



Българска академия на науките
Институт по физика на твърдото тяло
„Академик Георги Наджакон“

Бул. Цариградско шосе 72, 1784 София; <http://www.issp.bas.bg>; тел. +359 2 875 8061; факс: +359 2 416 9357

Виктория Тодорова Атанасова

ПРИЛОЖЕНИЕ НА ЛАЗЕР С ПАРИ НА МЕДЕН БРОМИД ЗА РЕСТАВРАЦИЯ НА ПАМЕТНИЦИ НА КУЛТУРНОТО НАСЛЕДСТВО

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен
“Доктор”

Специалност: Физика на вълновите процеси

**Научен ръководител:
доц. д-р Маргарита Грозева**

Дисертацията се състои от 130 страници, 49 фигури, 19 таблици и 88 цитирани литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и насочен към защита от научен семинар на Направление „Лазерна физика и физика на атомите, молекулите и плазмата“, Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков“ – БАН, състоял се на 11.07.2017 г.

<http://www.issp.bas.bg>

ISSP-BAS-2017-PhD021

Защитата на дисертационния труд ще се състои

..... от часа в залана Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков“ – БАН, бул. „Цариградско шосе“ 72, пред научно жури в състав:

1. **акад. Никола Съботинов**
2. **проф. дфн Кирил Благоев – ИФТТ-БАН**
3. **проф. дфн Николай Недялков – ИЕ-БАН**
4. **доц. д-р Георги Мавров – ИФ-СУ**
5. **доц. д-р Маргарита Грозева – ИФТТ-БАН**

акад. степен, длъжност, име

Актуалност на тематиката и състояние на изследванията

Опазването на културно-историческото наследство е основно етично задължение на съвременното общество, а също и предизвикателство за науката и технологиите. Паметниците често са подложени на редица влияния в следствие на фактори на околната среда и човешката дейност, които водят до тяхната постепенна физическа деградация и загуба на естетически вид. В този смисъл основната цел на реставрацията е стабилизирането на обектите, предотвратявайки тяхната по-нататъшно разрушаване и придаването на автентичен вид [1].

Един от първите етапи в реставрационния процес е почистването на повърхността, целящо отстраняването на повърхностни замърсявания до степен, ненарушаваща физическата цялост на оригиналната повърхност. Съществуват много видове техники за почистване от механично или химично естество, но обикновено тяхното приложение е трудно за контролиране и в много случаи липсва възможността за селективно взаимодействие само с отложения върху повърхността неоригинален слой [2]. Лазерното почистване предлага различен подход, тъй като дава предимства, като безконтактност и селективност на взаимодействието, контрол, прецизност, автоматизация на процеса и др. [1], [3].

Лазерното почистване се базира на явлението лазерна аблация, което представлява повърхностното отстраняване на материал от даден образец, облъчван с лазерен източник [4]. Основата на процеса е концентрирането на огромно количество енергия на повърхността на материала за много кратко време ($\leq ns$). Това води до бързо покачване на температурата и изпаряване на вещество от повърхността. Принципът на лазерната техника за почистване в реставрацията се състои в селективното изпаряване на нежеланата повърхностна материя. В повечето случаи лазерната техника се характеризира с т. нар. самоограничаващ ефект, т.е. лъчението с дадена дължина на вълната се поглъща силно от замърсяващия слой, водейки до неговото премахване, и се отразява, щом достигне до слабо поглъщащата оригинална повърхност [5]. В някои случаи този ефект не се проявява, което изисква прилагането на други методи за контрол на почистването, като например сканиране на лъча с галво-скенер или прецизни моторизирани дву- или триизмерни позициониращи маси при високо-честотните лазери [6]–[8].

В световен мащаб се използват различни видове лазерни източници, като най-често цитираните в литературата са Nd:YAG лазерът, генериращ лъчение на основната и различните хармонични честоти, Er:YAG, CO₂, ексимерните лазери, Ti:Sapphire и др., прилагани успешно за реставрацията на камък, керамика, метали, картини, хартия, текстил, дърво и др., за отстраняване на багрила, мастила, стари лакове, графити, биологични замърсители; консервиране на патина или други повърхностни покрития и др. [4].

Доколкото ни е известно, има само една публикация, демонстрираща потенциала на лазера с медни пари за почистване на мрамор и хартия [9]. Лазерът с пари на меден бромид (CuBrVL) е модифицирана версия на лазера с чисти медни пари. Той предлага някои технологични подобрения на лазерната производителност за този вид лазери [10]. Неговите уникалните характеристики осигуряват няколко предимства пред други широко използвани лазери в реставрационната практика, които биха спомогнали за неговото установяване като надежден източник за почистване. Лазерът с пари на меден бромид е директен източник във видимата спектрална област (510,6 nm и 578 nm), генериращ лъчение с наносекундна продължителност на импулса (~ 30 ns), с висока изходна мощност (до 100 W), на висока честота на повторение (до 50 kHz) и с отлично качество на лъча (дифракционно ограничен) [11]. Тези съображения мотивират избора на тематика на настоящия дисертационен труд.

Цели и задачи

Целта на дисертационния труд е да демонстрира потенциала за използване на лазера с пари на меден бромид за реставрация на паметници на културното наследство и по-конкретно – камък и хартия. За да се постигне тази цел, трябва да бъдат изпълнени следните задачи:

1. Проектиране и създаване на експериментална установка за лазерно почистване;
2. Подготовка на образци от камък и хартия с изкуствено нанесени различни замърсявания, които се срещат често в реставрационната практика;
3. Определяне на лазерните работни параметри, подходящи за всеки случай;

4. Диагностична оценка на обработените повърхности преди и след лазерното почистване;
5. Сравнение на ефективността на почистване с тази на конвенционално използвани видове лазери и други техники за почистване;
6. Проектиране, създаване и приложение на система за лазерно-индуцирана флуоресценция (ЛИФ) за анализ и повърхностна оценка преди и след лазерното почистване.

Структура на дисертацията

Дисертацията се състои от четири глави, изводи, списък на публикациите, забелязаните цитати и участията в конференции, на които се базират изследванията в този труд, и списък с цитираните литературни източници.

Дисертацията започва с кратък увод в засегнатата тематика, който съдържа поставената цел и задачите, които трябва да се изпълнят за постигането ѝ. В *Глава 1* е представен литературен обзор на основните проблеми в реставрацията на паметници на културното наследство, разгледани са лазерно-базираните методи, използвани в консервационната практика, като специално внимание е обърнато на лазерното почистване и на някои лазерни аналитични техники. Очертани са също основните принципи на взаимодействие на лазерното лъчение с веществото и механизмите на лазерна аблация. На края на главата е поставен акцент върху лазера с пари на меден бромид като нов неизследван източник за лазерно почистване на обекти на културното наследство. В *Глава 2* са показани експерименталните методи, използвани за изпълнение на задачите, подробно описание на разработените експериментални установки и използваните техники за оценка. *Глава 3* е посветена на методологията за почистване и са представени резултатите от почистването на различни често срещани замърсявания върху исторически паметници, сгради и документи. Изследвани са случаи на замърсявания със: сажди, мазнини, парафин и прах върху мрамор като характерни за религиозните храмове; графити бои върху мрамор, варовик и гранит като пример за увреждане на архитектурното наследство, дължащо се на вандализъм; деструктирали слоеве и други замърсявания върху каменни паметници и фасади, изложени на фактори на околната среда; и петна от мастила, сажди и ръжда върху хартия, често срещани в библиотечните фондове и архивите. В *Глава 4* е представена разработената система за лазерно-индуциран

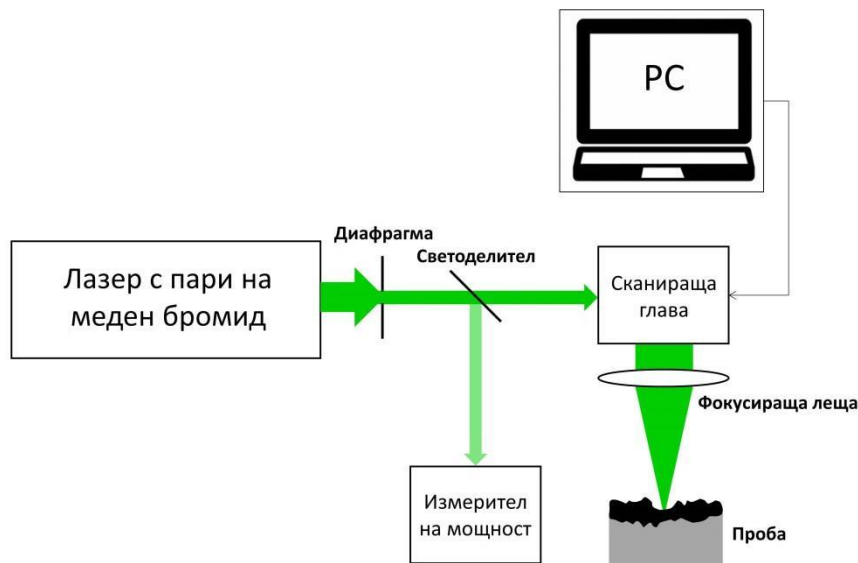
флуоресцентен (ЛИФ) анализ и първоначални експериментални резултати. В глава *Заклучение* са систематизирани най-значимите резултати, основните приноси на дисертационния труд, както и личните приноси на автора. Дисертацията завършва със списък на публикациите, забелязаните цитати, участията в национални и международни конференции и списък с цитираните литературни източници.

Експериментални методи

За изпълнението на поставените задачи са изградени няколко експериментални лазерни системи. Режимите на почистване са подбрани чрез оптимизиране на работните параметри на две лазерни системи с лазер с пари на меден бромид. Едната е лабораторна система (CuBrVL), другата е индустриална на фирмата Pulsight (CuBrVL MOPA). Първоначалните експерименти по лазерно почистване са направени на лабораторната система. Всички резултати, представени в дисертацията, са получени с индустриалната система. Ефективността на почистване е сравнена с тази при Nd:YAG лазер, генериращ лъчение в инфрачервения и зеления спектрален диапазон и с фемтосекунден Ti:Sapphire лазер с възможност за фина настройка на генерираната дължина на вълната в широк спектрален диапазон (UV-NIR). На *Фиг. 1* е показана примерна схема на експериментална установка за лазерно почистване. В случая е представена системата с CuBrVL, която е окомплектована със сканираща глава с възможност за движение на лъча в произволни контури и с различни скорости. За най-добра покривност на площите е избран растерен модел на сканиране за всички експерименти. Работните параметри на всички използвани лазерни системи са систематизирани в *Таблица 1*.

Таблица 1. Параметри на лазерните системи.

