisis se puede realizar in situ, permitiendo la instrumentación portátil, la adaptación a equipos automáticos y el análisis a distancia, ya que sólo se requiere acceso óptico a la muestra para formar el plasma, en lugar de tener que transportar ésta hasta la fuente de atomización.

- No es necesaria la preparación de la muestra ni el contacto físico con ella, ya que esta técnica combina, en un único paso, el muestreo y el análisis del material bajo estudio. De esta manera, se evitan las posibles alteraciones de la composición, pérdidas en la muestra y contaminaciones que tienen lugar al aplicar otras técnicas, y se consigue un análisis más rápido.
- Se pueden analizar directamente tanto muestras conductoras como no conductoras, independientemente de su estado físico (sólidos, líquidos o gases) y de su tamaño.
- Mediante el uso de una óptica de enfoque adecuada la cantidad de material erosionado es mínima y los cráteres superficiales producidos del orden de las micras, de forma que puede ser considerada como una técnica prácticamente no destructiva comparada con otras técnicas usuales de análisis que requieren el muestreo de una cierta cantidad de material.

Además de las ventajas citadas, hay que tener en cuenta que, al igual que otros métodos de AES basados en plasma, LIBS permite la detección multielemental simultánea y presenta una buena sensibilidad para muchos elementos.

INSTRUMENTACIÓN LIBS

Un esquema general de un instrumento LIBS se muestra en la figura 1. Los componentes principales incluyen un láser pulsado potente (anchura de pulso de 20 ns o menor), la óptica para el guiado y enfoque del haz láser, el portamuestras, la óptica para recoger y guiar la luz del plasma, el dispositivo para resolver o seleccionar espectralmente una cierta región del espectro de emisión del plasma, el dispositivo para detectar

