

LIBS en patrimonio cultural: reconocimiento e identificación de objetos en yacimientos arqueológicos sumergidos

Francisco Javier Fortes 01| Marina López-Claros 01| Salvador Guirado 01| Javier Laserna 01|

En este trabajo se discutirán las capacidades de la técnica LIBS para el reconocimiento e identificación in situ de materiales sumergidos en yacimientos arqueológicos reales. Para este propósito, se ha diseñado un instrumento remoto basado en fibra óptica que permite el reconocimiento e identificación de objetos en este tipo de escenarios. El prototipo desarrollado por la Universidad de Málaga es capaz de trabajar en dos configuraciones, pulso-simple convencional (SP-LIBS) y excitación multi-pulso (MP-LIBS). El uso de una configuración de multi-pulso permitió aumentar la cantidad de radiación láser (hasta 95 mJ) que puede ser transmitida a través de un cable de fibra óptica. Como consecuencia, se produce una mejora de las prestaciones del equipo, sobre todo en términos de rango de análisis (hasta una profundidad de 50 metros) y variedad de muestras que pueden ser analizadas (por ejemplo, rocas, cerámica, mármol y hormigón). Previamente, se han realizado estudios de parametrización en laboratorio (presión del gas, condiciones focales, ángulo de incidencia...) para alcanzar las mejores condiciones durante las medidas de campo. La dependencia de la señal LIBS con la profundidad de muestreo se estudió en un escenario real. Por otro lado, se caracterizaron e identificaron los objetos arqueológicos encontrados en el pecio del *Bucentaure* (Cádiz) y el pecio de San Pedro de Alcántara (Málaga). Los resultados obtenidos durante estas campañas de medida confirmaron la adaptabilidad de la técnica al ambiente marino y su potencial para analizar objetos arqueológicos en un yacimiento subacuático.

Palabras clave

Análisis subacuático | Arqueología | Espectroscopía de plasmas inducidos por láser | Intervención en el PH | LIBS | Patrimonio arqueológico subacuático | Patrimonio cultural | Patrimonio histórico |

LIBS in cultural heritage: recognition and identification of objects in an underwater archaeological shipwreck

Francisco Javier Fortes 01| Marina López-Claros 01| Salvador Guirado 01| Javier Laserna 01|

In this work, the capabilities of LIBS technique for the in-situ recognition and identification of materials in real submerged archaeological sites are discussed. A fiber-optics-based remote instrument was designed for the recognition and identification of archeological assets in underwater archaeological shipwrecks. The LIBS prototype featured both single-pulse (SP-LIBS) and multi-pulse excitation (MP-LIBS). The use of multi-pulse excitation allowed an increased laser beam energy (up to 95 mJ) transmitted through the optical fiber. This excitation mode results in an improved performance of the equipment in terms of extended range of analysis (to a depth of 50 m) and a broader variety of samples to be analyzed (i.e., rocks, marble, ceramics and concrete). Parametric studies in the laboratory such as gas flow pressure, beam focal conditions and angle of incidence, among others, were performed to optimize the best conditions for field analysis. The dependence of LIBS signal with the analysis depth was also studied in a real environment (Bahía de Málaga). Ancient artifacts found in the wreck of *Bucentaure* (Cádiz, Spain) and the wreck of San Pedro de Alcántara (Málaga, Spain) have been characterized and identified. Results obtained in these field trials confirmed the capability of remote LIBS for in-situ analysis of underwater archeological samples.

Keywords

Underwater analysis | Archaeology | Laser-induced breakdown spectroscopy | Intervention | LIBS | Underwater archeological heritage | Cultural heritage | Historical heritage |

URL de la contribución <<http://www.iaph.es/phinvestigacion/index.php/phinvestigacion/article/view/117>>

01| Departamento de Química Analítica, Universidad de Málaga

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la caracterización del patrimonio cultural sumergido se ha convertido en una de las áreas de mayor interés en arqueología (BOWEN, 2009). El motivo principal es la cantidad de información histórica que contienen los restos arqueológicos que permanecen hundidos, no sólo en las profundidades de mares y océanos donde se encuentra la mayoría de estos yacimientos, sino también en otras localizaciones como ríos, lagos o pantanos (BONIFACIO, 2008; LEÓN AMORES, 2009). En concreto, el mar Mediterráneo contiene gran cantidad de restos arqueológicos como consecuencia de las tormentas, accidentes y batallas navales de las que ha sido testigo desde la antigüedad. En particular, la costa andaluza puede considerarse como un enclave privilegiado donde encontrar multitud de yacimientos de interés arqueológico. Debido a su ubicación geográfica, el Mediterráneo se ha utilizado a lo largo de la historia como zona de paso de infinidad de rutas comerciales y militares. De ahí el gran interés que despierta la arqueología subacuática.

Cada yacimiento arqueológico es una valiosa fuente de información histórica. Es necesario señalar que la realidad de un yacimiento subacuático suele alejarse bastante de la imagen idílica que, en primera instancia, puede tenerse de un barco hundido. Lo habitual es que ni siquiera se pueda distinguir entre los restos del yacimiento y el propio entorno, pues estos acaban por integrarse en el paisaje debido a la acción del tiempo y a la deposición continua de sedimentos. El descubrimiento de piezas como por ejemplo ánforas y cañones, en su contexto arqueológico, podría dar indicios de la edad y la nacionalidad del pecio. Es imprescindible estudiar, proteger y conservar los bienes sumergidos debido a las continuas agresiones a las que se ven sometidos. Las técnicas analíticas clásicas suelen requerir el traslado de la pieza hasta el laboratorio para estudiar su composición. Sin embargo, esto no siempre es posible. Unas veces no se puede extraer el objeto de su yacimiento por cuestiones logísticas, por ejemplo debido a su tamaño. En otras ocasiones, la causa puede tener su origen en la legislación, o bien estar contraindicada para la integridad del objeto. Los materiales presentes en el propio yacimiento se encuentran en equilibrio químico con su entorno, lo que evita su deterioro. Tras su extracción, las piezas fuera del agua comienzan a oxidarse debido al oxígeno del aire y a los electrolitos que puede llevar ocluidos en su interior. Impedir este proceso es complejo, caro y puede llevar varios meses. Por ello, el análisis in situ de los objetos suele ser la única alternativa en muchos casos. Además, y no menos importante, es necesario tener en cuenta que la propia disposición del objeto en el contexto del yacimiento puede proporcionarnos información sobre el mismo. Información que se perderá si es extraído de su entorno. Por ello, la Organización de las Naciones

Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO), en la Convención para la protección del patrimonio cultural sumergido, considera la conservación in situ del patrimonio cultural como “la opción prioritaria antes de autorizar o emprender actividades dirigidas a ese patrimonio” (CONVENTION, 2001).

A pesar de esta demanda, no existen muchas técnicas analíticas disponibles para llevar a cabo el análisis químico in situ de objetos arqueológicos sumergidos. En realidad, sólo aquellas basadas en la tecnología láser son capaces de afrontar este reto. Una de estas técnicas ha sido la espectroscopía Raman, que ha sido empleada para determinar la composición química de los minerales presentes en el lecho marino (WHITE; DUNK; PELTZER et ál., 2006). La fluorescencia inducida por láser (LIF) también se ha empleado en el desarrollo de instrumentación portátil para la realización de medidas subacuáticas (FANTONI; BARBINI; COLAO et ál., 2006). Sin embargo, aunque las tecnologías Raman y LIF pueden aplicarse en este campo, no proporcionan información atómica.