Лазер	Дължина на вълната [nm]	Прод. на импулса [ns]	Честота на повт. на имп. [Hz]	Енергия в импулса/ Ср. изх. мощност
Nd:YAG	1064	8 ns	1 and 10	500mJ
	532	8 ns	1 and 10	80mJ
CuBrVL	510.6	30 ns	20k	300 μ J/ 6 W
CuBrVL MOPA	510.6	30 ns	Max 20k	250 μ J/ 5W
Ti:Sapphire	240 – 2600	35 fs	1 k	5 mJ

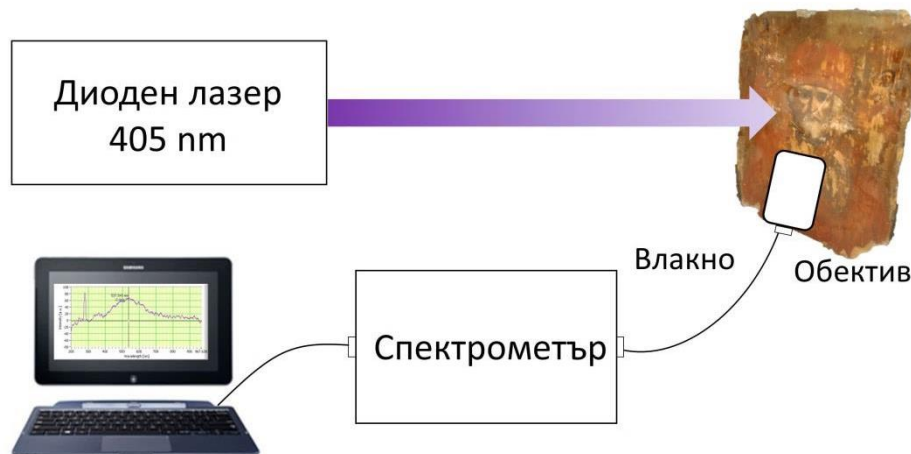


Фиг. 1. Примерна схема на експериментална установка за лазерно почистване.

Оценката на резултатите е направена с различни диагностични техники: дигитална микроскопия за оценка на морфологията на повърхността преди и след почистване; спектрофотометрия за определяне на пълното дифузно отражение от полу-сфера в широк спектрален диапазон (200 – 2200 nm) за замърсяванията и чистата повърхност, като по този начин се прави оценка за степента на оптично поглъщане на лазерната енергия от съответния материал при използваните дължини на вълните; рентгено-флуоресцентен анализ за идентификация на химичния състав на повърхностите преди и след почистване; лазерно-индуциран флуоресцентен анализ за повърхностна оценка на каменни образци преди и след почистване. ЛИФ е използвана и за анализ на някои често срещани пигменти и свързатели в произведения на изкуството.

Схема на изградената система за лазерно-индуциран флуоресцентен анализ е показана на Фиг. 2. Типичната експериментална схема за ЛИФ анализ включва възбуждащ ниско-интензивен лазерен източник, оптична система за събиране на сигнала и система от спектрограф-детектор, трансформираща сигнала в съответния спектър [12]. Като възбуждащ източник се използва диоден лазер, генериращ 405 nm в непрекъснат режим с максимална средна изходна мощност 200 mW. Сигналят се

събира чрез обектив и влакно и се анализира от спектрометър с работен диапазон 300 – 850 nm и 1 nm пространствена резолюция.



Фиг. 2. Схема на изградената система за лазерно-индуциран флуоресцентен анализ.

Лазерно почистване

Лазерно почистване на камък

Описани са основните експериментални резултати от лазерно почистване на няколко често срещани замърсявания върху исторически паметници и сгради в градската среда: сажди, мазнина, восък и прах; аерозолни графити бои; деструктурирани слоеве и други замърсявания от околната среда.

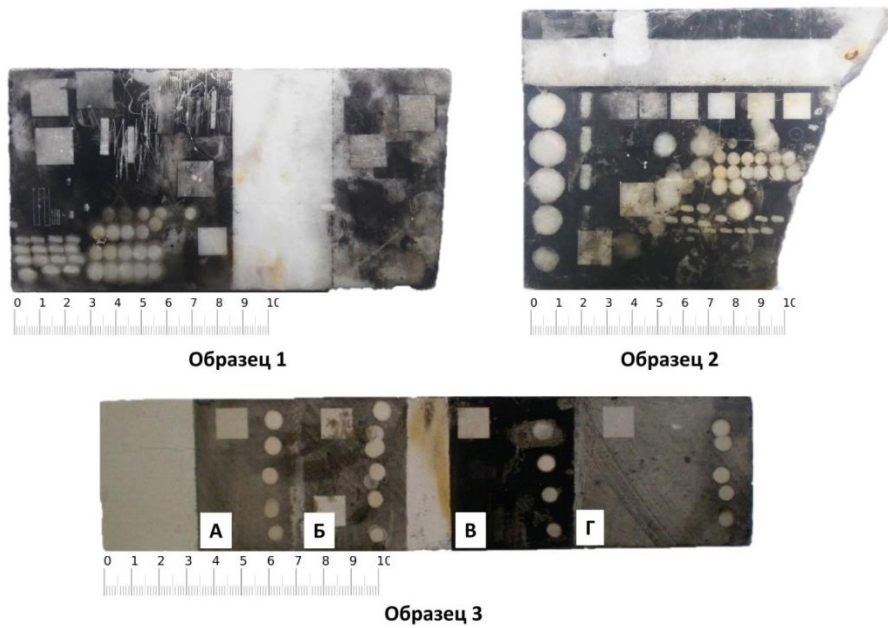
Сажди, мазнина, восък и прах върху мрамор

Тъй като замърсяванията съдържащи сажди са силно поглъщащи, а мраморната повърхност е слабо поглъщащ материал за целия спектрален диапазон, този случай е избран за първоначално тестване на работните режими на лазерите. Тези замърсявания са типично срещани в религиозните храмове в резултат на горенето на свещи и тамян. Тестовите образци, които са подготвени, са изобразени на Фиг. 3. На всеки образец е оставена по една незамърсена повърхност за сравнение. Експериментите по почистване са направени с лазер с пари на меден бромид и

Nd:YAG лазер, генериращ 1064 nm и 532 nm, като Образец 3 е облъчван само с 1064 nm. Съответните работни параметри на двете системи са представени в *Таблица 2*. Част от резултатите са представени на *Фиг. 4*.

Таблица 2. Работни параметри на двете системи.

Лазерна система	Постоянни параметри	Променливи параметри
Nd:YAG 1064 nm/ 532 nm	Дължина на вълната (1064 nm/ 532 nm); Продължителност на импулса (8 ns); Размер на петното: d = 4.7 mm при 1064 nm; d = 5×2.4 mm при 532 nm	Енергия в импулса: 30 – 100 mJ при 1064 nm; 20 – 70 mJ при 532 nm; Честота на повторение на импулсите (1 Hz и 10 Hz) Брой импулси (5, 10, 30, 50)
CuBrVL	Дължина на вълната (510.6 nm); Продължителност на импулса (30 ns); Честота на повторение на импулсите (20 kHz); Енергия в импулса (250 μJ); Скорост на сканиране: 100 mm/s за образци 1 и 2/ 175 mm/s за образец 3; Разстояние до фокуса: 5 mm за образци 1 и 2; 4 mm за образец 3; Разстояние между сканираните линии (50 μm)	Брой сканирания (1 и 2)



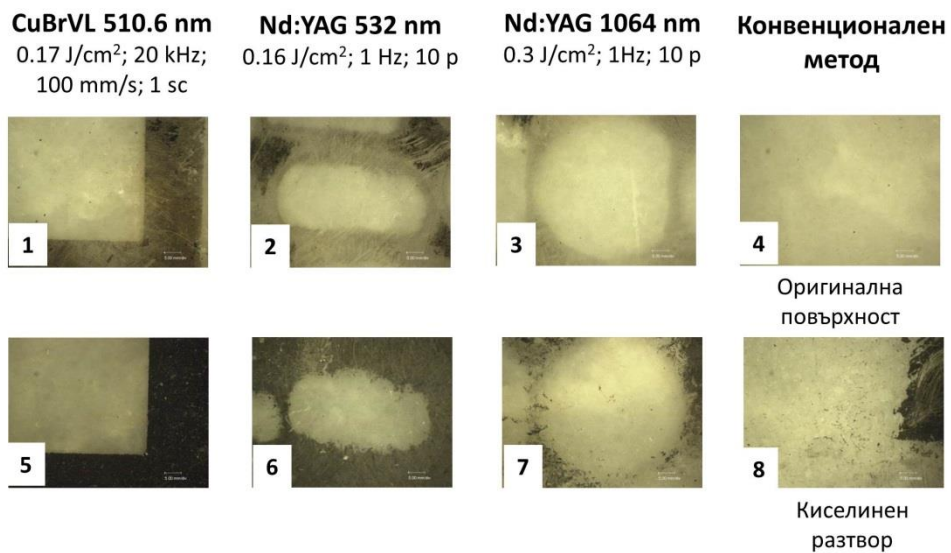
Фиг. 3. Тестови образци от мрамор:

Образец 1 – гланциран мрамор със сажди и прах;

Образец 2 – гланциран мрамор със сажди, мазнина и прах;

Образец 3 – матов мрамор с: А – избърсани сажди и мазнина; Б – избърсани сажди с восък;

В – сажди; Г – избърсани сажди.



Фиг. 4. Дигитална микроскопия на лазерно почистване на Образец 1 (1 – 3), Образец 2 (5 – 7) и конвенционално почистване на Образец 2 (8). Увеличение – 50.

Легенда: sc – сканирания; p – импулси.

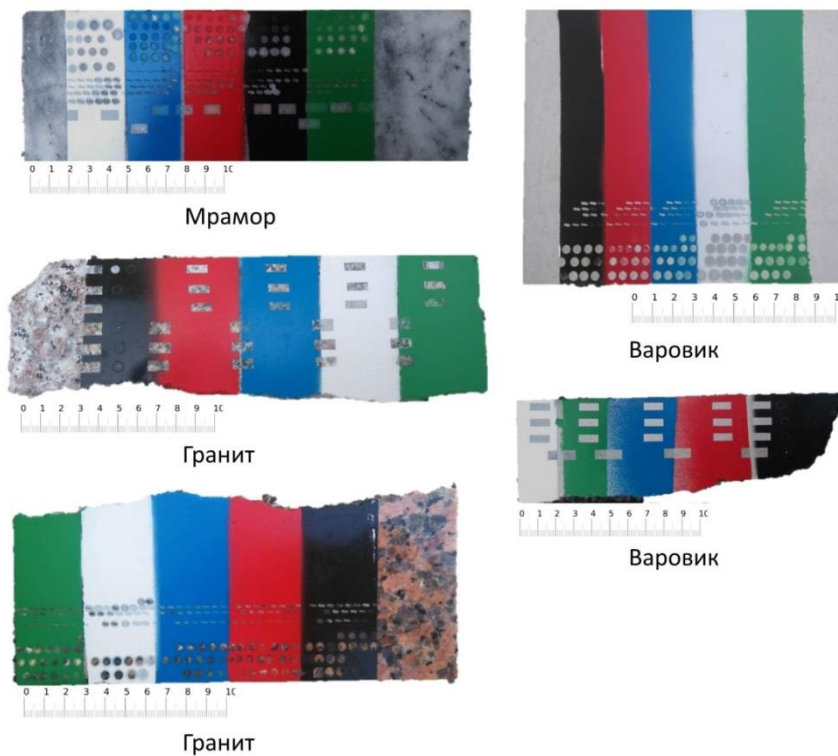
Резултатите, получени с двата лазера са съпоставими що се отнася до степен на премахване на замърсяванията. Относно по-бързото и равномерно почистване на големи площи, лазерът с пари на меден бромид е по-ефективен поради високата честота на повторение на импулсите и сканирането на лъча. Това е основно предимство при избора на подходящ лазерен източник за почистване. Показано е, че лазерният метод е подходящ за почистване на замърсявания, свързани с интериора на религиозните храмове. Изключение прави замърсяването, съдържащо парафин, тъй като при облъчване с лазер не се отстранява и се появяват жълто-кафяви петна по повърхността. Направено е сравнение с конвенционална техника за почистване. Резултатите са обсъдени с реставратор и са обобщени в *Таблица 3*.