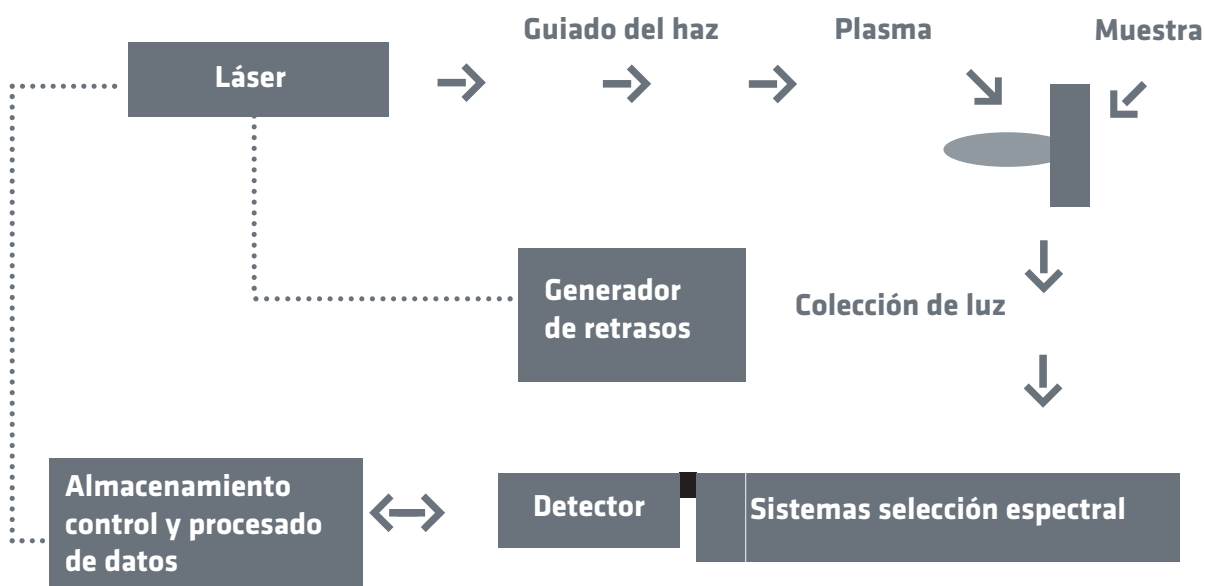
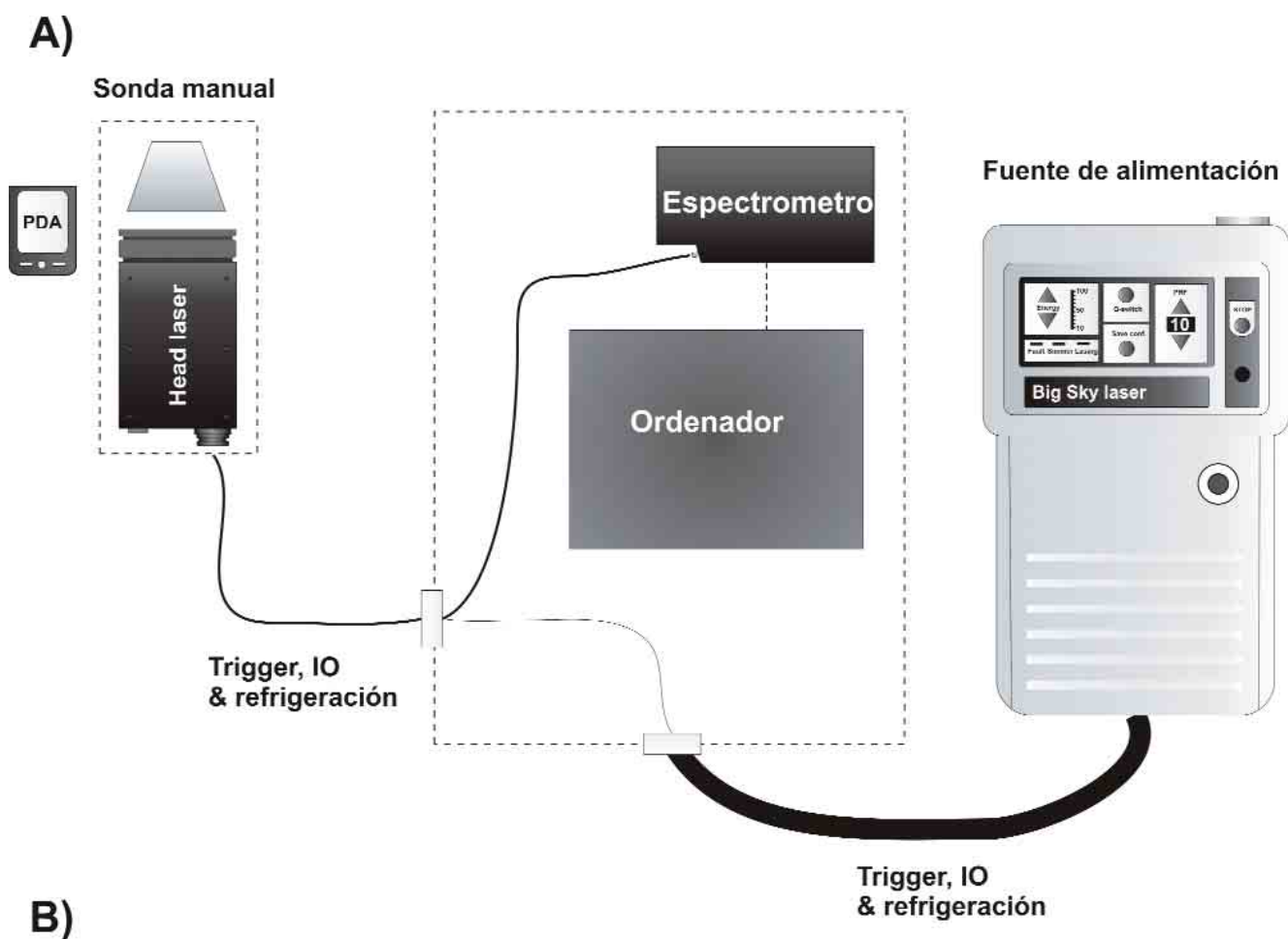


Figura 1. Esquema básico de un sistema de espectrometría de plasmas inducidos por láser



B)

