

LÉZERINDUKÁLT PLAZMASPEKTROSKÓPIA: AZ ARCHEOMETRIAI ÉS RESTAURÁTORI ELEMENALITIKA GYORS ÉS HATÉKONY ESZKÖZE

LASER INDUCED PLASMA SPECTROSCOPY: A QUICK AND EFFICIENT TOOL FOR ELEMENT ANALYSIS IN CONSERVATION AND ARCHEOMETRY

MÁRTON ZSUZSANNA^{1,2}, CSÓKA ÁDÁM²

¹MTA-PTE Nagyintenzitású Terahertzes Kutatócsoport, 7624 Pécs, Ifjúság útja 6

²PTE Fizikai Intézet, 7624 Pécs, Ifjúság útja 6

E-mail: marton@fizika.ttk.pte.hu

Abstract

Selected metal artefacts from excavations, collections and standard suppliers were studied by LIBS spectrometry. Qualitative elemental analysis of base metal, coating and corrosion layers of artefacts made of different alloys were performed in relation to the emerging specific questions regarding restoration or identification of the given object. This paper focuses on the characteristic features of the LIBS spectroscopy, which make it a plausible choice for a first, quick analysis of metallic artefacts in conservation studios or in archaeometry. The importance of the adjustable spatial resolution and the necessity of statistical evaluation of the measurement data are emphasised.

Kivonat

Ásatásból, múzeumi gyűjteményből és standard ötvözeteket forgalmazó cégtől származó fém tárgyakat vizsgáltunk LIBS spektroszkópiával. Kvalitatív elemanalízist végeztünk a tárgyak tömbanyagán, felületi bevonatán és a rajtuk található korróziós rétegen, hogy ennek segítségével választ adhassunk az adott tárgyak azonosításával, restaurálásával kapcsolatos specifikus kérdésekre. A jelen cikk a LIBS spektroszkópia azon tulajdonságaira fókuszál, melyek különösen alkalmassá teszik a módszert fémtárgyak gyors analizésére a restaurátor műhelyben vagy az archeometriában. Kiemeljük a mintavételi hely változtatható méretének fontosságát és a mérések statisztikai módszerekkel való kiértékelésében rejlő lehetőségeket.

KEYWORDS: LIBS, PCA, BRONZE, ALLOY

KULCSSZAVAK: LIBS, PCA, BRONZ, ÖTVÖZET

Bevezetés

A lézerindukált plazma spektroszkópia (angol neve alapján röviden LIBS) napjainkra széles körben elterjedt és továbbra is rohamosan fejlődő analitikai módszer (Cremer & Radziemsky 2006, Hegazy et al. 2014). Viszonylagos egyszerűsége, rugalmassága miatt sikeresen alkalmazzák elemazonosításra a legkülönbözőbb tárgyakon a meteoritoktól (Kovács, 2014) a marsi kőzeteken át (McCanta et al, 2013) a műtárgyakig (Ciliberto 2000), miközben természetesen nagyszámú egyéb, kifinomult elemanalitikai módszerrel kell versenyeznie. Ezek a módszerek kvalitatív vagy kvantitatív eredményekkel szolgálnak. Különböznek egymástól a mérés elvében, érzékenységükben, reprodukálhatóságukban, a minta előkészítés módjában, a méréssel járó roncsolás mértékében, térbeli felbontásukban és egyéb paramétereikben.

A LIBS előnyei közé tartozik, hogy gyakorlatilag bármilyen anyagon alkalmazható, nincs szükség mintavételre, a mérés gyors, könnyen megismételhető, a mintavételi terület átmérője

néhány mm-től néhány mikronig egyszerűen változtatható (Osticioli et al. 2008), a mélységi felbontás 1-100 mikronos nagyságrendű. A periódusos rendszer minden eleme vizsgálható LIBS segítségével. Mindezek az előnyök bizonyos esetekben kompenzálják azt a tényt, hogy kvantitatív eredményeket csak kalibrációs görbék ismeretében (Legnaioli 2012) vagy a viszonylag nehézkes és gyakran pontatlan CF-LIBS algoritmus használatával (Corsi 2006) szolgáltató a LIBS technika.