Таблица 3. Оценка на степента на почистване на различните замърсявания от мрамора.

Образец	CuBrVL	Nd:YAG 532 nm	Nd:YAG 1064 nm	Киселинен разтвор
Образец 1	Добро	Добро	Добро	
Образец 2	Добро	Добро	Добро	Средно
Образец 3: Област А	Добро		Добро	
Образец 3: Област Б	Неподходящо		Неподходящо	
Образец 3: Област В	Добро		Добро	
Образец 3: Област Г	Добро		Добро	

Графити върху мрамор, варовик и гранит

Графитите са широко разпространен проблем, застрашаващ не само естетическия облик на градската среда, но и икономическата и културна стойност на архитектурното наследство [13]. За целта на експеримента са подготвени няколко тестови образци от различни видове камък, които се срещат най-често като градивен материал на паметници, сгради и фасадни облицовки. Това са мрамор, варовик и гранит. Върху тях са нанесени пет различни аерозолни графити бои: черна, червена, синя, зелена и бяла. На всеки образец е оставена по една незамърсена област за сравнение (*Фиг. 5*). Експериментите по почистване са направени с лазер с пари на меден бромид и Nd:YAG лазер, генериращ излъчване с дължина на вълната 1064 nm и 532 nm, като съответните работни параметри на двете системи са представени в *Таблица 4*.



Фиг. 5. Тестови образци от мрамор, варовик и гранит с графити бои.

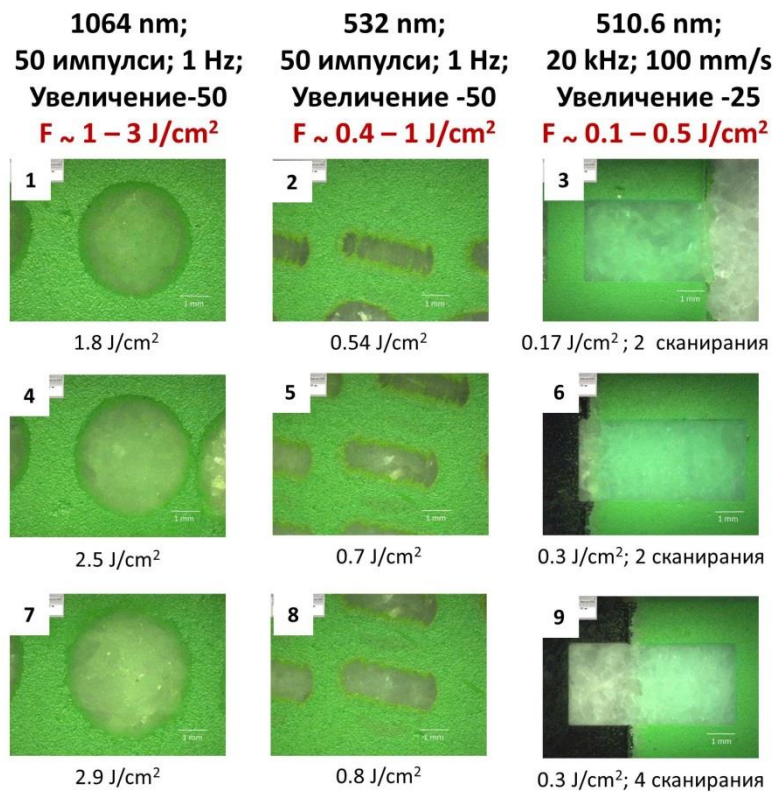
Таблица 4. Работни параметри на двете системи.

Лазерна система	Постоянни параметри	Променливи параметри
Nd:YAG 1064 nm/ 532 nm	Дължина на вълната (1064 nm/ 532 nm); Продължителност на импулса (8 ns); Размер на петното (d = 3.8 mm при 1064 nm/ d = 3.8×1.3 mm при 532 nm)	Енергия в импулса (80 – 250 mJ при 1064 nm/ 15 – 40 mJ при 532 nm); Честота на повт. (1 Hz и 10 Hz) Брой импулси (5, 10, 30, 50, 100, 200, 300)
CuBrVL	Дължина на вълната (510.6 nm); Прод. на импулса (30 ns); Честота на повт. (20 kHz) Енергия в импулса (250 μJ); Скорост на скан. (100 mm/s) Разст. м/у скан. линии (50 μm)	Размер на петното (50×110μm – 500×650μm) Брой сканирания (1, 2, 4 и 8)

Методология за лазерно почистване. Методологията включва предварителна оценка на замърсяването и оригиналния материал, лазерно почистване и последваща оценка на ефективността от третирането [14]. За целта на случаен принцип е подбран един тестов образец, който в случая е мрамор, замърсен със зелена аерозолна графити боя. Като предварителна оценка на оптичните свойства на материалите е направено спектрофотометрично измерване на пълното дифузно отражение (R) на мрамора и боята за дължините на вълните на облъчване. Така може да бъде определено оптичното поглъщане $A = I - R$, съответстващо на частта лазерно лъчение, ефективно погълната от материала. Когато оптичното поглъщане на замърсяването е по-високо от това на оригиналната повърхност, може да се зададе безопасен работен диапазон от плътности на потока на енергията, като по този начин се осигуряват условия за постигане на само-ограничаващия ефект на лазерното почистване [15]. Спектърът на пълно дифузно отражение на боята и мрамора, измерен в спектралния диапазон 320 – 2000 nm, е показан на *Фиг. 7*. От резултатите може да се заключи, че в този случай би следвало да се наблюдава самоограничаващият ефект на лазерното почистване и да се установи безопасен работен диапазон.

Като предварителна оценка на химичният състав на двата материала е направен и качествен и количествен рентгено-флуоресцентен (XRF) анализ. Показано е, че и двата материала съдържат калций, но само в състава на графити боята присъства титан. Следенето на процентното съдържание на тези два химически елемента в материалите ще даде информация за степента на почистване.

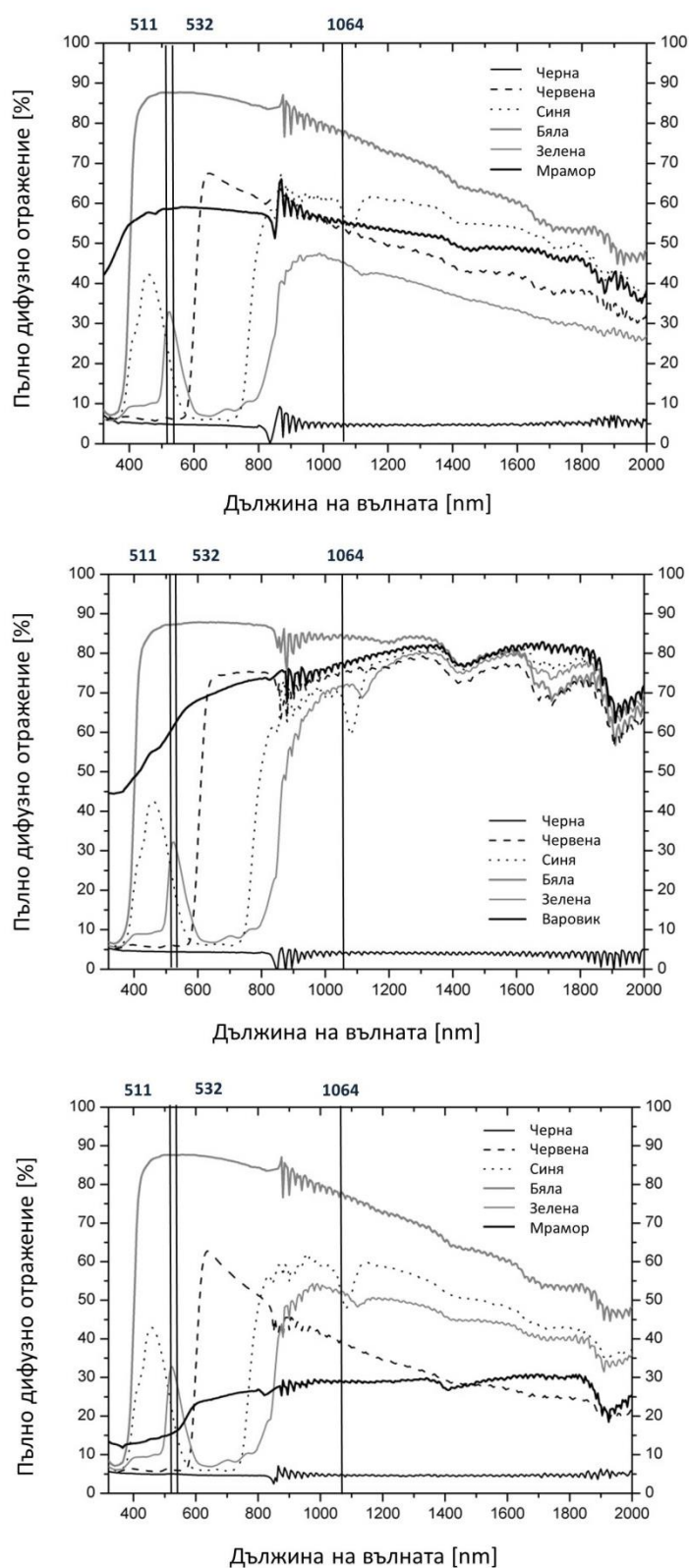
Първата стъпка в процеса на лазерно почистване е задаването на безопасен работен диапазон от плътности на потока на енергията, като се определят праговете на аблация на замърсяването и оригиналния материал (оцветени в червено на *Фиг. 6*). На *Фиг. 6* са показани лазерно-третирани области при три стойности на плътността на енергийния поток за всяка дължина на вълната – малко над прага на аблация на графити боята (области 1 – 3), средна стойност (4 – 5) и малко под прага на аблация на мрамора (7 – 9).