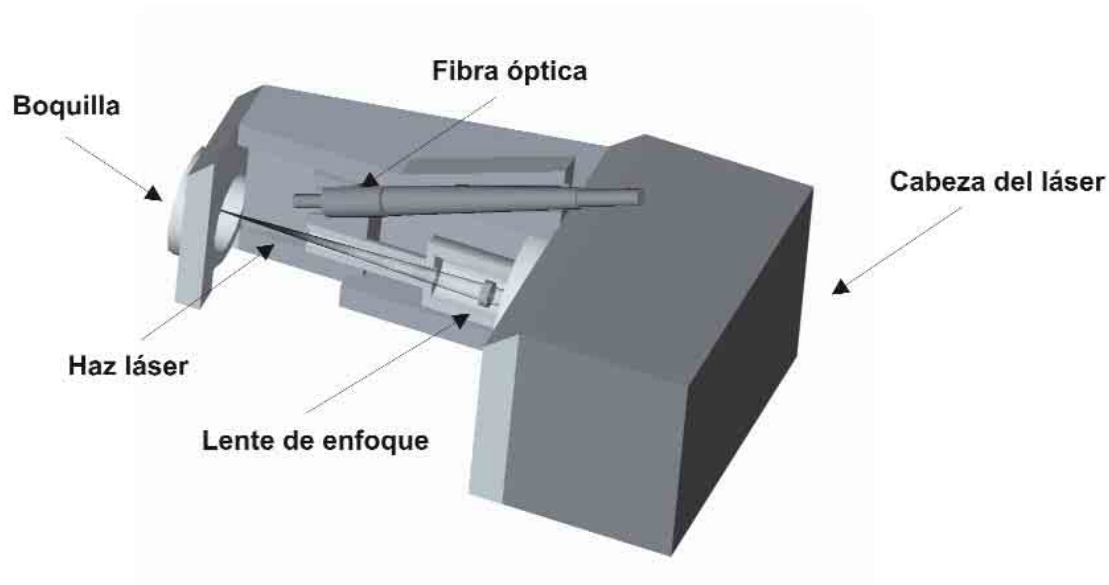


Figura 2. Analizador láser portátil, mostrando un detalle de la sonda manual

la radiación espectralmente seleccionada, y el sistema de almacenamiento y procesado de datos. Las especificaciones de cada componente así como el método de muestreo utilizado dependen de cada aplicación. Los factores a considerar incluyen los elementos que hay que monitorizar (número y tipo), las características de la muestra (complejidad, homogeneidad, etc.), el tipo de análisis (cualitativo o cuantitativo) y el estado de la muestra (sólido, líquido o gas).

Láser

El láser usado para LIBS debe generar pulsos de potencia suficiente para producir el plasma. Entre los láseres disponibles comercialmente que cumplen este criterio se incluyen los láseres de estado sólido como Nd:YAG y rubí, láseres de gas como CO₂ y excímero y láseres de colorantes. Cada láser presenta ventajas y desventajas que incluyen propiedades del propio láser como la longitud de onda, calidad del modo y características de funcionamiento. En la actualidad, el sistema más usado es el láser de Nd:YAG actuado por modulador electro-óptico o *Q-switch*, que posibilita el empaquetado de pulsos láser de una anchura de 5 a 10 ns aproximadamente.

Guiado

El haz láser es guiado hasta la muestra usando componentes ópticos tales como espejos y prismas, aunque en configuraciones experimentales en las que se requiere cierta robustez es preferible el empleo de fibra óptica.

La última etapa del guiado es el enfoque, operación por la cual los pulsos láser se hacen incidir en la muestra usando una lente o un espejo. La irradiancia depositada se obtiene como función de la potencia del pulso láser a la salida de la última óptica y de la sección transversal del haz sobre la superficie de la muestra.

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

Colección óptica

La luz del plasma es colectada y dirigida al sistema de selección/detección mediante el uso de lentes, espejos o fibras ópticas. La colección de luz con fibra óptica hace menos crítica la posición del plasma debido al mayor ángulo de aceptación de la fibra. Además, la fibra puede usarse para transmitir la luz colectada a un sistema de selección/detección remoto.

Selección espectral

La selección de la región espectral o líneas de interés a partir de la luz colectada del plasma suele realizarse con filtros, monocromadores o espectrógrafos. La composición de la muestra y la aplicación determinan normalmente el dispositivo apropiado. Si sólo se ha de monitorizar una línea emisión, la luz puede ser dispersada con un monocromador. Si por el contrario, es preciso efectuar medidas sobre varias líneas cuya separación

de otras características espectrales precisa de alta resolución, el instrumento adecuado es un espectrógrafo.

Es precisamente este último el más empleado, siendo la configuración de Czerny-Turner la adoptada en un mayor número de sistemas comerciales. Recientemente, se está haciendo más común el empleo de instrumentos comerciales basados en configuraciones de tipo Échelle que ofrecen la posibilidad de recoger la emisión en toda la región UV-VIS a partir de un único evento láser.

Detección

La señal, una vez resuelta espectralmente, puede detectarse con tubos fotomultiplicadores (PMT, *photomultiplier tube*), un conjunto de fotodiodos en línea (PDA, *photodiode array*), o un dispositivo de transferencia de carga en cualquiera de las dos versiones existentes: de acoplamiento de carga (CCD, *charge-coupled device*) o de inyección de carga (CID, *charge-injection device*). Los más utilizados en la actualidad son los CCD. Su elevada sensibilidad, baja corriente oscura –enfriados por nitrógeno líquido o por Peltier– y su capacidad multicanal en una o dos dimensiones, hacen que sean los sistemas de detección con mayor aceptación para estudios de LIBS.

Hoy en día se encuentran disponibles comercialmente sistemas CCD que incorporan un intensificador de imagen: los iCCD's. La combinación de ambos elementos no sólo mejora la ya buena sensibilidad de los sistemas CCD convencionales, sino que permite la generación de retrasos y puertas de lectura sobre el intensificador, que actúa a modo de obturador óptico evitando la iluminación del CCD a tiempos distintos de los marcados por la mencionada puerta.