A fém régészeti leletek és műtárgyak esetében sokszor van szükség az ötvözetek alkotóelemeinek gyors, kvalitatív azonosítására, pl. restaurálás előtti állapotfelmérés (Fotakis 2006) vagy akár kronológiai osztályozás (Fortes et al. 2005) céljából. A flexibilis és minimál-invazív mintavétel lehetővé teszi ötvözetek inhomogenitásának vizsgálatát, különböző tárgyak átlagos összetételének összehasonlítását, kis koncentrációjú szennyezőanyagok kimutatását az ötvözetben. Az alábbiakban néhány olyan mérési eredményt mutatunk be, amelyek rávilágítanak a LIBS

technika archeometriai és restaurátori alkalmazásának előnyeire.

Eszközök, módszerek, anyagok

A LIBS mérés

A LIBS spektroszkópia lényege az, hogy lézeres ablációval (Bauerle 2000) plazmát keltünk a vizsgálni kívánt anyagból, majd a plazmafelhő által emittált fény spektrumát detektáljuk. A kísérleti elrendezés sematikus ábráját korábbi cikkünkben közöltük (Tóth & Márton 2010).

A LIBS mérésekhez egy Thunder Art típusú, Q-kapcsolt Nd:YAG lézer 1064 nm-es hullámhosszú, 8 ns-os impulzusait használtuk. A plazma fényét fényvezető szálon át vezettük az Andor Mechelle 5000 típusú, iStar DH734-18F-03 kapuzható, erősített CCD kamerával felszerelt spektrográfba. A mért spektrális tartomány 250-800 nm, a spektrális felbontás 500 nm-en 0,05 nm, a spektrumok több mint 20000 intenzitás adatból állnak.

A Nd:YAG lézer fókuszfoltjának átmérőjét 0,4-0,8 mm közt változtatva a felületi energiasűrűség néhány tized és néhány J/cm² közt változott a mintavételek során. Az egy impulzussal eltávolított réteg vastagsága a fém minőségétől (pl. felületi oxid réteg, korrózió), valamint az impulzus energiájától függ, tipikusan néhány mikron és néhány tíz mikron közt változik.

A vizsgált tárgyak:

Az elmúlt években számos fémtárgyon végeztünk LIBS vizsgálatot. Ezek közül mutatunk be néhány olyan eredményt, melyek jól szemléltetik a LIBS technika archeometriai alkalmazásában rejlő lehetőségeket.

Ismeretlen eredetű bronz szobor (azonosító: MP2014), vizsgálatok céljából letétbe helyezve a Magyar Nemzeti Múzeum Országos Restaurátor és Restaurátorképző Központjában. A vizsgálat célja a szobor bronz anyagának homogenitás vizsgálata, öntéstechnikai jellemzők azonosítása.

Két darab, restaurálás alatt álló orvosi szék felületéről származó minták. A vizsgálat célja az acél tömbanyag fém bevonatának azonosítása.

Római kori lelethez (Cserdi, Horgas dűlő, 2014.03.20.) tartozó bronz veretek és az azokat

díszítő ezüst rozetták. A vizsgálat célja a készítés technikájára utaló adatok gyűjtése.

Középkori öntőműhely (Pécs, Széchenyi tér, K.93.45) leletéből származó bronz tál töredék. A vizsgálat célja az ötvözet anyagainak azonosítása, az ön felületi feldúsulásának kimutatása.

Ismert összetételű bronz etalon (BE4, Deutsches Kupferinstitut CuSn12-C, **1. táblázat**) és ugyanabból az anyagból egyszeri újraöntés után készített minta. A vizsgálat célja az összetétel újraöntés következtében bekövetkező változásának kimutatása.