Фиг. 6. Дигитална микроскопия на лазерно почистване на зелена графити боя от мрамор при три стойности на плътността на енергийния поток за всяка дължина на вълната.

Последващата оценка на третираните области е направена с рентгено-флуоресцентен анализ. От изследването става ясно, че с увеличаване плътността на потока на енергията количеството на титана намалява, респективно нараства ефективността на лазерното почистване. Въпреки това от практическа гледна точка е за предпочитане да се прилагат плътности на енергията малко над прага на аблацията на замърсяването, за да се гарантира безопасността на оригиналната повърхност. Оценката на морфологията на повърхността на третираните области е направена с дигитална микроскопия, като не се забелязват особени изменения при посочените плътности на енергията.

На Фиг. 7 са показани спектрите на пълното дифузно отражение на петте цвята графити бои и трите вида камък за спектралния диапазон 320 – 2000 nm. Вижда се, че може да се зададе безопасен работен диапазон от плътности на енергията, но в някои случаи физичните свойства на камъка и боята като твърдост, порьозност и

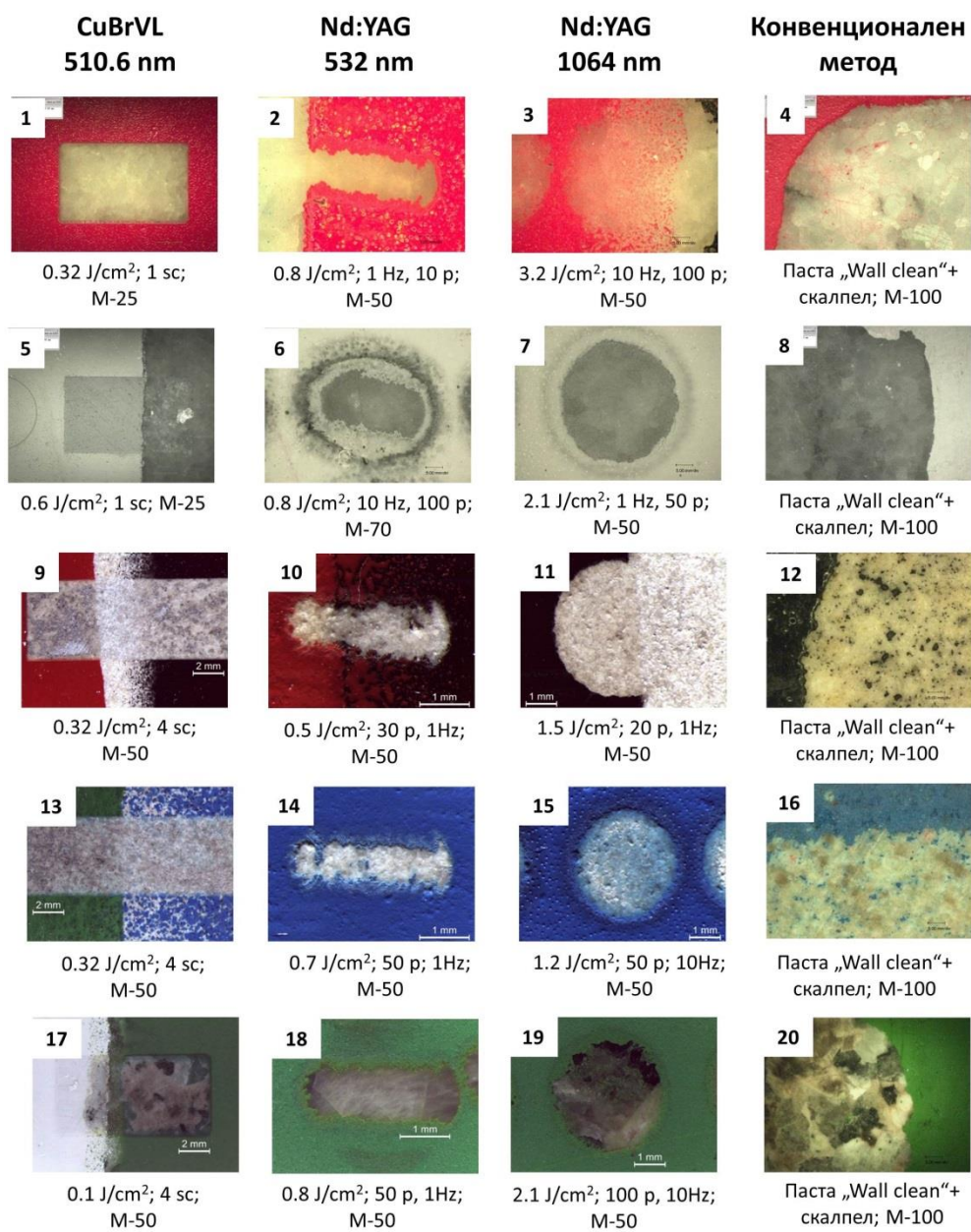


адхезия, имат преобладаваща роля за ефективността на почистване. Работните диапазони за трите случая са дадени в Таблица 5. Част от резултатите са представени на Фиг. 8. В общия случай на изследваните графити бои върху различните типове камък е показано, че лазерът с пари на меден бромид може да се използва за ефективно почистване. Резултатите, получени с тази лазерна система са сравними и в някои случаи по-добри, отколкото при Nd:YAG лазера и използваната конвенционална техника.

Фиг. 7. Спектри на пълно дифузно отражение от полу-сфера на графити боите, мрамора, варовика и гранита.

Таблица 5. Работни диапазони от плътности на енергията за трите случая.

	CuBrVL	Nd:YAG 532 nm	Nd:YAG 1064 nm
Мрамор – графити	0.1 – 0.5 J/cm ²	0.4 – 1 J/cm ²	1 – 3 J/cm ²
Варовик – графити	не е определен	0.4 – 0.8 J/cm ²	1 – 2 J/cm ²
Гранит – графити	0.1 – 0.5 J/cm ²	0.4 – 1 J/cm ²	1 – 3 J/cm ²

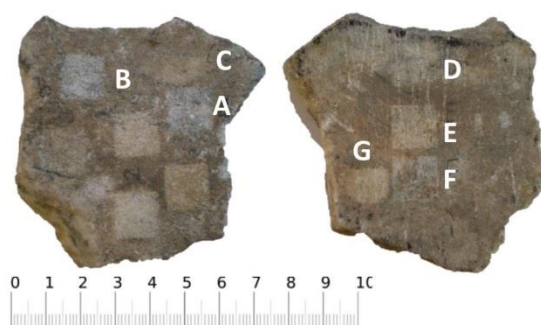


Фиг. 8. Дигитална микроскопия на почистване на графити бои от мрамор (1 – 8), варовик (9 – 16) и гранит (17 – 20). Легенда: sc – сканирания; p – импулси; M – увеличение.

Ефективността на почистването с CuBrVL системата се дължи на високата честота на повторение на импулсите и възможността за сканиране на лъча, което от своя страна осигурява бързо и равномерно отстраняване на замърсявания от големи площи. Процесът е контролируем, тъй като се осъществява постепенно премахване (слой по слой) на нежелания материал. Изключение прави варовикът, при който безопасен работен диапазон за CuBrVL системата не е определен поради факта, че праговете на аблация за боите и камъка са близки като стойности. Като цяло този тип камък е силно порьозен, което улеснява адхезията на боята към повърхността и по този начин почистването с който и да е метод се затруднява. По мнението на реставратор може да се постигнат задоволителни резултати в комбинация с друга техника като измиване с гореща вода или прилагане на химически разтворител след лазерното третиране. Резултатите са обсъдени с реставратор и са обобщени в Таблица 6.

Таблица 6. Оценка на степента на почистване на графити боите от различните типове камък.

Метод на почистване	Черна	Бяла	Зелена	Синя	Червена
Мрамор					
Nd:YAG 1064 nm	Добро	Добро	Средно	Средно	Средно
Nd:YAG 532 nm	Добро	Добро	Средно	Средно	Добро
CuBrVL 510.6 nm	Добро	Разруш.	Средно	Средно	Добро
Паста “Wall clean” и скалпел	–	Добро	–	–	Добро
Варовик					
Nd:YAG 1064 nm	Добро	Добро	Средно	Средно	Разруш.
Nd:YAG 532 nm	Добро	Средно	Средно	Средно	Средно
CuBrVL 510.6 nm			Р а з р у ш е н и е		
Паста “Wall clean” и скалпел	Средно	–	Средно	–	–
Гранит					
Nd:YAG 1064 nm	Разруш.	Добро	Средно	Средно	Средно
Nd:YAG 532 nm	Разруш.	Добро	Средно	Средно	Добро
CuBrVL 510.6 nm	Добро	Средно	Средно	Средно	Добро
Паста “Wall clean” и скалпел	–	–	Средно	–	–



A)



A

510.6 nm, 4.8 J/cm²,
155 mm/s., 1 sc



B

510.6 nm, 3.3 J/cm²,
155 mm/s., 1 sc



C

510.6 nm, 1.6 J/cm²,
155 mm/s., 1 sc



D

510.6 nm, 0.8 J/cm²,
155 mm/s., 2 sc



E

510.6 nm, 0.8 J/cm²,
75 mm/s., 2 sc



F

510.6 nm, 1.6 J/cm²,
75 mm/s., 2 sc



G

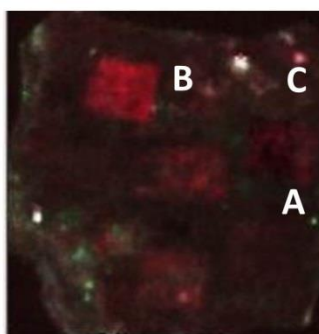
1064 nm, 1 J/cm²



H

1064 nm, 1.8 J/cm²

Б)



Автентичен мраморен образец

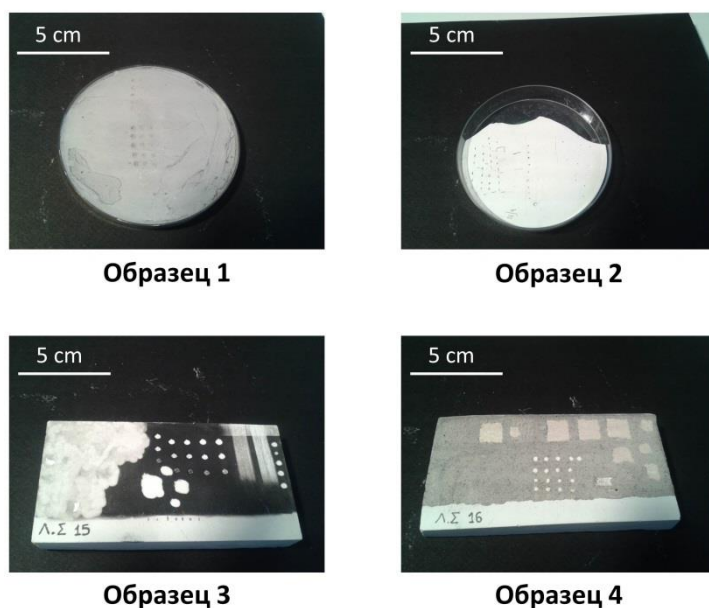
Работните режими и на двете лазерни системи за почистване – CuBrVL и Nd:YAG, са тествани върху автентичен мраморен образец – плочка, намерена при разкопките на древния град Сердика (2-ри век от н.е.). И при двата лазера са постигнати оптимални работни режими, като са отстранени замърсяващите слоеве и е запазена естествената патина на камъка. Ефективността на почистването е оценена с цифрова микроскопия (Фиг. 9 – А)) и лазерно-индуцирана флуоресцентна образна диагностика, направена в *CERTO – INOE 2000*, Букурещ, Румъния (Фиг. 9 – Б)). Анализът ясно показва областите с повредена от лазерното почистване повърхност.