COMPONENTES DE UN ANALIZADOR LÁSER PORTÁTIL

El laboratorio láser de la Universidad de Málaga ha sido pionero en el desarrollo de analizadores láser portátil que ha permitido llevar a cabo un estudio in-situ de las distintas *pedras estructurales* empleadas en la Catedral de Málaga. Este estudio ha sido realizado al amparo del convenio de colaboración entre la Universidad de Málaga y el Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico. El equipo LIBS portátil consta de tres partes (figura 2):

- Una sonda manual constituida por la cabeza del láser y una fibra óptica que recoge la luz emitida por la pieza analizada.
- Una unidad principal englobada en una mochila y que comprende el ordenador, el espectrómetro y toda la electrónica.
- Y por último la fuente de alimentación y refrigeración del láser.

Destacar que el analizador portátil tiene un peso de 5 kg y unas dimensiones de 45 x 27 x 17 cm³.

La estructura de la
catedral está formada por
arenisca y caliza.
El mármol y el mortero
son los otros materiales
empleados

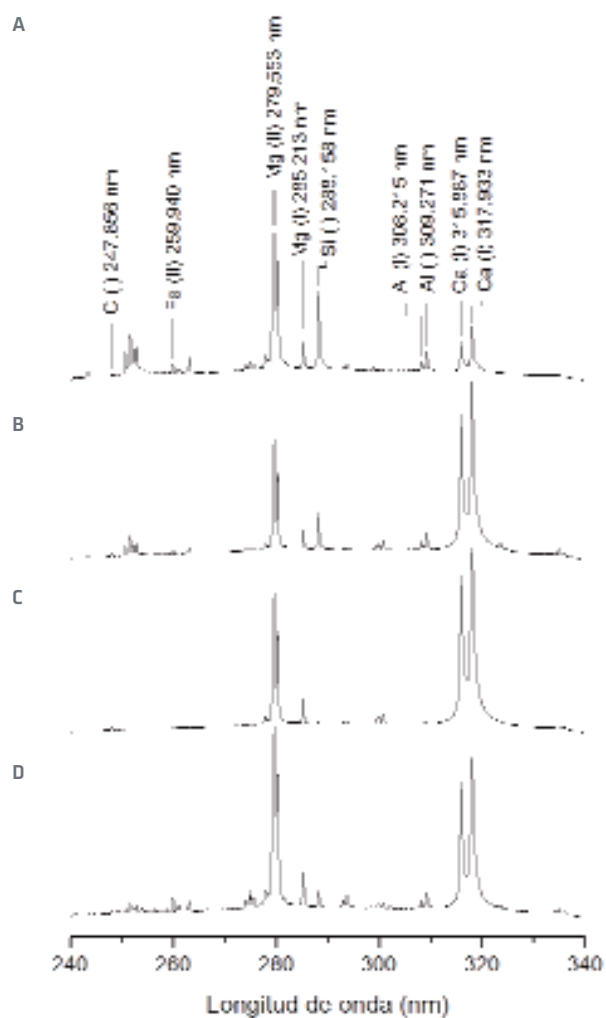
DESCRIPCIÓN HISTÓRICA DE LA CATEDRAL DE MÁLAGA

La Catedral de Málaga fue levantada en el lugar donde la mezquita de la ciudad permaneció durante los ocho siglos de dominación musulmana. La construcción de la catedral empezó en la primera mitad del siglo XVI (1528) y continuó durante todo el siglo XVII y XVIII, aunque está sin terminar porque 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. En este sentido, la fachada principal es del Barroco tardío, mientras que el diseño de la planta del edificio es de estilo gótico pero el alzado es claramente de inspiración renacentista. De esta forma, basada en su diseño, la catedral combina una construcción gótica pero influenciada por las nuevas ideas renacentistas. La estructura de la catedral está formada por arenisca y caliza de diferentes canteras de Málaga. Se han utilizado otros materiales como el mármol, usado como piedra decorativa, y el mortero, aplicado sobre la superficie de la piedra, como un tratamiento de conservación para prevenir el deterioro de la roca e igualar las heterogeneidades de la fachada.

ANÁLISIS ESPECTRAL Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

En esta clase de materiales, los aniones son primordialmente silicatos, carbonatos, óxidos, sulfatos de álcali y elementos de tierras de álcali con concentraciones trazas de otros elementos. Por esta razón, se eligió una única ventana espectral en el rango 240-340 nm en la que fue posible monitorizar simultáneamente los elementos de interés, Fe, Si, Ca, Mg, C, Al y Ti.