Hoy en día la espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIBS) proporciona una nueva solución a este problema (FORTES; LASERNA, 2010; FORTES; MOROS; LUCENA et ál., 2013). El desarrollo de la tecnología ha contribuido a que esta técnica se haya convertido en una herramienta de creciente aplicación en los últimos años para el estudio y conservación del patrimonio histórico (FORTES; CORTÉS; SIMÓN et ál., 2005; GIAKOUMAKI; MELESSANAKI; ANGLOS, 2007; FORTES; CUÑAT; CABALÍN et ál., 2007). La técnica LIBS combina prácticamente todos los requisitos deseables para este tipo de aplicaciones, incluyendo información atómica multi-elemental, rango ilimitado de materiales susceptibles de ser analizados y resultados en tiempo real sin necesidad de preparar la muestra previamente. Por otro lado, tanto los fundamentos básicos de las medidas LIBS bajo agua como los principios de medida, la instrumentación y las metodologías más adecuadas se han descrito en la literatura (LAZIC; LASERNA; JOVICEVIC, 2013a; LAZIC; LASERNA; JOVICEVIC, 2013b). El análisis de líquidos por LIBS fue evaluado por primera vez en 1984 (CREMERS; RADZIEMSKI; LOREE, 1984). Los procesos derivados de la interacción láser-líquido originan la emisión de un plasma muy débil que, aun siendo útil para propósitos analíticos, presenta dificultades asociadas a la inestabilidad de la emisión (CHARFI; HARITH, 2002). La capacidad analítica de la técnica para el análisis de materiales sumergidos mejora sustancialmente con sistemas LIBS de doble pulso (DE GIACOMO; DELL'AGLIO; COLAO et ál., 2004; DE GIACOMO; DELL'AGLIO; DE PASCALE et ál., 2007). Con esta metodología, la eficiencia de emisión mejora sustancialmente y la señal se estabiliza hasta alcanzar una precisión del orden del 10-15%. Esta configuración se ha aplicado para el análisis semi-cuan-

titativo de muestras sólidas y sedimentos marinos. Recientemente, se ha demostrado la capacidad de LIBS para el análisis subacuático de aleaciones metálicas (hierro, bronce y aleaciones preciosas) y muestras no metálicas (roca y madera) (LAZIC; COLAO; FANTONI et ál., 2005). Así, el análisis de materiales metálicos es de vital importancia puesto que permite identificar los constituyentes metálicos principales de aleaciones de hierro, cobre, oro y plata y detectar elementos traza y minoritarios de interés para el esclarecimiento de la procedencia de las muestras y para la determinación del proceso de fabricación.

Sin embargo, todos los estudios descritos hasta la fecha en materiales bajo agua han sido efectuados en laboratorio. En este trabajo de investigación se pretende describir las actividades realizadas en el marco del Proyecto AQUALAS, que nace de la necesidad de resolver un problema bien definido: caracterizar químicamente los materiales presentes en un yacimiento arqueológico subacuático sin extraerlos de su ubicación original. Se plantean los siguientes objetivos:

- > Ampliar el rango de aplicación de la técnica LIBS para la inspección, identificación y diagnóstico de bienes localizados en yacimientos arqueológicos subacuáticos.
- > Desarrollar un sistema portátil de análisis de materiales sumergidos adaptado al ambiente marino.
- > Estudiar las condiciones necesarias para la identificación y conservación del patrimonio cultural sumergido.

En 2012, el laboratorio láser de la Universidad de Málaga publicó el primer análisis LIBS subacuático de muestras sólidas (GUIRADO; FORTES; LAZIC et ál., 2012). El sistema consistió de una unidad principal (donde se produce el acoplamiento láser-fibra) y una sonda sumergible, conectadas mediante un umbilical de 40 metros de longitud. El prototipo fue controlado desde la cubierta de un barco mientras un buzo profesional manipulaba la sonda LIBS sumergible. El ensayo se realizó en el mar Mediterráneo, a una profundidad máxima de 30 metros. El sistema introduce un flujo de gas coaxial que desaloja el agua de la superficie de la muestra y genera una interfase sólido-gas que facilita el análisis LIBS bajo agua. A pesar de que los resultados fueron muy satisfactorios, los análisis estaban restringidos prácticamente a muestras metálicas. Posteriormente, los mismos autores plantearon la posibilidad de utilizar una configuración de multi-pulso, es decir una secuencia de sucesivos pulsos láser (GUIRADO; FORTES; CABALÍN et ál., 2014). Con esta configuración, las prestaciones del equipo se vieron mejoradas en términos de a) energía láser transmitida a través de la fibra óptica, b) rango de análisis y c) variedad de

muestras que pueden ser analizadas (por ejemplo, mármol, cerámica, hormigón...). Estas mejoras introducidas en el prototipo han posibilitado la intervención en yacimientos arqueológicos subacuáticos como el pecio del *Bucentaure* (GUIRADO; FORTES; LASERNA, 2015) y el pecio de San Pedro de Alcántara (julio, 2015). A lo largo de este artículo se discutirán las capacidades de la técnica para el reconocimiento e identificación in situ de materiales sumergidos en yacimientos arqueológicos reales.

MATERIALES Y MÉTODO

Instrumentación

En esta sección se presenta un novedoso instrumento que ha sido especialmente diseñado para el análisis químico remoto de materiales sumergidos. Este sistema puede ser configurado tanto en pulso simple convencional (SP-LIBS) como en multi-pulso (MP-LIBS). La configuración MP-LIBS permite introducir una mayor radiación láser a través de la fibra óptica. Así, la máxima energía de entrada a la fibra fue 95 mJ/pulso que junto con una transmisión del 74% permitió alcanzar una energía de salida de 70 mJ/pulso. Esto mejoró el rendimiento del instrumento en términos de energía transmitida a través de la fibra, rango de análisis (hasta 50 m de profundidad) y variedad de muestras susceptibles de ser analizadas (mármoles, cerámica, hormigón, rocas...).

El prototipo consta de dos partes muy bien definidas: una sonda de muestreo y un módulo principal, interconectadas por medio de un umbilical de 50 metros de longitud. En la imagen 1 se muestra una visión general del equipo. La unidad principal contiene el módulo óptico, donde se realiza el acoplamiento láser-fibra, el módulo de adquisición de datos y la fuente de alimentación del láser. El peso total del equipo ronda los 150 kg y tiene unas dimensiones de 81x86x126 cm.

El módulo óptico consiste en una estructura de metacrilato especialmente adaptada para prevenir la deposición de aerosoles marinos sobre los componentes ópticos del sistema. Este módulo también contiene la fuente de excitación láser así como todos los componentes ópticos para realizar tanto el acoplamiento láser-fibra como la detección del plasma procedente de la superficie de la muestra. El haz láser es transmitido a través de 55 metros de fibra óptica protegidos en el interior de un umbilical que conecta la sonda de análisis con el módulo óptico. En el extremo final de la fibra óptica, el haz láser es enfocado sobre la superficie del material mediante un sistema óptico incorporado en el interior de la sonda LIBS de análisis. El umbilical también suministra un flujo constante de gas al interior de la sonda, eliminando



Imagen 01 |

Vista general del equipo AQUALAS. Foto: todas las imágenes que ilustran el artículo, si no se indica lo contrario, son de UMA LASERLAB

el agua de la superficie del material y creando una interfase gas-sólido que facilita el análisis LIBS bajo agua.

Una vez generado el plasma sobre la superficie del material, la luz se transmite a través de la misma fibra óptica para regresar al módulo óptico, donde es guiada hacia el módulo de adquisición de datos a través de un sistema óptico de colección. El módulo de adquisición de datos, instalado en la unidad principal, consta de un espectrómetro, un convertidor de video y un ordenador. Un generador de retrasos y pulsos controla externamente el sistema. Por su parte, el espectrómetro Czerny-Turner tiene una red de difracción de 1200 líneas/mm. Con esta configuración se obtiene una resolución espectral de 0.1-0.2 nm/pixel en el rango espectral de 300-550 nm. Las condiciones temporales de adquisición se optimizaron para obtener la mejor relación señal-ruido en la señal LIBS.

El equipo también dispone de un módulo auxiliar para su total autonomía en los trabajos de campo. Este módulo contiene un compresor de aire, un estabilizador de corriente y un generador externo de corriente que dota al equipo de siete horas de autonomía de trabajo.

Materiales

Con el objetivo de evaluar las capacidades de la técnica y poner a punto el equipo LIBS remoto se analizaron una serie de muestras en el laboratorio. Este conjunto de piezas incluía tanto material cerámico como aleaciones metálicas, y presentaban, en su mayoría, un alto grado de corrosión y rugosidad superficial. Estas muestras se resumen en la tabla 1. Para que las medidas de laboratorio se asemejasen lo máximo posible a las condiciones que se tendrían durante un análisis en un ambiente marino real, los experimentos se realizaron en el interior de un tanque de 100 litros con agua tomada directamente del mar Mediterráneo.

En una segunda etapa, para demostrar el potencial de la técnica, se diseñaron campañas de medida en escenarios reales de interés en la investigación del patrimonio arqueológico subacuático andaluz. Así, se analizaron los restos del *Bucentaure* (Cádiz) y del pecio de San Pedro de Alcántara (Málaga) a 17 y 10 metros de profundidad, respectivamente.

En la tabla 2 se describen las muestras analizadas durante las campañas de medida llevadas a cabo en estos dos yacimientos arqueológicos. Durante la prospección arqueológica del pecio de San Pedro de Alcántara también se analizó la composición química de muestras de forros procedentes de diferentes pecios. Una descripción de estas muestras se resume en la tabla 3.