Фиг. 9. Лазерно почистване на автентичен мраморен образец, открит при разкопките на древния град Сердика (2-ри век от н.е.).
А) Цифрова микроскопия;
Б) Лазерно-индуцирана флуоресцентна образна диагностика.

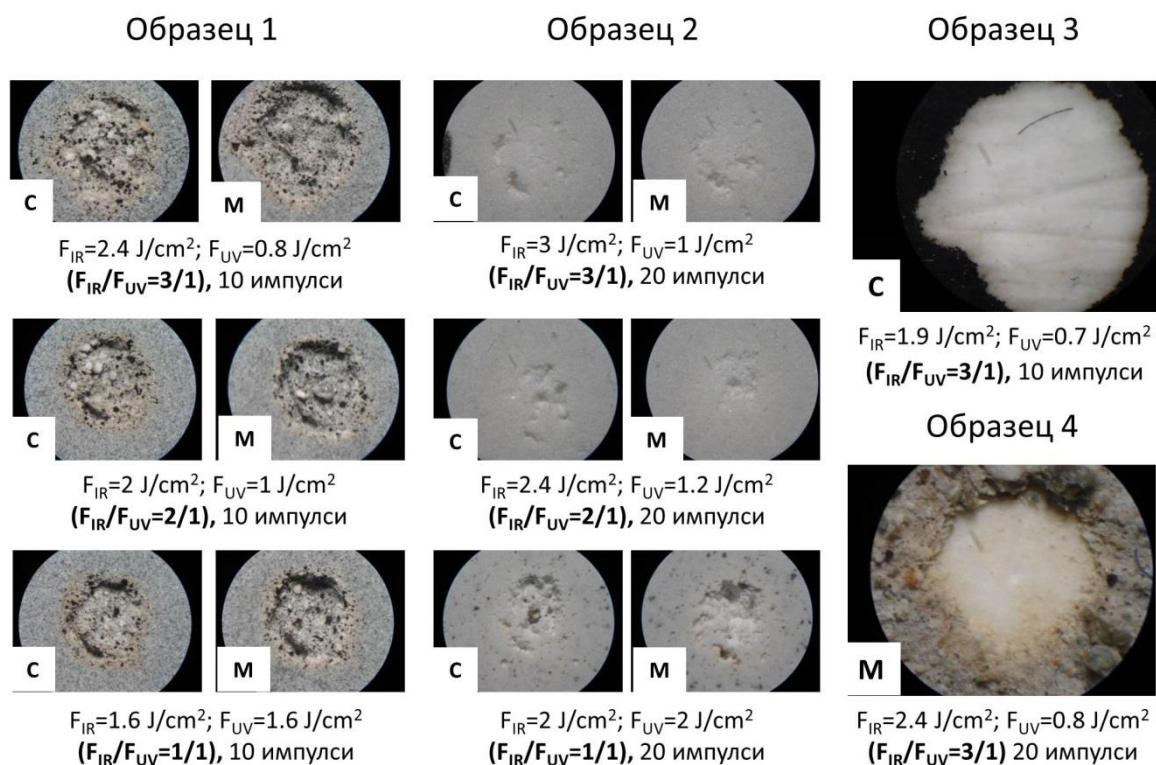
Деструктурирали слоеве и други замърсявания от околната среда върху каменни паметници

Пожълтяването на каменни повърхности в следствие на лазерно почистване с инфрачервена дължина на вълната е неблагоприятен страничен ефект, който е обект на проучвания на много изследователски групи [16]–[19]. Експериментите в тази подглава са посветени на изследването на този феномен. Те са част от многогодишно проучване на групата *Фотоника за културното наследство в Института за електронни структури и лазери – FORTH, Крит, Гърция*, като са извършени със специално създаден прототип на Nd:YAG лазер в Q-модулация, генериращ едновременно фундаменталната (1064 nm, IR) и третата хармонична (355 nm, UV) честоти, като двата снопа са пространствено и времево препокрити. По време на експериментите е изменяно съотношението между плътностите на енергиите на двата лъча. Подготвени са няколко опитни образци, симулиращи различни случаи на замърсявания, често срещани по каменни паметници на културата (*Фиг. 10*): Образец 1 е направен от гипс с 5 % въглеродни примеси; Образец 2 е направен от чист гипс без примеси; Образец 3 представлява от гипсова подложка, покрита с тънък слой сажди; и Образец 4 е гипсова подложка, покрита с хомогенен компактен слой замърсявания от околната среда. Част от резултатите са показани на *Фиг. 11*.

Експериментите са извършени при сухо и мокро почистване, при три съотношения между плътностите на енергията на инфрачервеното (ИЧ) и ултравиолетовото (УВ) лъчения и различен брой импулси. Установено е, че оптимални резултати се получават при енергийно съотношение $F_{IR} / F_{UV} = 3/1$, при най-ниските възможни енергии и по-голям брой импулси. Изборът на това съотношение зависи от състава и морфологията на замърсяващия слой, като сумарната стойност на двете плътности на лазерната енергия трябва да бъде по-малка от прага за аблация на оригиналната повърхност и прага за аблация на замърсяването при третиране с ИЧ лъчение [20]. Когато частта на УВ лъчението нараства за сметка на ИЧ, дълбочината на кратера нараства също, което се дължи на превишаването на прага на разрушение на материала. Показано е, също така, че нанасянето на тънък воден филм последователно преди всеки импулс води до отделянето на повече материал от подложката (кратерите са по-дълбоки).



Фиг. 10. Опитни образци от гипс, симулиращи различни случаи на замърсявания.



Фиг. 11. Цифрова микроскопия на лазерно почистване в различни режими на опитните образци. Увеличение – 35. Легенда: с – сухо почистване, м – мокро почистване.

Тази техника се прилага за повишаване на ефективността на почистване в случаите на по-дебел и компактен слой замърсявания, който е здраво свързан към подложката [1], както е при Образец 4. Забелязано е, че страничният ефект на пожълтяване се проявява при наличие на примеси в състава на гипсовата подложка (Образец 1), което доказва, че причината за този ефект са термично-индуцирани химични реакции в замърсяванията.

Лазерно почистване на хартия

В тази подглава са описани основните експериментални резултати от лазерно почистване на няколко често срещани замърсявания върху хартия в библиотечните фондове и архивите. За целта на изследването в сътрудничество с реставратори от Националната библиотека „Св. Св. Кирил и Методий“ са подготвени хартиени образци от целулозна каша без пълнители и проклейки. Те са изкуствено замърсени с печатарско мастило и мастило от химикал (Образец 1), сажди (Образец 2) и ръжда (Образец 3). Подбрани са тези замърсявания, тъй като са основен проблем в реставрацията на библиотечни колекции [21]. На всеки образец е оставена незамърсена област за сравнение с оригиналната повърхност (Фиг. 12).



Фиг. 12. Опитни образци от хартия: Образец 1 – А) печатарско мастило, Б) мастило от химикалка; Образец 2 – сажди; Образец 3 – ръжда.

Експериментите са проведени с CuBrVL системата, Nd:YAG лазерът, генериращ двете дължини на вълните и фемтосекунден Ti:Sapphire лазер. Работните параметри на лазерите са посочени в Таблица 7.

Таблица 7. Работни параметри на трите лазерни системи при почистване на хартия.

Лазер	Постоянни параметри	Променливи параметри
CuBr VL	Дължина на вълната (510.6nm); Прод. на импулса (30ns); Размер на петното (95×195µm); Енергия в импулса (250µJ); Разст. м/у скан. линии (50µm)	Честота на повт. (800 Hz, 1.25 kHz и 3.3 kHz); Скорост на сканиране (120 mm/s и 200 mm/s); Брой скан. (15, 20, 30, 40 и 100)
Nd:YAG 1064 nm/ 532 nm	Дължина на вълната (1064nm/532nm); Прод. на импулса (8ns); Размер на петното (d=4mm за сажди и d = 2.8mm за ост. за 1064nm/ d = 3.2×1.4mm при 532nm)	Енергия в импулса (6 – 160 mJ for 1064 nm/ 3 – 40 mJ for 532 nm); Честота на повт. (1 Hz и 10 Hz); Брой импулси (5, 10, 30 и 50)
Фемтосекунден Ti:Sapphire	Прод. на импулса (30 fs); Честота на повт. (1 kHz); Размер на петното (140 µm) Брой сканирания (1)	Дължина на вълната (266nm, 511 nm, 578 nm and 1064 nm); Енергия в импулса (10 – 100µJ); Скорост на скан. (0.5–100mm/s) Разст. м/у скан. линии (15–35µm)

На *Фиг. 13* са показани спектрите на пълното дифузно отражение на мастилата, саждите и ръждата и съответната хартия, върху която са нанесени, за спектралния диапазон 200 – 2200 nm. Показано е, че процентното отражение на хартията и замърсяванията се различават, което предполага, че може да се зададе безопасен работен диапазон от плътности на енергията, но ефективността на почистването зависи от физико-химичните свойства, както на замърсяванията, така и на хартията. Работните диапазони на Nd:YAG лазера за трите случая са дадени в *Таблица 8*.

Таблица 8. Работни диапазони от плътности на енергията за трите случая.

Дължина на вълната [nm]	Образец 1 Печат. мастило	Образец 1 Маст. химик.	Образец 2	Образец 3
1064 nm	1 – 2.5 J/cm ²	–	0.1 – 2.5 J/cm ²	1 – 2.5 J/cm ²
532 nm	0.2 – 0.8 J/cm ²	0.2 – 0.8 J/cm ²	0.07 – 0.8 J/cm ²	0.2 – 0.8 J/cm ²



Тъй като плътността на енергията на CuBrVL е постоянна, работни диапазони не са определени. В случая важна роля за работните режими играят честотата на повторение на импулсите, скоростта на сканиране и броят сканирания, които определят броя импулси, попадащи в една точка и времето на експозиция. Това влияе на натрупващия ефект на импулсите и топлината в материалите. Част от резултатите са представени на *Фиг. 14*. Показано е, че системата с CuBrVL е подходяща за почистване на петна от сажди и мастило от химикалка.

Фиг. 13. Спектри на пълно дифузно отражение от полу-сфера на мастилата, саждите, ръждата и хартията.