La primera parte de esta investigación consistió en un estudio sistemático en un equipo LIBS de laboratorio de muestras procedentes de la Catedral de Málaga incluyendo arenisca, caliza, mármol y mortero. En la figura 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: cada espectro LIBS fue adquirido tras muestrear en siete posiciones adyacentes y se promedió 50 disparos láser en cada punto. Por inspección visual de los datos son evidentes las diferencias entre los constituyentes elementales. En la figura 3A se presentan las características espectrales de los materiales típicos después de hacer promediar todas las posiciones analizadas. Como se observa, la arenisca está 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, y exhibe un intenso pico de emisión de Si (I) a 288.16 nm si se compara con la línea espectral de Ca (I) a 315.88 nm. Por otro lado, en la figura 3B se ilustra el espectro LIBS de caliza, formado principalmente por CaCO_3 y otros compuestos minoritarios como cuarzo,



Arenisca



Caliza



Mármol



Mortero

Figura 3. Espectros LIBS obtenidos en laboratorio para los distintos materiales empleados en la construcción de la Catedral de Málaga A) arenisca, B) caliza, C) mármol y D) mortero. En la presente figura se muestran las principales líneas de emisión de Al, C, Ca, Fe, Mg y Si

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

Tabla 1. 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 de la figura 2 y fueron estimados analizando 7 posiciones diferentes y promediando 50 pulsos en profundidad

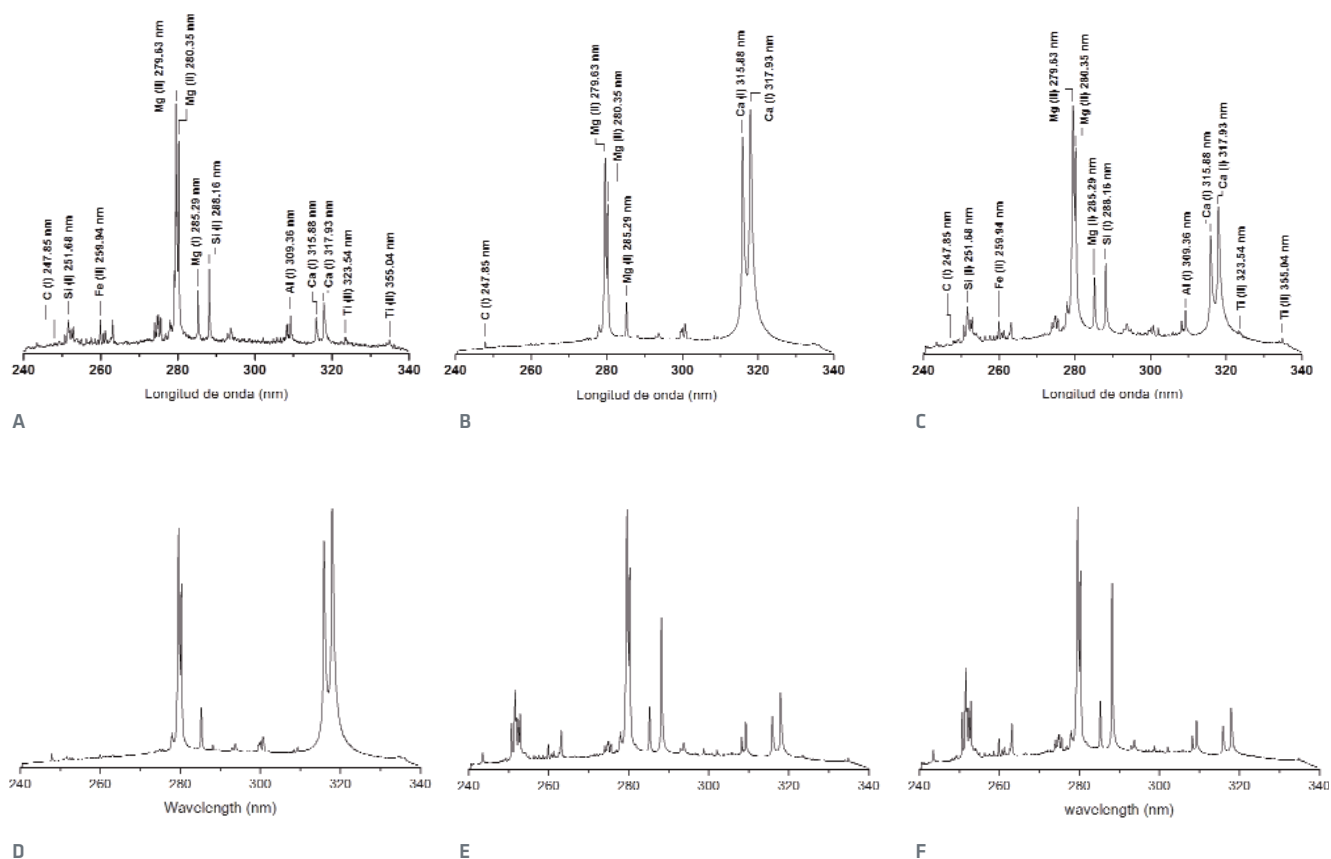
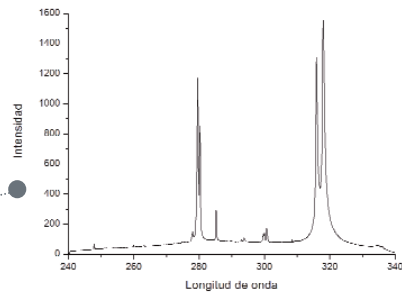
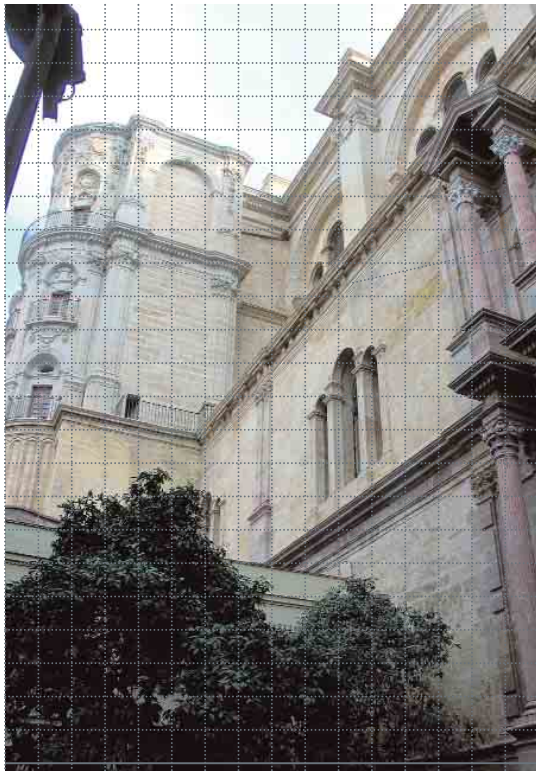