Muestra	Material	Descripción de la muestra
#1	Cerámico	Cerámica arqueológica con concreción calcárea
#2	Cerámico	Cerámica arqueológica con concreción de tipo ferrosa
#3	Hierro	Pieza arqueológica de hierro
#4	Bronce	Lámina de bronce
#5	Bronce	Bronce arqueológico
#6	Bronce	Bronce plomado
#7	Bronce	Muestra certificada de bronce (79% Cu, 8% Pb, 7% Sn, 6% Zn)

Muestra	Pecio	Material	Descripción de la muestra
#8	<i>Bucentaure</i>	Hierro	Pieza de hierro con concreción calcárea
#9	<i>Bucentaure</i>	Hierro	Caja metálica para guardar objetos de joyería
#10	<i>Bucentaure</i>	Hierro	Cañón de hierro con alto grado de concreción
#11	<i>Bucentaure</i>	Cobre	Objeto de cobre con concreción calcárea
#12	<i>Bucentaure</i>	Plomo	Pieza de plomo
#13	San Pedro Alcántara	Cerámico	Cerámica decorada
#14	San Pedro Alcántara	Cerámico	Fragmento de cerámica de forma indeterminada
#15	San Pedro Alcántara	Cerámico	Fragmento de un posible botijo
#16	San Pedro Alcántara	Hierro	Bala de cañón
#17	San Pedro Alcántara	Hierro	Cañón de hierro
#18	San Pedro Alcántara	Hierro	Cañón de hierro
#19	San Pedro Alcántara	Hierro	Pieza de hierro de forma indeterminada
#20	San Pedro Alcántara	Bronce	Fragmento de una hebilla
#21	San Pedro Alcántara	Cobre	Botón de cobre
#22	San Pedro Alcántara	Cobre	Fragmento de cobre de forma indeterminada

Muestra	Pecio	Procedencia	Descripción de la muestra
#23	<i>Bucentaure</i>	Francia	Forro de cobre
#24	<i>Bucentaure</i>	Francia	Forro de cobre
#25	<i>Bajo S. Sebastián</i>	España	Forro de cobre
#26	<i>Bajo S. Sebastián</i>	España	Forro de cobre
#27	Delta II	Italia	Forro de plomo
#28	Delta II	Italia	Forro de plomo

Tabla 01 |

Muestras analizadas en laboratorio y durante los ensayos realizados en el mar Mediterráneo (Málaga) en 2010

Tabla 02 |

Muestras analizadas durante los ensayos realizados en el pecio de *Bucentaure* (Cádiz) y el pecio de San Pedro de Alcántara (Málaga)

Tabla 03 |

Muestras de forros analizadas durante los ensayos realizados en el pecio de San Pedro de Alcántara (Málaga)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización de parámetros experimentales en el análisis LIBS remoto bajo agua

A) Efecto de los parámetros operacionales de la sonda sobre la señal LIBS

Con el objetivo de obtener los mejores resultados proporcionados por el equipo, se optimizaron en el laboratorio aquellos parámetros que pueden afectar a la calidad de la señal LIBS como, por ejemplo, la distancia lente-muestra y el ángulo de incidencia de la radiación láser. Los estudios de parametrización se realizaron utilizando una muestra certificada de bronce en el interior de un tanque de agua.

La sonda sumergible consta de una apertura de 2 mm de diámetro, cuya posición debe ser ajustada para alcanzar las condiciones óptimas de enfoque. La sonda deberá estar en contacto directo con la superficie de la muestra. En este primer ensayo se utilizó He a 2 bares de presión como gas protector. Para asegurar la exactitud y precisión de las medidas, se empleó siempre el mismo protocolo de muestreo. Cada punto de análisis es el resultado de promediar 5 medidas, cada una de ellas interrogada con 25 pulsos láser. El valor de la medida se obtiene promediando los 15 últimos pulsos de la serie tras considerar los 10 primeros pulsos de limpieza. En la imagen 2 se muestra la intensidad de la señal de Cu (I) 521.96 nm como función de la distancia de trabajo. Una distancia igual a 0 mm implica que la muestra se encuentra situada en el punto focal de la lente. Se puede observar cómo la intensidad neta de cobre alcanza su valor máximo cuando el haz es enfocado 0.5 mm sobre la superficie de la muestra (+0.5 mm). Se observa un comportamiento similar cuando el punto focal se sitúa 0.5 mm bajo la superficie de la muestra (-0.5 mm). En ambos casos, la señal LIBS disminuye rápidamente al aumentar la distancia, ya que baja la dosis de energía depositada sobre la superficie de la muestra en términos de fluencia (J/cm^2). Es decir, la misma energía por pulso se aplica sobre un área superficial cada vez mayor a medida que el haz se desenfoca. El rango de operación es estrecho como consecuencia de la corta distancia focal (35 mm) requerida para enfocar el láser procedente del extremo de salida de la fibra óptica. A la vista de estos resultados, la distancia de trabajo se fijó a 0.5 mm sobre la superficie de la muestra.

La influencia del ángulo de incidencia del láser respecto a la superficie de la muestra fue un parámetro que había que considerar teniendo en cuenta las extremas condiciones a las que se ve sometido el buzo debido a las corrientes marinas. En la imagen 3 se presenta la influencia del ángulo de incidencia de la radiación láser sobre la señal LIBS

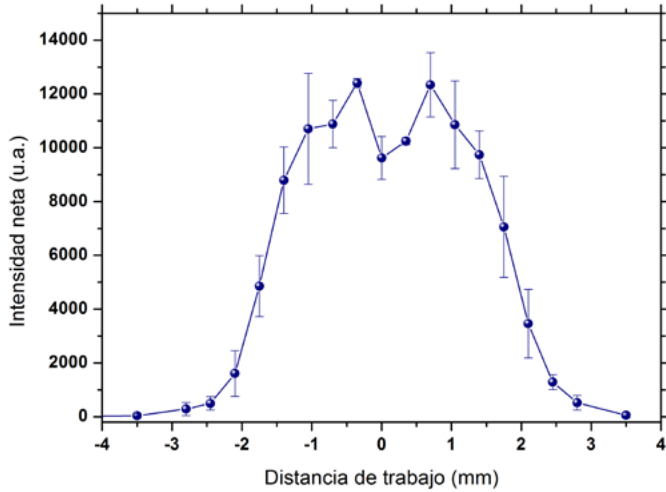


Imagen 02 |

Intensidad de Cu (I) 521.96 nm en función de la distancia de trabajo

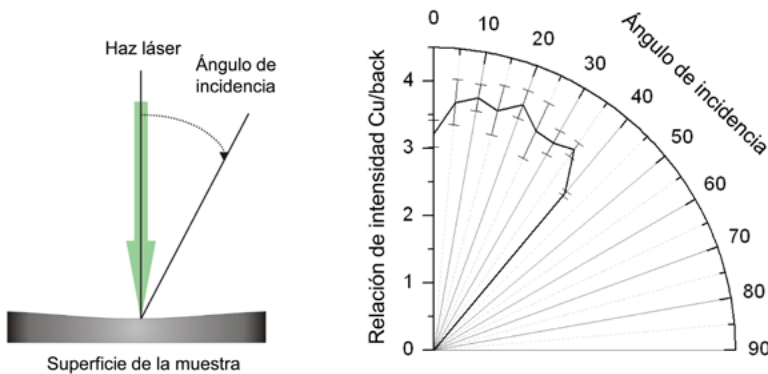


Imagen 03 |

Relación de intensidad $Cu_{background}$ en función del ángulo de incidencia entre la radiación láser y la superficie de la muestra

de una muestra de bronce. Como se observa, la máxima señal se alcanza cuando la sonda se sitúa prácticamente normal a la superficie (0-10°). Cuando la intensidad del cobre se normaliza al *background* del espectro, la respuesta LIBS se mantiene prácticamente constante en un rango entre 0° y 40°. Sin embargo, no se observa ninguna señal más allá de este ángulo debido a la dificultad de coleccionar la luz del plasma bajo esas condiciones geométricas.