A spektrumok elemzése

A fenti vizsgálatokhoz nem állt rendelkezésünkre elegendő etalon kalibrációs görbék felvételére, és a CF-LIBS algoritmus használatához szükséges atomi adatok a cinkre vonatkozóan nem ismertek kellő pontossággal, ezért kvalitatív elemzést végeztünk. Mindazonáltal sok esetben a kvalitatív eredmények is elegendőnek bizonyultak a feltett restaurátori, régészeti kérdések megválaszolásához, másrészt jó indikációt jelentenek arra, hogy milyen további vizsgálatokat érdemes végezni az adott tárgyakon.

A spektrumvonalak azonosítását korábban felvett referencia spektrumokkal való összehasonlítás és a NIST adatbázis:

<http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm>

segítségével végeztük. Az inhomogenitás vizsgálatokhoz és a minták közötti különbségek kimutatásához a főkomponens analízis (PCA) nevű kemometriai eljárást használtuk (Shlens 2009). Főkomponenseknek az elemzésben használt összes spektrumból képzett adatmátrix sajátvektorait nevezzük. A kis sajátértékekhez tartozó főkomponenseket elhanyagoljuk, és az első néhány főkomponens függvényében vizsgáljuk a spektrumokat. Az úgynevezett score-plot egy koordináta-rendszer, melynek tengelyeit két tetszőlegesen választott főkomponens vektor alkotja. Egy spektrum ebben a koordináta-rendszerben egy pontként ábrázolható, melynek koordinátái a spektrum és az adott tengelyhez tartozó főkomponens vektor skaláris szorzataként számolhatók. Két spektrum annál inkább hasonlít egymáshoz, minél közelebb helyezkednek el az őket reprezentáló pontok a score-ploton.

1. táblázat: A BE4 jelű minta nominális összetétele és az azonosított spektrumvonalak

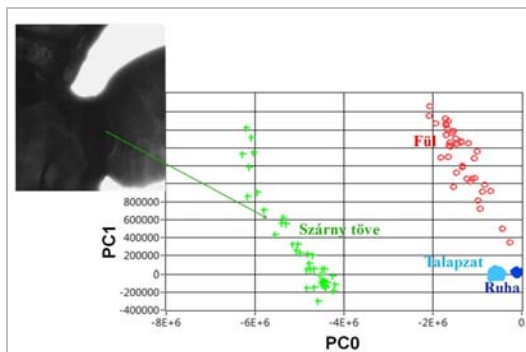
Table 1.: A BE4 jelű minta nominális összetétele és az azonosított spektrumvonalak angolul

	Cu	Ni	P	Pb	Sn	Al	Fe	Mn	S	Sb	Si	Zn
Elemarány (%)	85-88.5	<2	<0.6	<0.7	11-13	0.01	0.2	0.2	0.05	0.15	0.01	0.5
Főbb azonosító spektrumvonalak (nm)	10 vonal	353.45, 361.94	-	405.78	23 vonal	394.4, 396.15	273-275.5 vonal	-	-	-	-	330.26

Eredmények

MP2014 bronzszobor

A szobor patinázott felülete első pillantásra egységesnek látszik, ám közelebből vizsgálva felfedezhetők a sérülések, illesztések nyomai. A LIBS mérések jelentették az első kísérletet a szobor anyagának vizsgálatára, ezért a mintavételi helyeket a szabad szemmel azonosítható jellemző területeken választottuk. Az azonosított spektrumvonalak alapján az ötvözet fő összetevői réz, ón, cink, és ólom. A különböző helyeken főlvevett spektrumok esetenként jelentős különbségeket mutatnak (**1. ábra**), ami utalhat arra, hogy az ötvözetet a szobor öntésekor állították elő, nem előre elkészített ötvözetből dolgozott az öntőmester. Az inhomogenitás másik oka a különböző felületek korróziónak való különböző kitettsége lehet. Ez különösen akkor valószínű, ha a szobrot hosszú ideig szabad téren tartották. A később elkészült röntgen képek tanúsága alapján számos javítás, foltozás is felfedezhető a szobron. A LIBS mintavételi helyek nem ezekre a területekre estek. A továbbiakban tervezzük a javítások és a szobor alapanyagának összehasonlítását LIBS spektrumaik alapján.