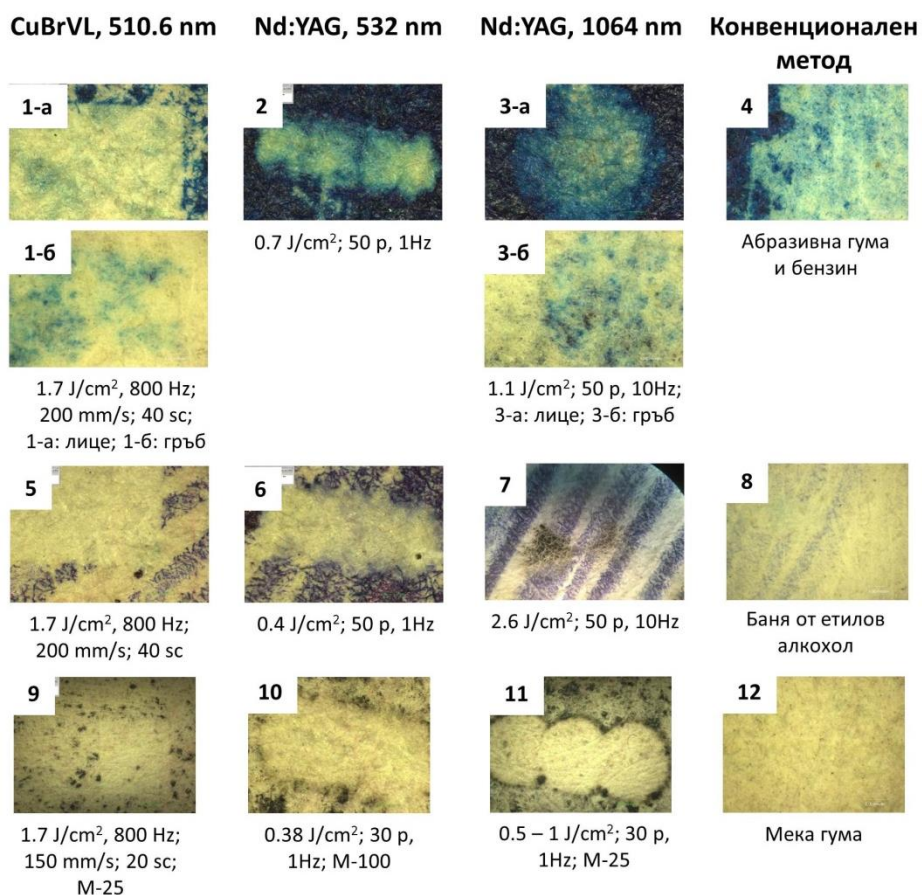
При печатарското мастило на пръв поглед се получава добро почистване с CuBrVL, но се забелязва мастилено петно на гърба на хартиения образец, което може да се дължи на стопяване на мастилото в следствие на взаимодействието му с наносекундния импулс и неговото проникване по-дълбоко в структурата на хартията. Също така поради поръзния характер на хартията замърсяването от печатарско мастило прониква в дълбочина в образца, което допълнително затруднява почистването му. Същото важи и за петната от ръжда. При тях не е постигнат оптимален режим на почистване с нито един от лазерите. В тези случаи конвенционални методи чрез капилярно изсмукване биха били по-подходящи. Ефективността на почистването е сравнена с фемтосекунден Ti:Sapphire лазер. Показано е, че механизмът на фемтосекундното лазерно почистване не е селективен и липсва самоограничаващият ефект, присъщ на наносекундните импулси. При всички използвани дължини на вълните (266 nm, 510 nm, 578 nm и 1064 nm) повърхностният слой както на замърсяването, така и на хартията, се отстранява неселективно, защото праговете за аблация на двата материала са близки. Тъй като при фемтосекундното взаимодействие с материята няма фото-термични ефекти, разтапяне и проникване на мастило по-дълбоко в структурата на хартията не се наблюдава. На *Фиг. 15* е показано сравнение между почистване с наносекундни и фемтосекундни лазерни импулси при приблизително равни други условия. На микрографиите се вижда селективният характер на взаимодействие на CuBrVL.

Ефективността на лазерния метод е сравнен и с други конвенционални техники за почистване с механично и химично естество (*Фиг. 14 – 4, 8 и 12*). Въпреки че резултатите от химичното третиране са задоволителни, лазерите предлагат някои предимства, които биха взели превес при избора на подходящ метод за почистване, като скорост, селективност и контролируемост на процеса. От друга страна използването на високочестотни лазерни системи с възможност за сканиране на лъча позволява плавно отстраняване на слой по слой със суб-микронна разделителна способност, хомогенно почистване на големи площи и много прецизно почистване на повърхността, избягвайки елементи като букви, орнаменти и т.н. Това е предпоставка за оптимално и безопасно възстановяване на обекти на културно наследство, направени от хартия. Въпреки това, в зависимост от вида на хартията и замърсяването, са подходящи различни режими на работа и е възможно да се

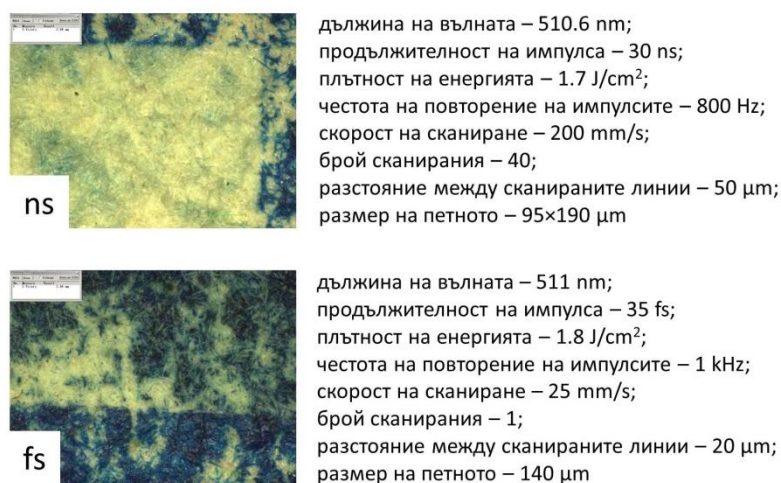
приложи комбинация от няколко техники за постигане на оптимален резултат. Резултатите са обсъдени с реставратор и са обобщени в Таблица 9.

Таблица 9. Оценка на степента на почистване на петна от мастила, сажди и ръжда от хартия.

Метод на почистване	Мастило от химикалка	Печатарско мастило	Сажди	Ръжда
CuBrVL 510.6 nm	Добро	Средно	Добро	Неподходящо
Nd:YAG 532 nm	Добро	Средно	Добро	Неподходящо
Nd:YAG 1064 nm	Увреждане	Средно	Добро	Неподходящо
Етанолова баня	Добро	–	–	–
Абразивна гума + бензин	–	Добро	–	–
Мека гума	Средно	–	Добро	–
Толуол	–	–	Неподходящо	–
Оксалова киселина + дестилирана вода	–	–	–	Добро



Фиг. 14. Дигитална микроскопия на почистване на хартия от печатарско мастило (1 – 4), мастило от химикалка (5 – 8) и сажди (9 – 12). Увеличение (M) – 50. Легенда: sc - сканирания, p – импулси.

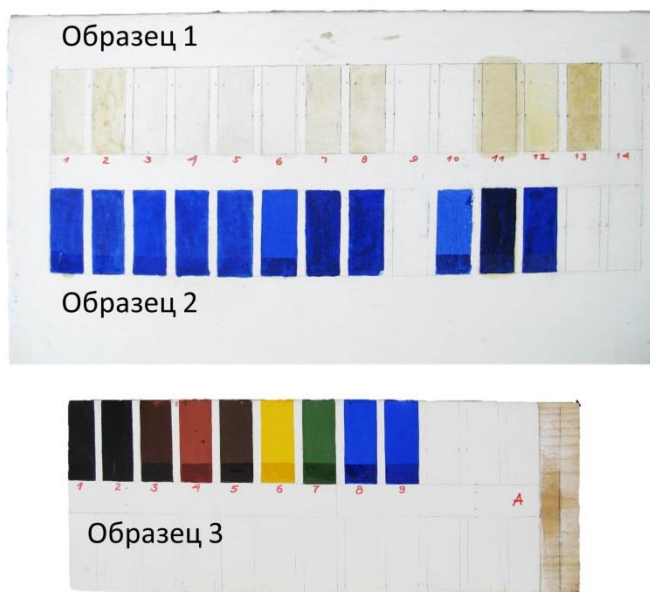


Фиг. 15. Сравнение между лазерно почистване с CuBrVL система и фемтосекундния Ti:Sapphire лазер. Увеличение – 100.

Лазерно-индуциран флуоресцентен (ЛИФ) анализ

Лазерно-индуцираната флуоресцентна спектроскопия се основава на селективното възбуждане на молекули до енергетично по-високи електронни нива в следствие на поглъщане на фотони. Молекулата остава във възбудено състояние за определено време, наречено флуоресцентно време на живот, което е нейна присъща характеристика. Релаксацията се осъществява излъчвателно от най-ниско възбудено синглетно състояние (S_1) до основното синглетно състояние (S_0). Флуоресцентния спектър на всеки материал е уникален и възпроизвежда молекулната му структура. ЛИФ анализът е недеструктивна, гъвкава, селективна и чувствителна техника, която дава информация за повърхностния състав на обектите. Може да се използва в лабораторни условия или *in situ* без да има нужда от подготовка на проби. ЛИФ е приложима техника както за предварителна оценка на материалите в процеса на консервация, така и за оценка на ефективността на почистването. Поради огромното разнообразие на материали, срещани се в културното наследство, е нужно създаването на подробна база данни [12], [22], [23].