B) Gases de protección

El empleo de un gas de protección o gas de purga es clave para evitar la entrada de agua en el interior de la sonda de análisis. La gran atenuación que produce el agua sobre la radiación de 1064 nm evitaría la deposición de una dosis suficiente de energía sobre la posición de análisis. Al mismo tiempo, impide la deposición de partículas procedentes de la muestra sobre la lente de enfoque. El flujo de gas procedente del módulo auxiliar viaja a través del umbilical y es expulsado

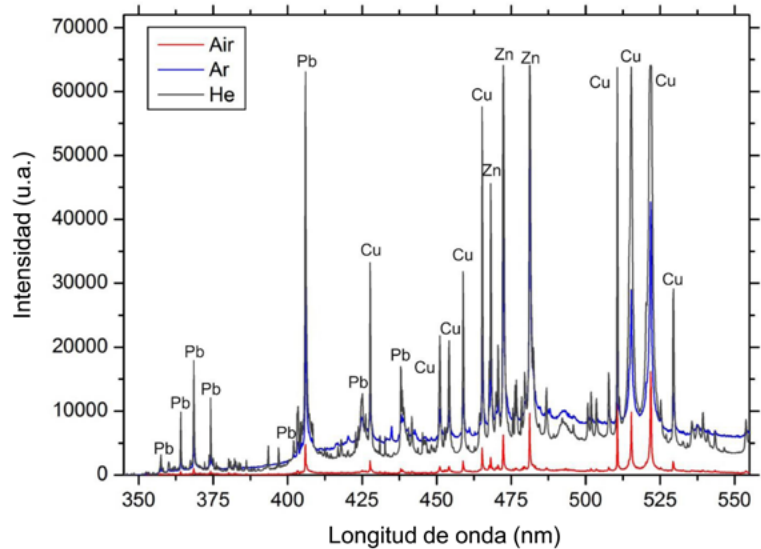


Imagen 04 |

Espectros LIBS de una muestra de bronce adquiridos en atmósfera de aire, helio y argón. Las principales líneas de emisión están etiquetadas en el espectro

al exterior a través de un orificio situado en la punta de la sonda. Este flujo de gas desplaza el agua de la superficie de la muestra y crea una interfase sólido-gas, facilitando así el análisis LIBS bajo agua. De este modo, en comparación con una interfase sólido-líquido, se mejora la eficiencia de ablación puesto que se evita la pérdida de energía que ocasionaría el calentamiento del líquido.

Además, se produce una mayor emisión del plasma como consecuencia del aumento tanto de la temperatura como de la densidad electrónica del mismo. Esto es debido a las colisiones que se producen con el gas circundante por parte del material ablacionado, de los electrones y de las distintas especies (excitadas o no) presentes en la pluma. Se evaluaron distintos gases (Ar, He y aire) durante el análisis de una muestra certificada de bronce. Los resultados se muestran en la imagen 4. Como puede observarse, el He proporcionaba la señal más intensa. Sin embargo, no se observó información adicional sobre la composición de la muestra en comparación con los resultados obtenidos usando aire. Por tanto, puesto que el aire se obtiene fácilmente empleando el compresor portátil y a un coste mucho menor, es lógico emplear este gas para el análisis rutinario. El uso de helio o argón puede ser útil en alguna aplicación concreta donde sea necesario aumentar la sensibilidad de la señal, por ejemplo para el análisis cuantitativo de elementos minoritarios o durante el análisis de material cerámico.

A fin de evitar la entrada de aire en el interior de la sonda de análisis, la diferencia de presiones (ΔP) entre el interior y el exterior de la misma debe ser superior a 1 bar. En la imagen 5 se muestra la influencia de ΔP sobre la señal LIBS de Cu (521.96 nm), Pb (405.89 nm) y el

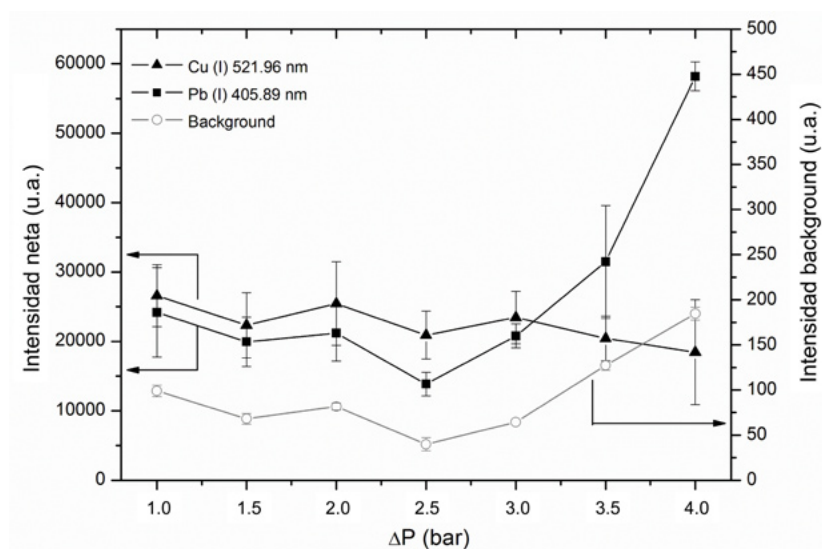


Imagen 05 |

Influencia del diferencial de presiones (ΔP) entre el interior y exterior de la sonda en la señal LIBS de Cu (521.96 nm), Pb (405.89 nm) y la intensidad del *background*

background. La intensidad de la señal es prácticamente constante cuando ΔP se sitúa entre 1 y 3 bares. A valores mayores de ΔP se observó un incremento tanto en la señal LIBS como en el *background*. Este hecho es especialmente interesante cuando se trabaja a grandes profundidades en el fondo del mar. Por otro lado, la precisión de los resultados fue bastante satisfactoria, obteniéndose unos valores para la desviación estándar relativa (RSD) entre 8-15 %.

Caracterización química bajo agua de objetos cerámicos

El efecto del agua de mar en materiales sumergidos produce típicamente la deposición de material sedimentario sobre la superficie de la muestra. En el caso de los metales este efecto es más severo, produciendo incluso la oxidación del objeto. En arqueología submarina, los objetos deben ser inspeccionados in situ, especialmente aquellos materiales que presentan un elevado grado de oxidación superficial. Los materiales cerámicos (por ejemplo, ánforas) descubiertos en yacimientos arqueológicos suelen aparecer cubiertos por varios tipos de depósitos: calcáreos y ferrosos. Con el objetivo de demostrar la capacidad del nuevo equipo para la caracterización química bajo agua de objetos cerámicos, se analizaron en el laboratorio varias muestras que presentaban estos dos tipos de depósitos. Para simular condiciones reales, las muestras se sumergieron en un tanque de agua. En la imagen 6 se muestran los espectros LIBS obtenidos en cada caso. Los depósitos calcáreos suelen aparecer como una capa blanca heterogénea de unos pocos milímetros de espesor. Su huella espectral corresponde a Ca, Mg y trazas de Sr. Hay que mencionar que tanto Mg y Sr suelen sustituir al Ca en las estructuras de carbonato cálcico. Las líneas de emisión de Fe y Sr detectadas alrededor de 405

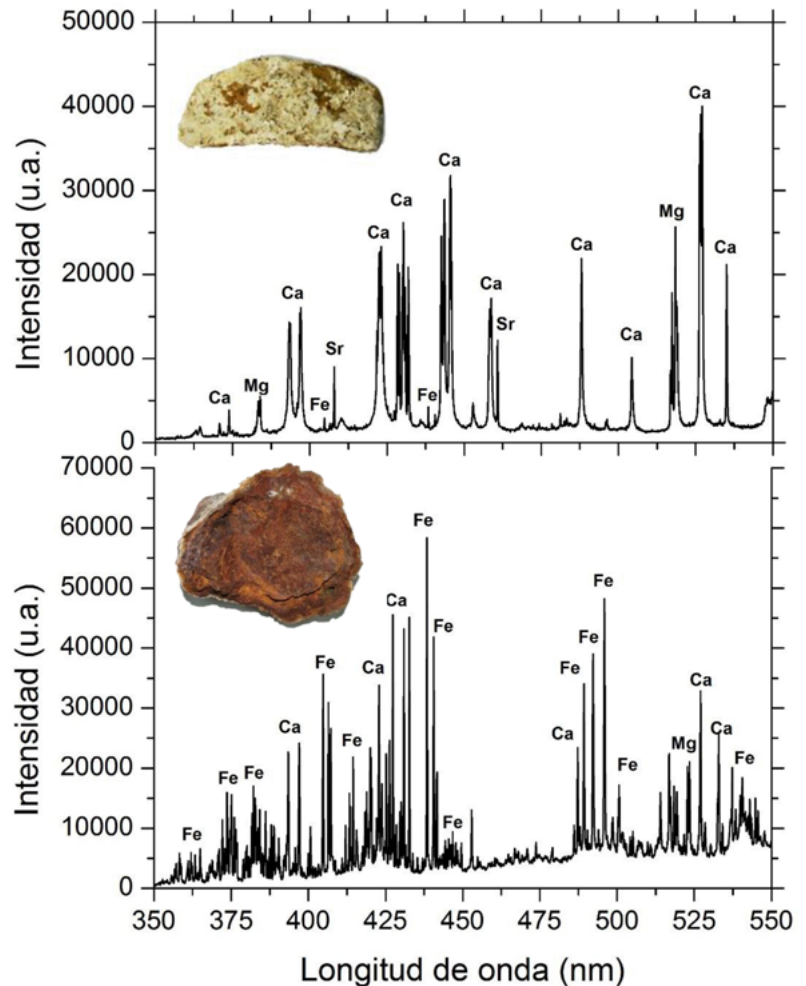


Imagen 06 |

Espectros LIBS de A) depósito calcáreo y B) depósito ferroso en una muestra cerámica. Las principales líneas de emisión están etiquetadas en el espectro

nm podrían ser utilizadas para la detección de bajas concentraciones de estos elementos puesto que se encuentran en una región espectral libre de interferencias de otros elementos. Por otro lado, la concreción de hierro presenta además otros elementos minoritarios como Ca y Mg, atribuidos a la deposición de material sedimentario sobre la superficie oxidada del material. Además, debido a la heterogeneidad y porosidad de estos materiales, se observó un aumento en la fluctuación pulso a pulso de la señal medida.