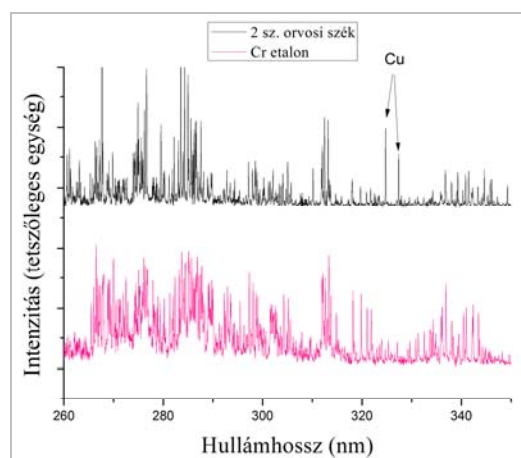
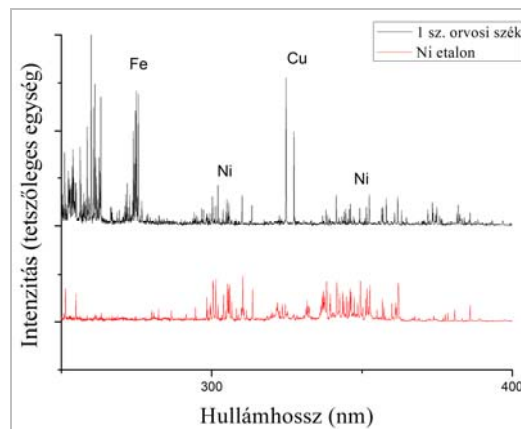


1. ábra: Bronzszobor különböző helyein felvett spektrumok a PCA score-ploton ábrázolva. A spektrumok hely szerinti elkülönülése a bronz inhomogenitására utal.

Fig. 1.: PCA score plot of spectra taken from different spots of a bronze sculpture. Separation of the spectra by the sampling spot refers to the inhomogeneity of the sculpture's material

Orvosi székek bevonatának vizsgálata

A restaurátori kérdés arra vonatkozott, hogy nikkelt vagy krómozott a restaurálandó orvosi székek bevonata. A LIBS spektrumok alapján egyértelműen megállapítható, hogy az 1. számú minta bevonata nikkelt (**2a ábra**), míg a 2. számúé krómozott (**2b ábra**).



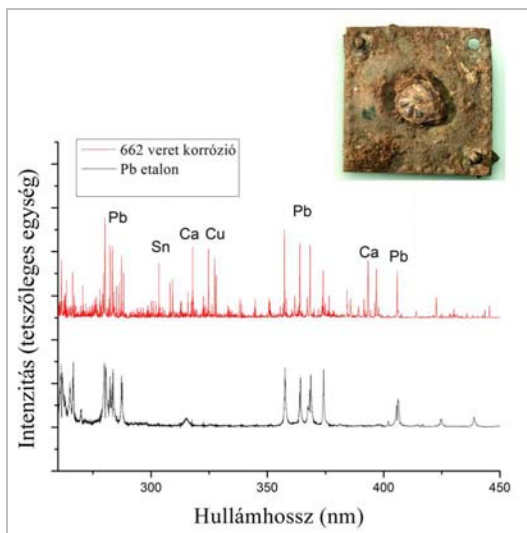
2. ábra: Ni (a) és Cr (b) bevonat muzeális orvosi székek fém alkatrészein

Fig. 2.: Spectra of the thin Ni (a) and Cr (b) layer on metal parts of 19th century medical chairs

Érdeemes megemlíteni, hogy mindkét spektrumban megtaláltuk a réz legjellemzőbb, 324.75 és 327.39 nm-es vonalait is, valamint az 1. székéről vett mintában a szék tömbanyagából származó vas vonalak is megjelennek.