Целта на изследването, представено в тази глава, е да се демонстрира потенциалът на ЛИФ техниката за анализ на състава и повърхностна оценка на паметници на културното наследство. За целта е изградена лабораторна установка за ЛИФ спектроскопия. Ефективността ѝ е потвърдена чрез сравнение с подобна установка, изградена в изследователската група *CERTO* към *INOE 2000* в Букурещ, Румъния. В сътрудничество с реставратор от *Националната галерия за чуждестранно изкуство* са подготвени опитни образци от грундирано дърво и платно, върху които са нанесени различни пигменти и свързватели, често използвани в произведения на изкуството, за да се създаде първоначална база данни (*Фиг. 16*). Образец 1 съдържа нанесени поотделно следните свързватели: костен туткал, разтворен във вода, кожен туткал във вода, заешки туткал във вода, желатин във вода, риби клей във вода, гума арабика във вода, мастикс в 95% етилов алкохол, дамара в минерален терпентин, карнаубски восък в минерален терпентин, ленено масло, яйчен жълтък, шеллак в 95% етилов алкохол. Подбраните адхезиви покриват значителна част от спектъра на традиционно използваните в живописа и най-разпространени исторически свързватели. Те се използват от векове за приготвяне на акварелни, темперни, маслени бои и лакови състави. Образец 2 съдържа един

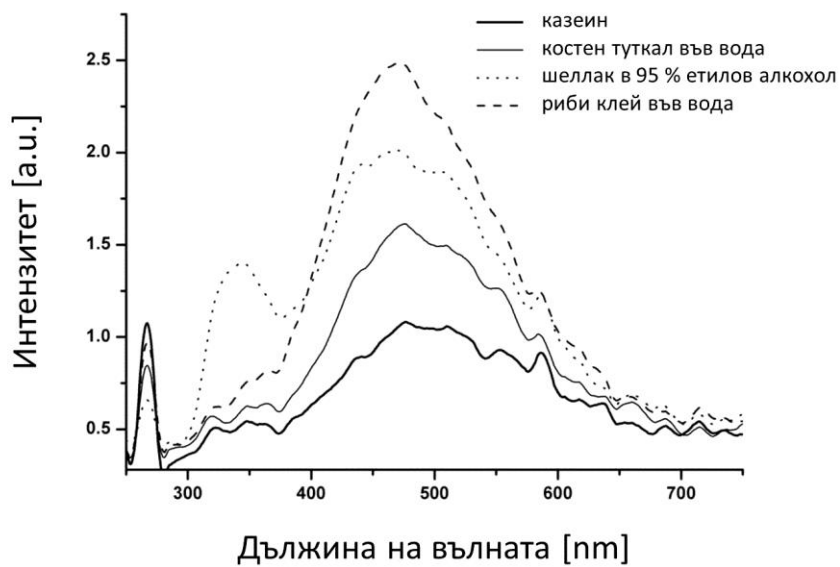


Фиг. 16. Опитни образци за ЛИФ анализ:
 Образец 1 – различни свързватели без пигменти;
 Образец 2 – един пигмент (ултрамарин светъл)
 с различни свързватели;
 Образец 3 – различни пигменти с един
 свързвател (костен туткал).

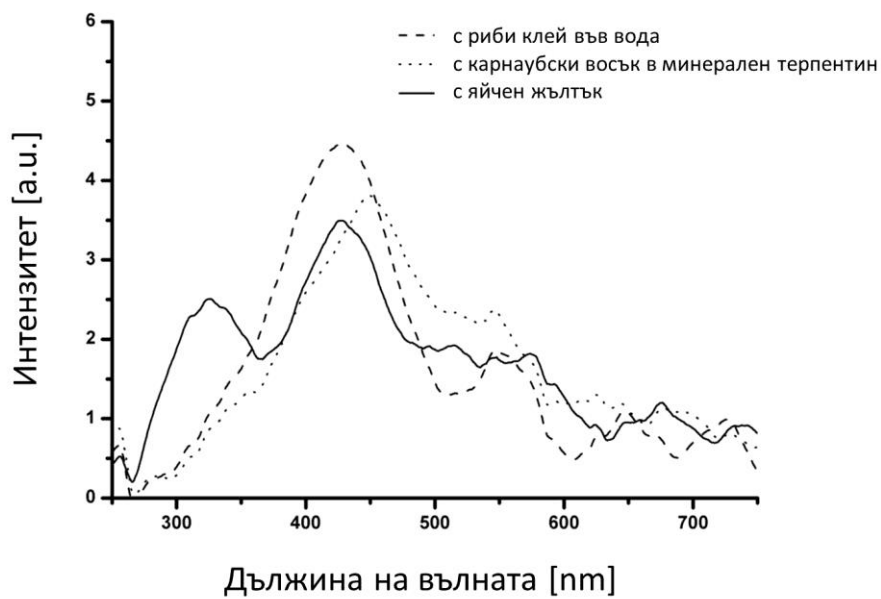
правоъгълници (Образци 1 и 2) е нанесено лаково покритие от дамара, разтворена в минерален терпентин. Тъй като повърхността на голяма част от живописните произведения е защитена с различни по вид лакови покрития, е необходимо този факт да бъде пресъздаден и в опитните образци, защото той несъмнено влияе на резултатите от изследването. На Фиг. 17 са показани получените спектри на някои от свързвателите (Фиг. 17-А) и на ултрамарин светъл с някои от свързвателите (Фиг. 17-Б). Извършените експерименти върху подготвените образци показват значителна промяната на спектъра при наслагване на свързвател, пигмент и лаково покритие. По този начин може да се идентифицират различни вариации в състава на боите.

Повечето от изследваните пигменти имат много слаб сигнал при възбуждане с 405 nm. Увеличаването на енергията води до малко по-висока интензивност на сигнала, но се увеличава и рискът от увреждане на повърхността поради фото-термични и фото-химични ефекти. Предполага се, че използването на лазер с по-къса дължина на вълната като възбуждащ източник би подобрило флуоресцентния сигнал.

пигмент – ултрамарин светъл, смесен с различните видове свързватели. Образец 3 съдържа няколко синтетични пигмента, смесени с един свързвател – костен туткал във вода, нанесени поотделно върху основата. Използваните пигменти са: слонова кост, лозова черна, умбра натурална, умбра печена, охра червена, кадмиева жълта, хромова зелена, ултрамарин светъл, ултрамарин тъмен. След изсъхване на положените върху грундираните основи бои, върху едната половина на всички получени цветни



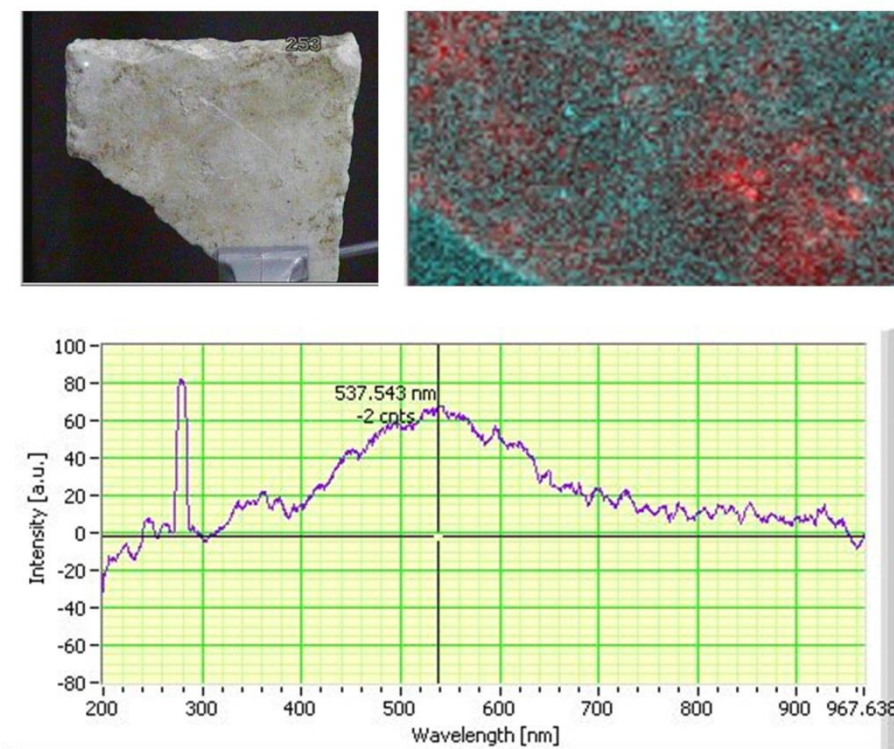
A)



Б)

Фиг. 17. ЛИФ спектри на: А) различни свързватели; Б) Ултрамарин светъл с различни свързатели.

Освен на подобрите пигменти и свързватели, е направен и LIF анализ на автентични археологически артефакти. Изследвани са няколко мраморни плочки, намерени при разкопките на античния град Сердика (2 век от н.е.). Експериментите са извършени в *CERTO – INOE 2000*. На *Фиг. 18* са представени LIF образна диагностика със съответния LIF спектър на мраморната повърхност. В случая образната диагностика дава информация за наличието на различни органични и неорганични примеси във всяка точка на повърхността на обекта. Тази техника може да се прилага за оценка на повърхността на изследвания обект преди и след реставрационна интервенция, както е посочено и в случая на *автентичния мраморен образец*.



Фиг. 18. ЛИФ анализ на мраморна плочка от древния град Сердика (2 век от н.е.)

Заклучение

Показано е, че лазерът с пари на меден бромид (CuBrVL) е подходящ и надежен инструмент за възстановяване на паметници на културното наследство, изработени от камък и хартия, благодарение на неговите свойства – той е мощен директен източник във видимата част на спектъра с отлично качество на снопа, генерирайки наносекундни импулси с висока честота на повторение.

Представена е примерна методология за лазерно почистване. Тя се състои от предварителна оценка, даваща информация за свойствата на замърсяването и оригиналния материал, процедура по лазерно почистване и последваща оценка на ефективността на процедурата.

Изградени са няколко експериментални установки за лазерно почистване, състоящи се от CuBrVL, Nd:YAG лазер и Ti:Sapphire лазер, с цел да се сравни ефективността на почистване. Диагностичната оценка на третираните повърхности преди и след лазерното почистване е извършена чрез цифрова микроскопия, спектрофотометрия, рентгенова флуоресценция и лазерно-индуцирана флуоресценция.

Ефективността на почистване на CuBrVL системата е сравнима и в някои случаи по-добра от конвенционално използвания Nd:YAG лазер. Показано е, че CuBrVL е подходящ за почистване на замърсявания, присъщи на интериора на църковните храмове, като сажди, мазнини и прах от мраморни повърхности. Също така е подходящ за ефективното отстраняване на аерозолни графити бои от мраморни и гранитни паметници и почистване на петна от сажди и мастило от химикалка от хартия. Успехът на лазерното почистване зависи от физикохимичните свойства както на материала, който се отстранява, така и на материала, който трябва да се запази. Показано е, че в някои случаи, като варовик, замърсен с графити и хартия, зацапана с печатарско мастило и ръжда, не се постига подходящ режим на почистване поради естеството на материалите. Демонстрирано е, че CuBrVL успешно премахва замърсявания, запазвайки автентичния слой патина.

Ефективността на почистване на лазера с пари на меден бромид е сравнена и с фемтосекунден Ti:Sapphire лазер. Показано е, че механизмът на фемтосекундното лазерно почистване не е селективен и само-ограничаващият ефект, присъщ на наносекундните импулсни лазери, липсва. Сравнението показва, че селективното

отстраняване на замърсяванията се постига с CuBrVL, запазвайки оригиналната повърхност, доколкото случаят го позволява.

Ефективността на лазерния метод е сравнена с други конвенционални техники за почистване с механичен и химичен характер. Макар че повечето от резултатите, получени с тези техники са задоволителни, лазерите предлагат някои предимства, които биха взели превес при избора на подходящ метод за почистване, като скорост, селективност и контролируемост на процеса. Въпреки това, в зависимост от вида на материалите, са подходящи различни режими на работа и е възможно да се приложи комбинация от няколко техники за постигане на оптимален резултат.