En el caso de las cerámicas, la porosidad intrínseca que presenta este tipo de material favorece la oclusión de agua en su estructura. Como se ha descrito anteriormente, el umbilical canaliza el suministro de gas en la sonda para retirar el agua de la superficie del material y crear una interfase gas-muestra que mejora la eficiencia de ablación. En la imagen 7, se presenta la influencia de la presión de aire sobre la señal LIBS de la muestra cerámica. ΔP es el diferencial de presiones entre el interior y el exterior de la sonda. Este diferencial de presiones no debe

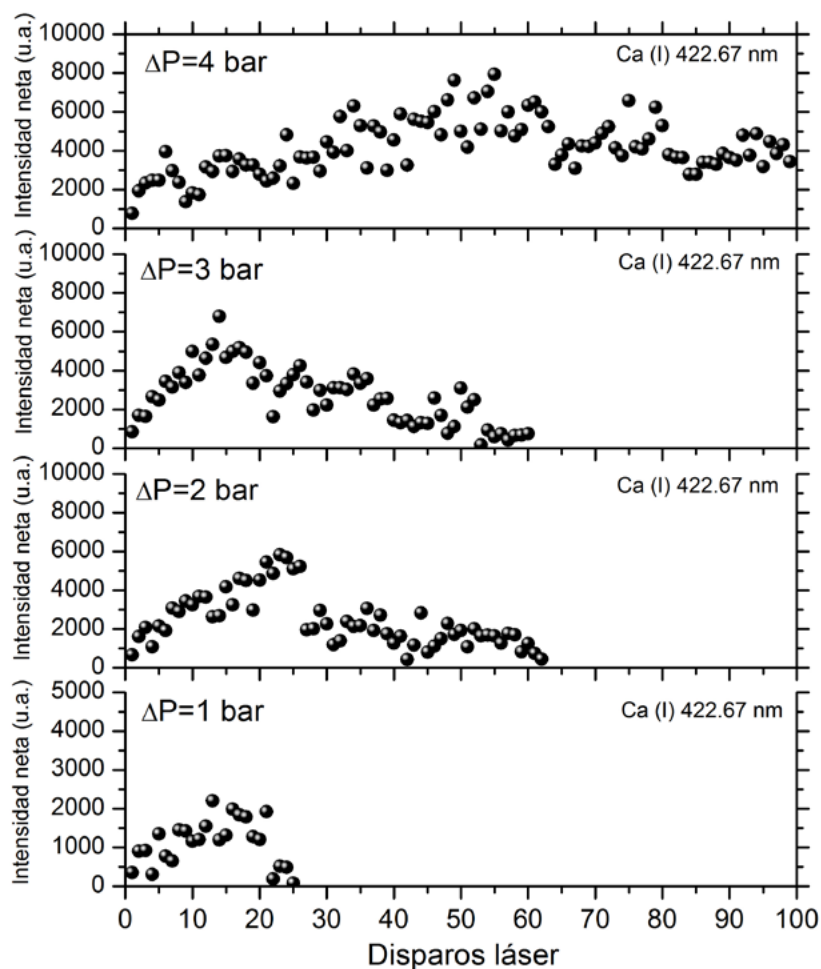


Imagen 07 |

Influencia de la presión de aire en la intensidad de la señal de Ca (I) 422.67 nm. ΔP es el diferencial de presiones entre el interior y exterior de la sonda de análisis

ser nunca inferior a 1 para evitar la entrada de agua en la sonda. Como se observa en la gráfica, mientras que a 1 bar la señal de Ca desaparece después de 25 pulsos láser, al aumentar ΔP hasta 2 y 3 bares, la intensidad de la línea de emisión desaparece después de casi 60 pulsos. Sin embargo, en el caso de $\Delta P = 4$ bar, la señal se mantiene durante mucho más tiempo. Esto se debe a que, a mayores valores de ΔP , las moléculas de agua son evacuadas más eficientemente, facilitando el análisis y, consecuentemente, el aumento de la señal LIBS. Con el objetivo de mejorar la caracterización química de materiales cerámicos durante una campaña de medida en un entorno real, el diferencial de presiones debe fijarse a su máximo valor, es decir 5 bares.

Reconocimiento e identificación de materiales en yacimientos arqueológicos sumergidos

El prototipo, instalado a bordo de una embarcación, fue controlado por el equipo científico mientras un buzo profesional operaba con la

Imagen 08 |

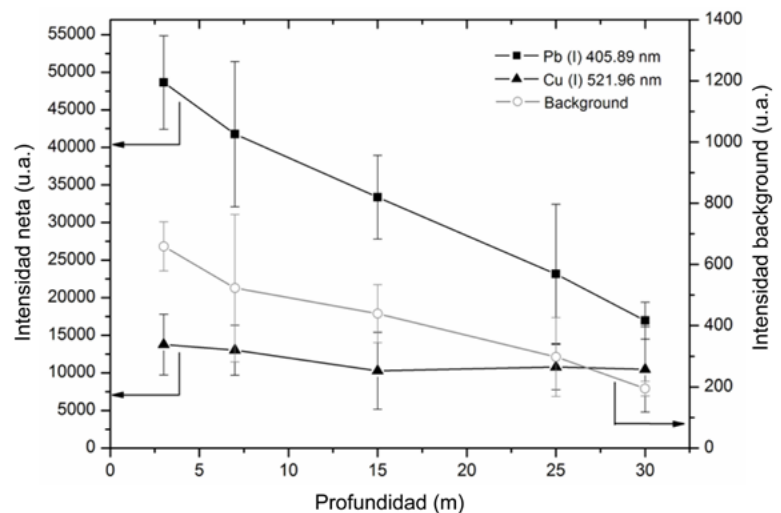
A la izquierda, buzo trabajando a 30 metros de profundidad. Imagen tomada durante la campaña de medida en la bahía de Málaga; a la derecha, influencia de la profundidad de inmersión en la señal LIBS



sonda de análisis en el fondo marino. El buzo estaba equipado con un sistema de audio y video que permitía la comunicación con los operadores en la cubierta del barco. Además, un buzo auxiliar con una cámara de video sumergible grababa todos los eventos del ensayo de campo. Por otro lado, el módulo auxiliar ofrecía total autonomía energética al equipo LIBS remoto.

A) Influencia de la profundidad de inmersión en la señal LIBS

En 2010, en un primer ensayo realizado en el mar Mediterráneo se evaluó la influencia de la profundidad de inmersión sobre la señal LIBS. Con el objetivo de alcanzar una profundidad de 30-35 metros, el barco se ancló aproximadamente a una milla de distancia de la costa en la Bahía de Málaga. A la máxima profundidad de trabajo (30 metros), la presión bajo agua es de 4 bares. Para asegurar un ΔP superior a 1 bar y evitar así la entrada de agua en el interior de la sonda, la presión de aire a la entrada del equipo se fijó a 5 bares. Para este estudio, se analizó un bronce plomado a diferentes profundidades: 3, 7, 15, 25 y 30 m. La señal LIBS de Pb (I) 405.89 nm y Cu (I) 521.96 nm se midió en función de la profundidad de inmersión. Estos resultados se presentan en la imagen 8. Como se observa, se produce una progresiva disminución de la señal LIBS de Pb a medida que aumentaba la profundidad, mientras que la señal de Cu se mantuvo prácticamente constante en todo el rango de profundidad. Este distinto comportamiento de Cu y Pb con la profundidad de inmersión fue atribuido a un efecto de matriz; esto significa que se puede producir una ablación preferencial o fraccionamiento de algunas especies en el plasma inducido por láser. De hecho, debido al ancho temporal (7 ns) y longitud de onda (1064 nm) del pulso láser, este efecto es incluso más pronunciado. En la escala de nano-segundos, la interacción entre el pulso láser y los estados de transición de los elementos