Római kori bronz veret ezüst rozettával

Bronzként és ezüstként azonosítottuk a minták anyagát. A restaurátori kérdés arra vonatkozott, hogy hogyan rögzíthették az ezüst rozettát a bronz lemezen. A rozetta belső felének közepén talált fehér színű anyag spektrumában jelenlevő intenzív ón és ólom vonalak (Pb 287.33 357.27, 363.96, 367.15, 368.35, 373.99, 405.78 nm, Sn 303.41, 317.50 nm) alapján arra következtettünk, hogy a rögzítés lágyforrasztással történt, és a fehér színű anyagmaradvány ólom- és ón-oxidból áll. (**3. ábra**)



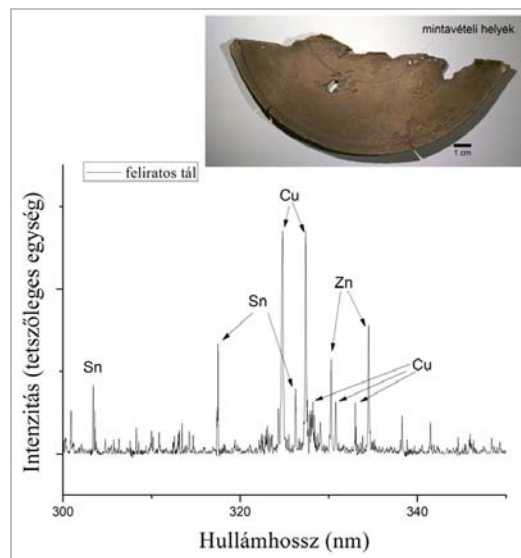
3. ábra: A rézveret és az ezüst rozetta illesztési helyén talált korrodált anyagmaradványok lágyforrasztásra utaló spektruma

Fig. 3.: The spectrum of the whitish corroded material found in between the bronze embossing and the silver rosetta (red) compared to the spectrum of the lead etalon (black). The presence of lead, tin and copper lines in the spectrum is an indication that the rosetta had been fixed onto the bronze plate by soldering.

Középkori bronz tál

A pécsi Széchenyi téren feltárt öntőműhelyből több különböző mintadarabot is megvizsgáltunk. A fém hulladék darabokat tiszta rézként és ólomként azonosítottuk. A feliratos tál töredék anyaga bronz, fő alkotóelemei réz, ón és cink (**4. ábra**).

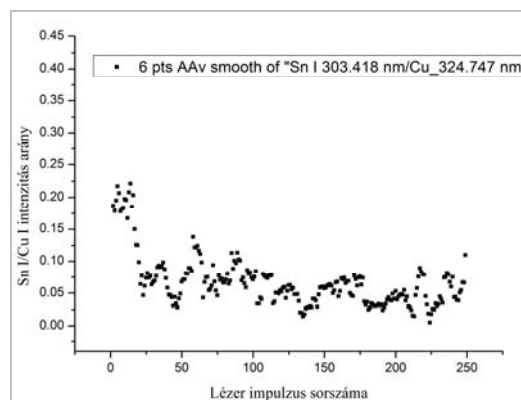
Az archeológiai bronz leletekkel kapcsolatban ismert tény, hogy a felületi korróziós rétegben az ón feldúsul a tömbanyagbeli koncentrációhoz képest (Arafat et al. 2013), és ez korlátozza az összetétel meghatározás pontosságát a felületi mérések alapján. Az effektus kimutatására 250 spektrumból álló sorozatot vettünk fel miközben a mintavétel ugyanazon a $\sim 0.6 \text{ mm}^2$ -es felületen történt (a lézer energiasűrűsége $\sim 2.5 \text{ J/cm}^2$). Így tehát a nagyobb sorszámú lézerimpulzushoz tartozó spektrum egyben az anyag mélyebb rétegéhez tartozik. A lövésről lövésre eltávolított réteg vastagságának pontos meghatározására ebben a kísérletben nem volt módunk. A réz-ón koncentráció arány jellemzéséhez az ón 303.418 nm-es és a réz 324.747 nm-es vonalának intenzitásarányát használtuk. Ezt az arányt a lövésszám függvényében ábrázolva meglehetősen zajos függvényt kapunk, amiben az első 20-25 lövésig csökkenő tendencia figyelhető meg, majd az adatok egy konstans érték körül mutatnak nagy szórást.