Figura 4. Espectros LIBS obtenidos en posiciones seleccionadas de la fachada Norte durante la campaña de medida en la catedral de Málaga, mostrando las principales líneas de emisión de Al, C, Ca, Fe, Mg y Si

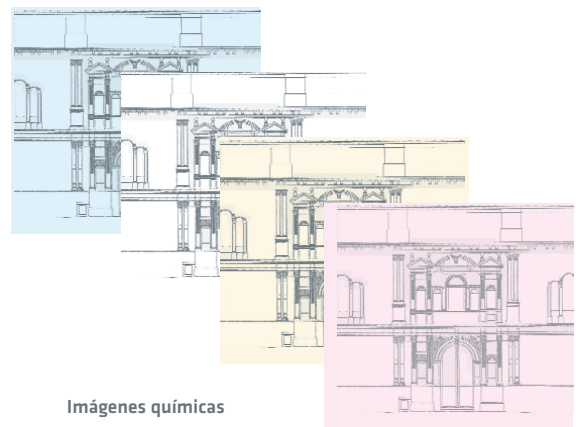
La capacidad del método LIBS para realizar análisis en campo la ha convertido en una técnica muy atractiva en el ámbito de la conservación

dolomita y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$). Este material se caracteriza por la alta intensidad de Ca a 315.88 nm y emisiones débiles de Si (I) a 288.16 nm y Mg (I) a 285.21 nm. En el caso de mármol (figura 3C), el espectro muestra fuertes líneas de emisión de C, Ca y Mg correspondiente a dolomita (Ca,Mg CO_3). Finalmente, en la figura 3D se representan las características LIBS para mortero (compuesto por CaO o CaSO_4 y otros aditivos). El espectro es similar al de la caliza, pero en el mortero la intensidad de emisión de magnesio es mayor a la de silicio.

Se realizaron 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 para apreciar con mayor claridad las diferencias existentes entre los distintos materiales. Los resultados se resumen en la tabla 1. Como se muestra, caliza y mortero exhiben un similar espectro 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 caliza y de 3.0 ± 0.3 y 0.8 ± 0.06 en mortero, respectivamente. Por otro lado, arenisca y mármol son fácilmente distinguibles de caliza y mortero. En el caso de arenis-



Información espectral



Imágenes químicas

Coordenada espacial x

Figura 5. Metodología empleada para la generación de imágenes químicas

ca, la ratio Si/Ca está comprendida entre 3.9 ± 0.6 , mientras que la ratio Ca/Mg es de 0.8 ± 0.1 . Estas ratios además podrían ser usadas 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.