en la pluma podría también evaporar material de la superficie de la muestra. Por esta razón, la variación observada en la señal LIBS se podría atribuir a una diferente tasa de volatilización o proceso de atomización para Pb (Calor latente: 862 J/g; $T_{\text{Ebullición}}$: 1740°C) y Cu (Calor latente: 4790 J/g; $T_{\text{Ebullición}}$: 2595°C) en la pluma. Este efecto, el cual está muy bien documentado para aleaciones de cobre, se relaciona con procesos de *plasma shielding* y, en este caso, dicho parámetro se encuentra asociado a ΔP . De este modo, el comportamiento de la señal de Pb con la profundidad de inmersión se podría atribuir a los diferentes valores de ΔP , puesto que es el único parámetro que cambia durante el experimento. Como se mencionó al principio, la presión de entrada fue de 5 bares y, consecuentemente, ΔP decrece de 4 bares a 1 bar a medida que aumenta la profundidad de inmersión. Cuando ΔP presentaba los valores más altos (3 m de profundidad, $\Delta P = 4$ bar), el plasma se encuentra más confinado sobre la superficie de la muestra. De este modo, el número de especies localizadas en el plasma por unidad de volumen es mayor, ocasionando un mayor efecto de apantallamiento (*plasma shielding*). Debido a ello, la cola del pulso invierte gran parte de su energía en calentar la pluma por lo que la cantidad de radiación láser que alcanza la superficie de la muestra es menor. Por tanto, cuando la cola del pulso alcanza la superficie del material, sólo evaporará las especies con menor calor latente de vaporización, es decir, el Pb (MARGETIC; PAKULEV; STOCKHAUS, 2000). Como resultado, la pluma se va enriqueciendo en Pb, aumentando el número de especies emisoras de este metal. Esta es la razón por la que se produce un aumento de la intensidad de Pb en el espectro LIBS del material.

De este modo, la investigación efectuada demuestra que la técnica LIBS ofrece posibilidades únicas para la investigación del patrimonio arqueológico subacuático situado a decenas de metros de profundidad.

B) Caracterización espectral de materiales sumergidos

Desde un punto de vista arqueológico, es muy interesante disponer de un instrumento LIBS remoto capaz de reconocer materiales sumergidos, especialmente en aquellas circunstancias en las que el objeto no es reconocible a simple vista debido a condiciones de baja visibilidad o a un alto grado de corrosión del artefacto. En este sentido, la identificación de aquellos hallazgos que pueden tener valor arqueológico ayuda a tomar decisiones sobre la conveniencia o no de extraer la muestra de su yacimiento así como sobre su posterior conservación.

En este estudio, para demostrar el potencial de la técnica, se diseñaron campañas de medida en escenarios reales de interés en la

investigación del patrimonio arqueológico subacuático andaluz. En una primera etapa se organizó una campaña de medida en un yacimiento arqueológico real en la Bahía de Cádiz. Esta localización fue escogida por la multitud de yacimientos presentes en sus costas. La campaña se realizó del 9 al 11 de julio de 2012, estando compuesto el equipo de trabajo por los miembros del laboratorio láser de la Universidad de Málaga, un grupo de arqueólogos del Centro de Arqueología Subacuática (CAS), buzos profesionales y el personal técnico de apoyo del barco remolcador *Obama*. Los trabajos se planificaron en colaboración con el CAS para estudiar uno de los navíos más importantes que se encuentran hundidos en las costas andaluzas. Los restos estudiados correspondían al *Bucentaure*, el buque insignia de la armada franco-española durante la batalla de Trafalgar que reposa en la Bahía de Cádiz a 17 metros de profundidad. Hay que mencionar que la concreción de las zonas de análisis en la superficie de las piezas fue retirada por personal cualificado y autorizado del CAS, siguiendo los procedimientos habituales. De este modo se minimiza el riesgo de dañar los restos arqueológicos durante la manipulación. Igualmente, las zonas de análisis fueron selladas al finalizar el análisis para evitar el deterioro de las piezas.

Se analizaron e identificaron in situ distintos objetos que datan de finales del siglo XVIII a principios del siglo XIX, tales como cañones, un rosario (caja metálica para guardar el collar de cuentas del mismo nombre) y distintas aleaciones metálicas. Estos materiales se analizaron en el rango espectral 350-550 nm. En estos estudios se empleó un flujo de gas con una presión de entrada de 5 bares. Para asegurar la reproducibilidad de los resultados y obtener un espectro LIBS representativo de cada material, los datos se obtuvieron tras promediar 100 pulsos láser en 5 posiciones adyacentes de cada muestra. En la imagen 9 se presenta el espectro LIBS de un cañón, compuesto principalmente de Fe y en el que no se detectó la presencia de otros elementos como Ca y Mg (típicamente asociados a depósitos calcáreos y ferrosos) una vez eliminada la capa de concreción. La capa de corrosión fue eliminada localmente así que los datos obtenidos por LIBS correspondían exclusivamente al material original (figura 9A). En el caso del cañón, la desviación estándar relativa (RSD) fue del 30-40%. Durante las medidas, también se analizó el depósito ferroso depositado sobre la superficie del cañón. Sin embargo, en la zona oxidada, la intensidad de la señal LIBS era menor que en la superficie limpia del cañón. La variabilidad de la señal fue mucho mayor en la superficie corroída debido a la heterogeneidad y porosidad del material. En la imagen 9B se muestra una fotografía de uno los buzos identificando el cañón. Por otro lado, también se inspeccionaron otros objetos como un rosario y una pieza metálica (ambas identificadas como aleaciones de hierro), una pieza de cobre y un fragmento de plomo.

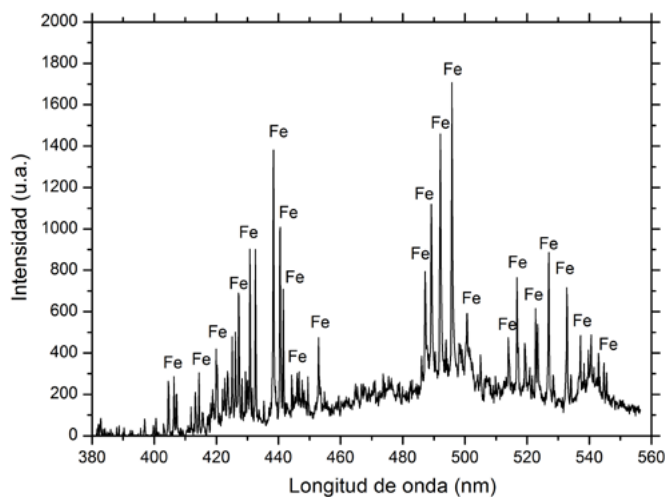


Imagen 09 (A y B) |

A) Espectro LIBS de un cañón de hierro tomado durante la campaña de medida en el pecio del *Bucentaure* y B) Fotografía tomada durante la inspección del pecio. Foto: Fondo Gráfico IAPH

Los resultados obtenidos fueron bastante satisfactorios y permitieron, por primera vez, el reconocimiento e identificación de materiales arqueológicos sumergidos en un escenario real como el yacimiento de Chapitel. A pesar de ello, tras la campaña de medida realizada en la Bahía de Cádiz se detectaron algunos aspectos mejorables en el analizador subacuático. Por ello se realizaron algunas modificaciones en el analizador, las cuales afectaban principalmente a la robustez del mismo, a su sellado y refrigeración, a la sonda de muestreo y al procesamiento de los datos. Para probar las nuevas mejoras implementadas se realizaron dos campañas de esfuerzo a orillas del Mediterráneo. De este modo, el instrumento fue sometido a condiciones límite para demostrar tanto la robustez del mismo durante su transporte y despliegue, como las mejoras generales realizadas sobre el instrumento tras la campaña en la Bahía de Cádiz. Estas mejoras se encaminaban, principalmente, a facilitar su uso y a aumentar su fiabilidad en un entorno tan hostil como el marino.