4. ábra: Középkori bronz tál töredék spektruma

Fig. 4.: Spectrum from a bronze plate fragment

Ez utóbbi több faktor következménye: egyrészt a lézerimpulzusok energiájának szórása okozza, másrészt az, hogy a vizsgált anyag mikroszkopikus skálán inhomogén, esetenként dendrites szerkezetű (Martorano 2000). A tendencia jobb kimutatása érdekében 6 pontos mozgóátlag simítást alkalmaztunk az adatokra. Így egyértelműen láthatóvá vált az ón/réz intenzitásarány csökkenése az első 25 lövésre, majd a hányados konstans érték körüli ingadozása (**5. ábra**).



5. ábra: Az ón 303.418 nm-es és a réz 324.747 nm-es vonalának intenzitásaránya a felületre es? impulzusszámnak (és ezzel együtt a felület? mért mélységnek) a függvényében

Fig 5.: Intensity ratio of chosen tin (303.418 nm) and copper (324.747 nm) lines as a function of the ordinal number of the sampling laser shot, (and thus as a function of the depth measured from the surface)

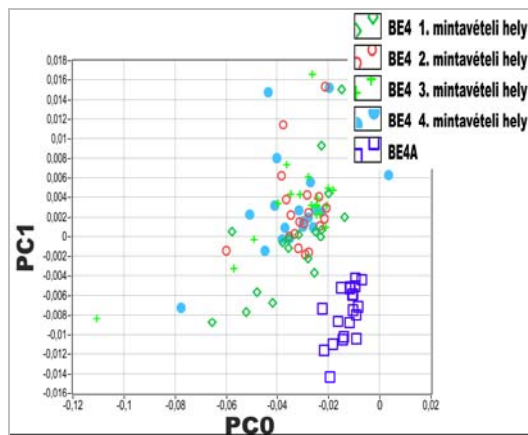
További mérésorozatot tervezünk végezni, amellyel megvizsgáljuk, hogy az ón/réz arány 25 lövés után is jelenlevő kváziperiodikus ingadozása összefügghet-e az ötvözet dendrites szerkezetével..

A fenti, mélységi felbontással kapott mérési eredménynek gyakorlati haszna lehet archeometriai vizsgálatokban. Rámutat arra, hogy a felületi méréseket fenntartással kell kezelni akkor is, ha azok kvantitatív módszerrel történtek. Az ötvözetek inhomogenitása miatt hasznos, ha az összetétel meghatározáshoz használt minta laterális mérete elegendően nagy. A mikroanalitikai technikáktól csak nagyszámú mintavételi hely esetén remélhetünk elegendően pontos eredményt.

A jövőben kontroll vizsgálatokat tervezünk végezni annak a feltételezésnek a bizonyítására, hogy azonos anyagú, azonos helyen tárolt tárgyakon a feltehetően hasonló korróziós folyamatok miatt, hasonló lefutású görbéket kapunk az ötvözetek különböző fémekhez tartozó spektrumvonalainak intenzitásarányára.