ANÁLISIS DE CAMPO Y GENERACIÓN DE IMÁGENES MULTIELEMENTALES

La siguiente etapa de este trabajo de 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 instrumento LIBS portátil.

Durante el análisis de campo, se caracterizaron 6 puntos de muestreo en la fachada norte de la Catedral de Málaga. En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos y la localización de las distintas

zonas. En esta figura, el espectro A corresponde a la cornisa, constituida por arenisca. Los espectros B y D hacen referencia al capitel y el eje de la columna respectivamente, y ambos espectros pueden ser identificados como mármol. Por otro lado, el espectro C pertenece a un punto de análisis cercano a la puerta de la fachada norte y está compuesto principalmente por caliza. Finalmente, 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.

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.

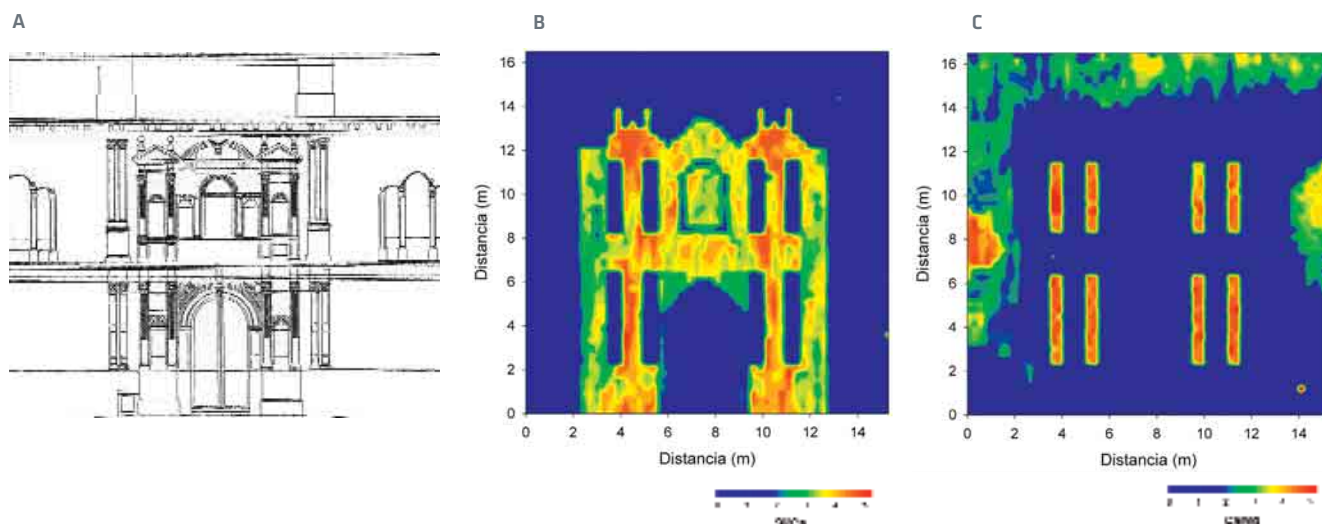


Figura 6. Imágenes químicas obtenidas en la fachada norte para B) relación de intensidad Si/Ca y C) relación de intensidad Ca/Mg. Los mapas se han generado con una resolución espacial de 30 cm

Esta técnica discrimina materiales de construcción sobre la base de las diferencias existentes entre las relaciones de intensidad

Las imágenes químicas fueron adquiridas en la fachada norte. El área total analizada fue de 250 m². En el caso de la puerta norte, una zona mucho más rica en detalles decorativos, el protocolo de medida fue escogido cuidadosamente para conseguir un mapa multielemental bien resuelto. Para este propósito, la resolución lateral fue de 30 cm. Además, para asegurar una buena exactitud en los resultados, los datos se adquirieron por muestreo de siete posiciones diferentes y promediando 50 pulsos láser en cada punto tras 50 pulsos de limpieza. La metodología empleada en la generación de las imágenes químicas consistió 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 5).