El siguiente paso en nuestra investigación fue la prospección arqueológica con sondeo LIBS del yacimiento subacuático de San Pedro de Alcántara. En este caso, se trataba de los restos de un navío de gran envergadura, en el que destaca una robusta estructura constructiva característica de barcos de origen militar. Con una eslora aproximada de 60 m y una manga de unos 10-12 m, el navío se localiza sobre un fondo de arena y cascajo, a una profundidad que oscila entre los 4 y los 7 metros. En la imagen 10 se muestra una panorámica del yacimiento. Cabe destacar, entre los artefactos detectados en el yacimiento, la presencia de restos del lastre de la embarcación, piezas de motonería, elementos de indumentaria, botones y hebillas, así como objetos pertenecientes a la vida a bordo y a la defensa del buque. La campaña se realizó del 20 al 23 de julio de 2015, estando com-

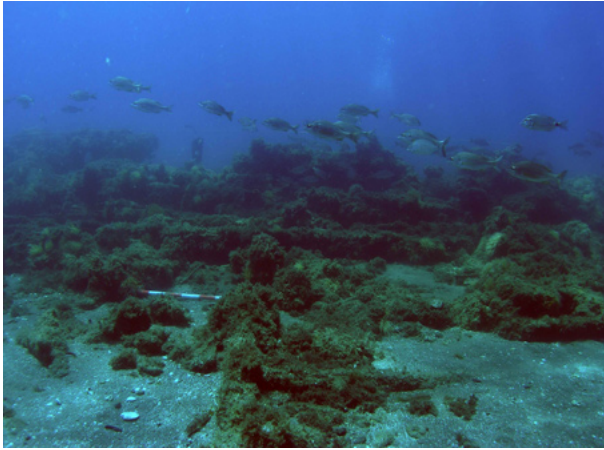


Imagen 10 |

Panorámica del yacimiento de San Pedro de Alcántara (Málaga). Foto: Fondo Gráfico IAPH

Imagen 11 |

Buzo analizando el pecio de San Pedro de Alcántara con la sonda LIBS. Foto: Fondo Gráfico IAPH



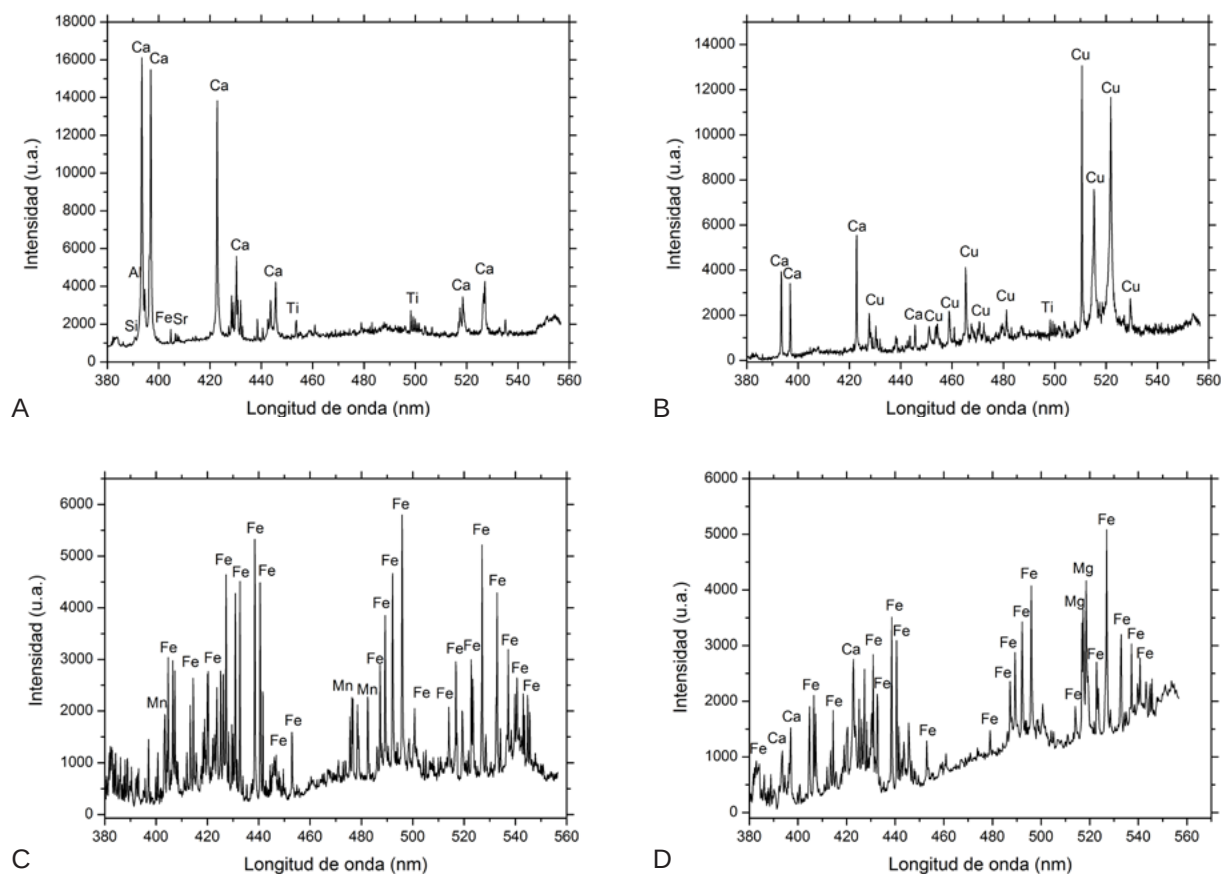
puesto el equipo de trabajo por los miembros del laboratorio láser de la Universidad de Málaga, un grupo de arqueólogos del Centro de Arqueología Subacuática (CAS), buzos profesionales, un equipo técnico avanzado de audio y sonido y el personal técnico de apoyo del barco *Tridacna*. Por otro lado, al igual que en el pecio del *Bucentaure*, la concreción de las zonas de análisis en la superficie de las piezas fue retirada por el personal cualificado y autorizado del CAS, quienes además realizaron una inspección del pecio y localizaron la posición de los materiales para que el buzo las analizara con la sonda LIBS sumergible (figura 11). Estos materiales se analizaron en el rango espectral 350-550 nm.

El protocolo de muestreo y toma de datos fue similar al descrito anteriormente en el yacimiento de Chapitel (Cádiz). Con respecto a la señal analítica, no se observó la presencia de líneas resonantes auto-absorbidas. Además, la reproducibilidad de los espectros obtenidos bajo agua fue más que aceptable en todos los casos, presentando una variabilidad inferior a un 10%. Únicamente aquellas muestras con un alto grado de corrosión presentaban fluctuaciones pulso a pulso superiores al 10% de RSD. La imagen 12 muestra los espectros LIBS correspondientes a los materiales analizados bajo agua. Como se observa, las diferencias entre materiales son apreciables. Así, la imagen 12A muestra que la cerámica arqueológica estudiada está compuesta principalmente por Al, Ca, Fe, Si y Ti, lo cual se podría correlacionar con la composición química de un material de tipo arcilloso. En la imagen 12B se muestra el análisis correspondiente a la muestra catalogada como botón de cobre, detectándose mayoritariamente Cu junto con trazas de Ca y Ti, posiblemente procedentes de la deposición calcárea. En la bala de cañón analizada, imagen 12C, se detectó principalmente Fe, aunque también se identificaron líneas de Mn en su composición. Por el contrario, en el caso del cañón, imagen 12D, únicamente se detectó hierro.

Uno de los estudios que se realizó durante la prospección arqueológica del pecio de San Pedro de Alcántara se centró en estudiar la composición química de muestras de forros procedentes de diferentes pecios. Así, el análisis LIBS pretende encontrar un elemento diferenciador que permita correlacionar la composición química con la procedencia del pecio. Los espectros LIBS característicos se muestran en la imagen 13. En el caso de las muestras del *Bucentaure*, de nacionalidad francesa, el espectro LIBS revela la presencia de cobre aunque en este caso también presenta una elevada concentración de calcio –líneas a 393.47 nm, 396.96 nm y 422.79 nm. En el caso del pecio *Mercante del bajo de San Sebastián*, de nacionalidad española, el análisis LIBS revela que su forro es mayoritariamente cobre. Por su parte, el pecio Delta II es el único pecio de nacionalidad italiana cuyo forro pudo ser analizado. Como se observa en la figura, el espectro LIBS está compuesto exclusivamente de líneas de emisión de plomo, descartando cualquier tipo de aleación con otro elemento químico. En principio, aunque los resultados obtenidos podrían establecer una correlación entre la composición del material y la procedencia del pecio, abriendo la puerta a una nueva línea de investigación, el análisis exclusivo del elemento mayoritario no es suficiente

Imagen 12 |

Espectros LIBS característicos de algunos materiales analizados en el yacimiento de San Pedro de Alcántara A) cerámica, B) botón de cobre, C) bala de cañón y D) cañón de hierro