Bronz etalon eredeti állapotában és újraöntés után

A restaurátori kérdés ebben az esetben az volt, hogy a LIBS segítségével megállapítható-e az eredeti bronz etalon (BE4) és a belőle újraöntés után készített minta (BE4_A) összetétele közti különbség, LIBS spektrumaik alapján. Az egyetlen lézermimpulzussal mért spektrumok fentebb tárgyalt nagy szórása miatt, erre a kérdésre több mérés statisztikai kiértékelésével tudunk csak megnyugtató választ adni.



6. ábra: Az újraöntött (BE4A) mintáról vett spektrumok jól elkülönülnek a PCA score-plot-on az eredeti ötvözetben (BE4) mért spektrumoktól, míg az eredeti minta különböző területein felvett spektrumok alkotnak elkülönülő csoportokat a mintavétel helye szerint. Ez az újraöntéskor bekövetkező összetétel változásra utal.

Fig. 6.: Spectra taken from the original BE4A bronze sample are separated on the score plot from the spectra that were taken from four different spots of the recast BE4_1, 2, 3, 4 samples

A főkomponens analízist használtuk az elemzéshez. Amint az a **6. ábrán** látható, a BE4_A mintán mért spektrumok a score-ploton elkülönülnek a BE4 minta spektrumaitól, míg a BE4 minta különböző helyein mért spektrumok – bár nagy szórást mutatnak – nem különülnek el egymástól a mintavétel helye szerint. Ezzel igazoltuk, hogy az ötvözet újraöntés hatására bekövetkező összetétel változása LIBS segítségével kimutatható. Természetesen magukat a spektrumokat vizsgálva is megfigyelhetünk különbségeket a vonal intenzitás arányokban, de egy adott mintavételi helyen éppen a lézermimpulzusról lézermimpulzusra bekövetkező nagy változások miatt, statisztikai elemzés nélkül nem állapítható meg, hogy ezeket a különbségeket az óhatatlanul fellépő szórás vagy a minták különbözősége okozza.

Az **1. táblázatban** feltüntetjük a BE4 minta nominális összetételét. Az általunk felvett LIBS spektrumokban egyértelműen azonosított elemeket vastag betűvel jelöljük, és megadjuk az azonosításhoz használt jellemző spektrumvonalakat. Látható, hogy a LIBS mérésekkel elérhető kimutatási határ elemenként változik, másrészt a spektrumvonalak esetleges átfedése miatt, függhet az ötvözet alkotóelemeitől is.

Összefoglalás

A LIBS gyors, érzékeny, minimál-invazív elemanalitikai módszer. Kézenfekvő választás, ha ötvözetek legfontosabb összetevőinek kvalitatív analizésére van szükség, vagy ha azt akarjuk eldönteni, hogy két fémtárgy anyaga azonosnak tekinthető-e. A lézer fókuszálásával és az impulzus energiájának szabályozásával tág határok közt változtatható a mintavételi térfogat, így optimalizálható a mérés térbeli felbontása és a jel-zaj viszony.

A fentiekben néhány példán mutattuk be a módszer restaurátori, archeometriai alkalmazhatóságát, tulajdonságait. Rámutattunk, hogy a LIBS alkalmas a fémek felületi rétegében bekövetkező eleműdulás kimutatására, valamint statisztikai elemzéssel megkülönböztethető egy ötvözet a belőle újraöntéssel előállított anyagtól.

A LIBS egyszerű, gyors vizsgálati módszer, mindenképpen helye van egy jól felszerelt, alapvető laboratóriumi technikával is ellátott múzeumi restaurátor műhelyben.

Köszönetnyilvánítás:

A szerzők köszönetüket fejezik ki Szatmáriné Bakonyi Eszter restaurátornak, Varga Máté és Szabó Máté régészeknek és Merencsics Tibornak a vizsgált mintadarabok biztosításáért és a problémafelvetésekért.