La figura 6 muestra los mapas composicionales generados en la fachada norte para los ratios Si/Ca y Ca/Mg. Por motivos comparativos también se presenta un esquema de la zona examinada, con dimensiones de 15,3 x 16,5 m². La figura 6B 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 con la ayuda del mapa químico generado para el ratio Ca/Mg (figura 6C), donde se observa claramente que la mayor señal de calcio comparado con la señal de magnesio está localizada 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 6 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 roca estructural. Para revelar los principales constituyentes usados en este tipo de monumentos

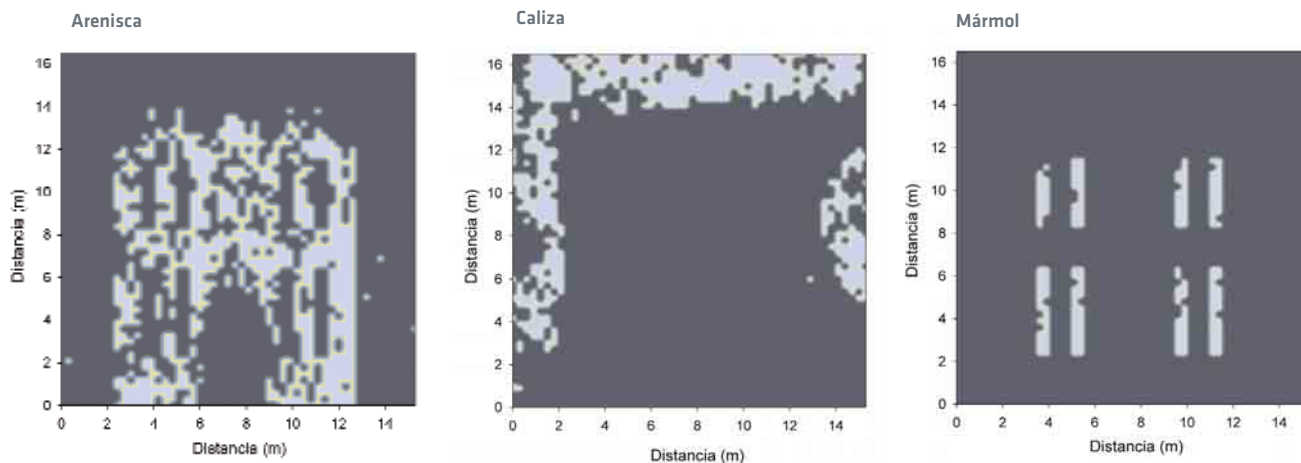


Figura 7. Imágenes binarias obtenidas por LIBS para arenisca, caliza y mármol a partir de los datos de la figura 6 tras aplicar un algoritmo matemático

históricos, se prepararon un conjunto de imágenes binarias a partir de los datos de la tabla 1. Los datos son representados en la figura 7 para arenisca, caliza y mármol, donde cada punto corresponde a una posición en la imagen original con un específico rango de valores para las ratios 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 ratios 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 cual se asignaban valores lógicos (verdadero o falso) a cada punto analizado. En estas imágenes el color blanco indica la localización de cada roca estructural 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.

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. Como se ha demostrado, la sensibilidad y versatilidad de esta técnica la hacen ideal para discriminar entre materiales de construcción sobre la base de las diferencias existentes entre 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. Este método aplicado a las diferentes zonas de la Catedral de Málaga ofrece información crucial sobre la composición química, lo que podría suministrar un conocimiento más profundo del deterioro, la conservación y el tratamiento químico de la superficie.

Bibliografía

- ANGLOS, D. (2001) Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology. *Applied Spectroscopy*, v. 55, nº 6, 2001, pp. 186A-205A(20)
- GÓMEZ-HERAS, M.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M.; REBOLLAR, E.; OUJDA, M.; CASTILLEJO, M.; FORT, R. (2003) Laser removal of water repellent treatments on limestone. *Applied Surface Science*, v. 219, iss. 3-4, pp. 290-299
- FORTES, F.J.; CORTÉS, M.; SIMÓN, M.D.; CABALÍN, L.M.; LASERNA, J.J. (2005) Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 554, 2005, pp. 136-143
- FORTES, F.J.; CUÑAT, J.; CABALÍN, L.M.; LASERNA, J.J. (2006) In-situ analytical assessment and chemical imaging of historical buildings using a man portable laser system. *Applied Spectroscopy*, 61(5), 2007, pp. 558-564
- LAZIC, V.; COLAO, F.; FANTONI, R.; PALUCCI, A.; SPIZZICHINO, V.; BORGIA, I.; BRUNETTI, B.G.; SGAMELLOTTI, A. (2003) Characterisation of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser induced fluorescence and breakdown spectroscopy. *Journal of Cultural Heritage*, nº 4, 2003, pp. 303-308
- MELESSANAKI, K.; PAPADAKIS, V.; BALAS, C.; ANGLOS, D. (2001) Laser induced breakdown spectroscopy and hyper-spectral imaging analysis of pigments on an illuminated manuscript. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 56, nº 12, 2001, pp. 2337-2346(10)
- RUSAK, D.A.; CASTLE, B.C.; SMITH, B.W.; WINEFORDNER, J.D. (1997) Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 27, 1997, pp. 257-290