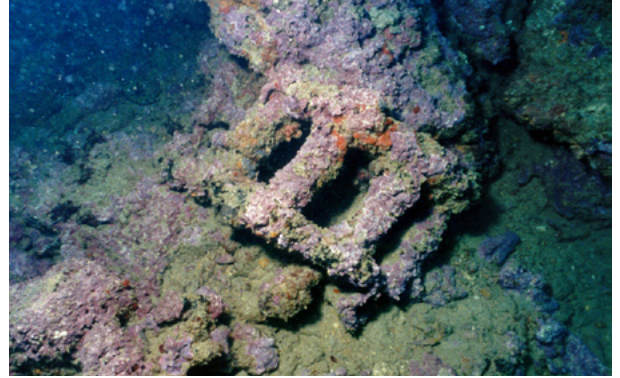
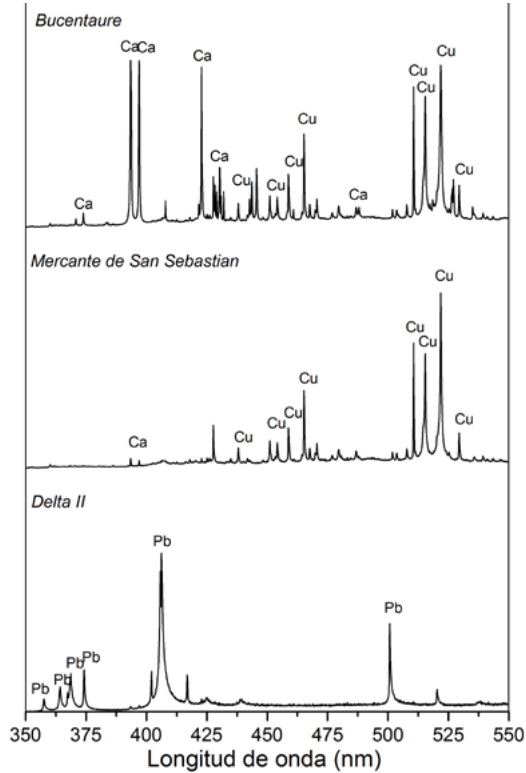


Imagen 13 |

A la izquierda, espectros LIBS correspondientes a los forros del *Bucentaure* (Francia), *Mercante de San Sebastián* (España) y *Delta II* (Italia).

A la derecha y de arriba abajo, rueda de bomba de achique del *Bucentaure*. Foto: Fondo Gráfico IAPH; forro de plomo en pecio *Delta II*. Foto: Tanit Gestión Arqueológica

para asegurar tal afirmación y se requiere un estudio más exhaustivo de los componentes minoritarios (BETHENCOURT; BOCALANDRO; ROMERO, 2011).

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se ha demostrado el potencial de la espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS) para el reconocimiento e identificación de materiales arqueológicos en yacimientos subacuáticos. Los resultados obtenidos durante las campañas de medida confirman la madurez de la tecnología y su capacidad para adaptarse al ambiente marino. Para ello, se ha construido un instrumento LIBS remoto basado en fibra óptica y capaz de analizar objetos sumergidos hasta una profundidad de 50 metros. El uso de una configuración de multi-pulso (MP-LIBS) incrementa la radiación láser transmitida a lo largo de la fibra óptica (74% de transmisión), mejorando así las prestaciones del equipo.

Se ha realizado una serie de experimentos en laboratorio con el objetivo de optimizar las condiciones de análisis. En este sentido, la señal LIBS no se ve afectada por el ángulo de incidencia en un rango de

tolerancia entre 0-40°. El uso de un gas de purga es necesario para evacuar el agua de la superficie de la muestra y generar una interfase sólido-gas que mejora la eficiencia de ablación. Para evitar la entrada de agua en la sonda, el diferencial de presiones debe ser al menos 1 bar. El uso de He o Ar mejora sensiblemente la señal LIBS.

Los resultados obtenidos durante las campañas de medida organizadas en los yacimientos arqueológicos de Chapitel y San Pedro de Alcántara fueron bastante satisfactorios y permitieron, por primera vez, el reconocimiento e identificación de materiales arqueológicos sumergidos. Se detectaron y analizaron material cerámico, mármoles, aleaciones de bronce, fragmentos de plomo e incluso cañones de hierro. Además, también se ha correlacionado la composición química de muestras de forros procedentes de diferentes pecios con la procedencia de los mismos.

BIBLIOGRAFÍA

- BETHENCOURT, M.; BOCALANDRO, A.; ROMERO, J.** (2011)
 Datación de pecios de los siglos XVIII y XIX a través de la caracterización de los forros de cobre. En *IV Congreso Latinoamericano de Conservación y Restauración de Metal, Madrid (13 al 17 de septiembre de 2011)*. Madrid: Secretaría General Técnica, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte; Grupo Español de Conservación, 2011, pp. 51-62
- BONIFACIO, C.** (2008)
Galeones con Tesoros. Dónde están hundidos, Qué llevaban. Brenes: Muñoz Moya Editores Extremeños, 2008
- BOWEN, A.** (2009)
Underwater Archaeology: The NAS Guide to Principles and Practice. 2nd ed. Portsmouth: Blackwell Publishing, 2009
- CHARFI, B.; HARITH, M. A.** (2002)
 Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water. *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 57, 2002, pp. 1141-1153
- CONVENTION on the Protection of the Underwater Cultural Heritage** (2001)
 Paris: Unesco, 2001
- CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J.; LOREE T. R.** (1984)
 Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark. *Appl. Spectrosc.*, vol. 38, 1984, pp. 721-726
- DE GIACOMO, A.; DELL'AGLIO, M.; COLAO, F. et ál.** (2004)
 Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach. *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 59, 2004, pp. 1431-1438
- DE GIACOMO, A.; DELL'AGLIO, M.; DE PASCALE, O. et ál.** (2007)
 From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples. *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 62, 2007, pp. 721-738
- FANTONI, R.; BARBINI, R.; COLAO, F. et ál.** (2004)
 Integration of two lidar fluorosensor payloads in submarine ROV and flying UAV platforms. *EARSeL eProc.*, vol. 3, 2004, pp. 43-53
- FORTES, F. J.; CORTÉS, M.; SIMÓN, M. D. et ál.** (2005)
 Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 554, 2005, pp. 136-143
- FORTES, F. J.; CUÑAT, J.; CABALÍN, L. M. et ál.** (2007)
 In situ analytical assessment and chemical imaging of historical buildings using a man-portable laser system. *Appl. Spectrosc.*, vol. 61, 2007, pp. 558-564
- FORTES, F. J.; LASERNA, J. J.** (2010)
 The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: no limits on the horizon. *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 65, 2010, pp. 975-990
- FORTES, F. J.; MOROS, J.; LUCENA, P. et ál.** (2013)
 Laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal. Chem.*, vol. 85, 2013, pp. 640-669
- GIAKOUMAKI, A.; MELESSANAKI, K.; ANGLOS, D.** (2007)
 Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science-applications and prospects. *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 387, 2007, pp. 749-760
- GUIRADO, S.; FORTES, F. J.; CABALIN, L. M. et ál.** (2014)
 Effect of Pulse Duration in Multi-Pulse Excitation of Silicon in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Appl. Spectrosc.*, 2014, vol. 68, pp. 1060-1066
- GUIRADO, S.; FORTES, F. J.; LASERNA, J. J.** (2015)
 Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system. *Talanta*, vol. 137, 2015, pp. 182-188
- GUIRADO, S.; FORTES, F. J.; LAZIC, V. et ál.** (2012)
 Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea. *Spectrochim. Acta, Part B*, vol. 74-75, 2012, pp. 137-143
- LAZIC, V.; COLAO, F.; FANTONI, R. et ál.** (2005)
 Recognition of archaeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 60, 2005, pp. 1014-1024
- LAZIC, V.; LASERNA, J. J.; JOVICEVIC, S.** (2013a)
 Insights in the laser-induced breakdown spectroscopy signal generation underwater using dual pulse excitation. Part I: Vapor bubble, shockwaves and plasma. *Spectrochim. Acta, Part B*, vol. 82, 2013, pp. 42-49
- LAZIC, V.; LASERNA, J. J.; JOVICEVIC, S.** (2013b)
 Insights in the laser-induced breakdown spectroscopy

signal generation underwater using dual pulse excitation. Part II: Plasma emission intensity as a function of interpulse delay. *Spectrochim. Acta, Part B*, vol. 82, 2013, pp. 50-59

LEÓN AMORES, C. (2009)

Buceando en el Pasado. Madrid: Espasa Calpe, 2009

MARGETIC, V.; PAKULEV, A.; STOCKHAUS, A. et ál. (2000)

A comparison of nanosecond and femtosecond laser induced plasma spectroscopy of brass samples. *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 55, 2000, pp. 1771-1785

WHITE, S. N.; DUNK, R. M.; PELTZER, J. J. et ál. (2006)

In situ Raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems (Gorda Ridge and Hydrate Ridge). *Geochem, Geophys. Geosyst.*, vol. 7, 2006, Q05023