A jelen tudományos közleményt a Pécsi Tudományegyetem alapításának 650. évfordulója emlékének szenteljük.

Irodalom

ARAFAT, A., NA'ESB, M., KANTARELOUC, V., HADDAD, N., GIAKOUMAKI, A., ARGYROPOULOS, V., ANGLOS, D. AND KARYDAS A-G. (2013): Combined in situ micro-XRF, LIBS and SEM-EDS analysis of base metal and corrosion products for Islamic copper alloyed artefacts from Umm Qais museum, Jordan. *Journal of Cultural Heritage* **14** 261–269.

BÄUERLE, D. (2000): *Laser Processing and Chemistry*, Springer, New York, 788 pp.

CILIBERTO, E. & SPOTO, G. (2000): *Modern analytical methods in art and archaeology. Chemical analysis, monographs on analytical chemistry and its applications*. Vol. 155, John Wiley, New York, 784 pp. .

CORSI, M., CRISTOFORETTI, G., HIDALGO, M., LEGNAIOLI, S., PALLESCHI, V., SALVETTI, A., TOGNONI, E. & VALLEBONA, C. (2006): Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: A new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils. *Applied Geochemistry* **21** 748–755

CREMERS, D. A. & RADZIEMSKI, L. J. (2006): *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley, New York, 302 pp.

FORTES, F. J., CORTES, M., SIMÓN, M. D., CABALIN, L. M. & LASERNA, J. J. (2005): Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **554** 136–143.

FOTAKIS, C. ed. (2006), *Lasers in the preservation of cultural heritage; Principles and applications*. Taylor & Francis, New York, 306 pp.

HEGAZY, H., ABDEL-WAHAB, E.A., ABDEL-RAHIM, F. M., ALLAM, S.H. & NOSSAIR, A.M.A. (2014): *Laser-induced breakdown spectroscopy: technique, new features, and detection limits of trace elements in Al base alloy*. *Appl. Phys.* **B 115** 173–183.

KOVÁCS, J., SAJÓ, I., MÁRTON, ZS., JÁGER, V., HEGEDŰS, T., BEREZ, T., TÓTH, T., GYENIZSE, P. & POBODNI, A. (2015): Csátalja, the largest H4–5 chondrite from Hungary. *Planetary and Space Science* **105** 94–100.

LEGNAIOLI, S., LORENZETTI, G., PARDINI, L., PALLESCHI, V., DIAZ PACE, D.M., ANABITARTE GARCIA, F., GRASSI, R., SORRENTINO, F., CARELLI, G., FRANCESCONI, M., FRANCESCONI F.&

BORGOGNI R. (2012): Laser-induced breakdown spectroscopy application to control of the process of precious metal recovery and recycling. *Spectrochimica Acta Part B* **71-72** 123–126.

MARTORANO, M. A. & CAPOCCHI, J. D. (2000): Effects of Processing Variables on the Microsegregation of Directionally Cast Samples. *Metallurgical and Materials Transactions A* **31A** 3137–3148.

MCCANTA, M. C., DOBOSH, P. A., DYAR, M. D. & NEWSOM, H. E. (2013): Testing the veracity of LIBS analyses on Mars using the LIBSSIM program. *Planetary and Space Science* **81** 48–54.

OSTICOLI, I., WOLF, M. & ANGLOS D. (2008): An optimization of parameters for application of a laser-induced breakdown spectroscopy microprobe for the analysis of works of art. *Applied Spectroscopy* **62/11** 1241–1249.

SHLENS, J. (2009): *A Tutorial on Principal Component Analysis*. Version 3.01. <http://www.sn1.salk.edu/~shlens/pca.pdf>

TÓTH, T. F. & MÁRTON, ZS. (2010): Műtárgyak vizsgálata LIBS spektroszkópiával. *Archeometriai Műhely* **7/2** 141–147.