Изследван е страничният ефект на пожълтяването, срещан при лазерно почистване на камък. Експериментите са част от проучване, проведено в *IESL-FORTH* със специално проектиран прототип на Nd:YAG лазер в Q-модулация, който генерира синхронно IR и UV лъчение. Показано е, че най-ефективното почистване се постига при съотношение на плътностите на потока на лазерната енергия на двете лъчения $F_{IR} / F_{UV} = 3/1$, при най-ниските възможни енергии и при по-голям брой импулси. Съотношението и сумарната стойност на двете плътности на потока на лазерната енергия трябва да бъде подходящо избрано за конкретния случай и зависи от състава и морфологията на замърсяващия слой.

Изградена е лабораторна система за лазерно-индуциран флуоресцентен (ЛИФ) анализ. Експериментите с различни пигменти и свързватели са извършени с цел да се събере подробна база данни за материали, широко използвани в картини и произведения на изкуството. Демонстриран е потенциалът на метода за откриване и идентифициране на вариации в състава на боите, както и наличието на органични и неорганични примеси на повърхността на исторически слоеве.

Приноси

- Показан е потенциалът на лазера с пари на меден бромид като нов лазерен източник, който все още не е изследван за целите на реставрацията.
- Създадена е система на базата на лазера с пари на меден бромид за лазерно почистване.

- Определени се оптималните работни режими за лазерно почистване на различни замърсявания (графити, сажди, мазнини, прах, мастила) върху мрамор, варовик, гранит и хартия.
- Изградена е лабораторна система за лазерно-индуциран флуоресцентен анализ на повърхности, както и е създадена база данни за различни бои, пигменти и свързващи вещества, широко използвани в картини и произведения на изкуството.
- За първи път в България е започнато систематично изследване на лазерното почистване за реставрацията на паметници на културното наследство.

Лични приноси

- Участие в разработването и изграждането на лабораторните установки.
- Участие в подбора на материалите и видовете замърсявания, които трябва да бъдат отстранени, и подготовката на пробите.
- Участие в провеждането на експериментите по лазерно почистване и анализите.
- Участие в процеса на оценка на ефективността на лазерното почистване.
- Популяризиране на методологията за лазерно почистване и резултатите пред заинтересовани страни.

Списък на публикации

1. V.Atanassova, K.Dimitrov and M.Grozeva, Copper bromide laser in cultural heritage monuments restoration, **Proceedings of the Third Balkan Symposium on Archaeometry: The Unknown Face of the Artwork**, 2012, Bucharest, pp.74-78, ISBN - 13 978-973-88109-9-0.
2. V. Atanassova, S. Karatodorov, G. Yankov, P. Zahariev, E. Tzvetkova, Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy – a Contemporary Approach to Cultural Heritage, **Advances in Bulgarian Science**, pp 5-10, 2014, ISSN 1312-6164
3. V. Atanasova, G. Yankov, P. Zahariev, Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy – an Archaeometric Approach, **Bulgarian e-Journal of Archaeology**, Supplementum 3, pp 65-74, 2014, ISBN 978-619-90156-2-9.

4. V. Atanassova, M. Grozeva, K. Dimitrov, Laser cleaning in conservation – principles and possibilities, **Bulgarian e-Journal of Archaeology**, Supplementum 3, pp 75-84, 2014, ISBN 978-619-90156-2-9.
5. Victoria Atanassova ; Ivan Kostadinov ; Peter Zahariev ; Margarita Grozeva and Ilko Miloushev, Laser cleaning of graffiti on stone, **Proc. SPIE 10226**, 19th International Conference and School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications, 102260A (January 5, 2017); doi:10.1117/12.2262668, (SJR – 0.226).
6. Victoria Atanassova, Ivan Kostadinov, Margarita Grozeva, Laser Cleaning of Different Surfaces by Copper Bromide Vapour Laser: Application for Cultural Heritage Preservation, **Compt. rend. Acad. bulg. Sci.**, 70, No 8, pp 1079-1088, 2017, (IF – 0.251).
7. Victoria Atanassova, Ivan Kostadinov, Peter Zahariev, Margarita Grozeva, Laser Assisted Removal of Graffiti Paints on Stone: Potential for Restoration of Cultural Heritage Monuments, Proceedings of the Fifth Balkan Symposium on Archaeometry, 26 – 29 September 2016, Sinaia, Romania, **accepted for publication** in May 2017.

Списък на цитати

V. Atanassova, M. Grozeva, K. Dimitrov, **Българско е-Списание за Археология**, Supplementum 3, (2014), pp 75-84, ISBN 978-619-90156-2-9, *Laser cleaning in conservation – principles and possibilities*.

1. Ristić, Slavica, Suzana Poli, Bojana Radojkovi, Milorad Zrili, Radmila Jančić-Heinemann, **Scientific Technical Review**, 2014, Vol.64, No.4, pp.45-52, *Laser Cleaning of Textile Artifacts with Metal Threads: Process Parameter Optimization*
2. Mahir Hrnjić, Application of Lasers for Surface Cleaning of Cultural Heritage Metals, **Master thesis**, University of Evora, Evora, Portugal, October 2015.
3. Zhang Xin, Chen Yuhua, **Chinese Journal of Scientific and Technical Periodicals**, "Thermal processing technology" 2016 No. 8, pp 37-40, Present Situation and Prospect of Various Types of Lasers in Laser Cleaning Technology
4. B. Zlateva, I. Kuleff, **Bulgarian e-Journal за Archaeology**, vol. 6 (2016), pp. 109–134, ISSN: 1314-5088, *Archaeometry in Bulgaria in the last decade*.

V. Atanassova, K. Dimitrov and M. Grozeva - **Proceedings of the Third Balkan Symposium on Archaeometry: The Unknown Face of the Artwork**, 2012, Bucharest, pp.74-78, ISBN - 13 978-973-88109-9-0, *Copper bromide laser in cultural heritage monuments restoration*.

5. B. Zlateva, I. Kuleff, **Bulgarian e-Journal за Archaeology**, vol. 6 (2016), pp. 109–134, ISSN: 1314-5088, *Archaeometry in Bulgaria in the last decade*.

V. Atanassova, S. Karatodorov, G. Yankov, P. Zahariev, E. Tzvetkova, **Advances in Bulgarian Science**, pp 5-10, 2014, ISSN 1312-6164, *Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy – a Contemporary Approach to Cultural Heritage*

6. B. Zlateva, I. Kuleff, **Bulgarian e-Journal за Archaeology**, vol. 6 (2016), pp. 109–134, ISSN: 1314-5088, *Archaeometry in Bulgaria in the last decade*.

V. Atanasova, G. Yankov, P. Zahariev, **Българско е-Списание за Археология, Supplementum 3**, pp 65-74, 2014, ISBN 978-619-90156-2-9, *Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy – an Archaeometric Approach*.

7. B. Zlateva, I. Kuleff, **Bulgarian e-Journal за Archaeology**, vol. 6 (2016), pp. 109–134, ISSN: 1314-5088, *Archaeometry in Bulgaria in the last decade*.

Списък на участия в конференции

Международни:

1. Third Balkan Symposium on Archaeometry „The Unknown Face of the Artwork”, 29 – 30 October 2012, Bucharest, Romania, poster presentation with title „CuBr laser in cultural heritage monuments restoration”
2. Fourth Balkan Symposium on Archaeometry, 27 – 30 September 2014, Nessebar, Bulgaria, poster presentation with title „Laser Cleaning of Cultural Heritage with IR and UV in Simultaneous Mode“.
3. INERA Workshop “Laser and Plasma Matter Interaction”, 18 – 20 November 2015, Plovdiv, Bulgaria, poster presentation with title „Scanning System for Laser Cleaning of Different Surfaces“.
4. Fifth Balkan Symposium on Archaeometry, 25 – 29 September 2016, Sinaia, Romania, oral presentation with title „Laser assisted removal of graffiti paints on stone: potential for restoration of Cultural Heritage monuments“.
5. International Conference and School on Quantum Electronics, 26 – 30 September 2016, Sozopol, Bulgaria, poster presentation with title „Laser cleaning of graffiti on stone“.
6. Laser applications in restoration – APLAR6, 14 – 15 September 2017, Florence, Italy, poster presentation with title “Laser treatment of contaminations on paper: a preliminary study”.

Национални:

1. XV Зимен семинар на младите учени и докторантите в БАН, Витоша, София 07 – 09 декември 2012, устен доклад на тема „Using Copper bromide laser for restoration of cultural heritage monuments“.
2. 2^{-ри} Национален конгрес по физически науки, София 25 – 29 септември 2013, устен доклад на тема „Лазер с пари на меден бромид за реставрация на паметници на културното наследство“.
3. 2^{-ри} Национален конгрес по физически науки, София 25 – 29 септември 2013, постерен доклад на тема „Лазерно-индуцирана флуоресцентна спектроскопия“.
4. 2^{-ра} докторантска конференция „Проучвания на културно-историческото наследство: предизвикателства и перспективи“, НАИМ-БАН, устен доклад на тема „Лазерно почистване в консервацията: принципи и техники“, София, 2013.
5. XVII Зимен семинар на младите учени и докторантите в БАН, Витоша, София 12 – 14 декември 2014, устен доклад на тема „Инфрачервено и ултравиолетово лазерно почистване на културно наследство в режим на синхронизирано излъчване“.
6. XIX Зимен семинар на младите учени и докторантите в БАН, Витоша, София, 2 – 4 декември 2016, Копривщица, устен доклад на тема „Лазерно почистване на замърсени каменни повърхности в градската среда“.

Литература

- [1] Y. S. Koh, *Laser cleaning as a conservation technique for corroded metal artifacts*, PhD Thesis, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden, 2006.
- [2] M. Cooper, *Laser cleaning in conservation: an introduction*. Butterworth-Heinemann, 1998.
- [3] D. M. Kane, *Laser Cleaning II*. WORLD SCIENTIFIC, 2007.
- [4] C. Fotakis, *Lasers in the preservation of cultural heritage principles and applications*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2007.
- [5] R. A. Ganeev, *Laser-surface interactions*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [6] J. M. Lee and K. G. Watkins, “In-process monitoring techniques for laser cleaning,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 34, no. 4, pp. 429–442, Oct. 2000.

- [7] R. Salimbeni, R. Pini, and S. Siano, "Achievement of optimum laser cleaning in the restoration of artworks: expected improvements by on-line optical diagnostics," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 877–885, Jun. 2001.
- [8] A. V. Rode *et al.*, "Cleaning of paint with high repetition rate laser: Scanning the laser beam," in *Lasers in the Conservation of Artworks*, 2008.
- [9] Y. M. Mokrushin and V. A. Parfenov, "Using the copper-vapor laser to restore works of art," *J. Opt. Technol.*, vol. 75, no. 7, pp. 476–477, Jul. 2008.
- [10] N. Sabotinov, "Copper bromide vapour laser – inventing, investigations, production," *Journal of BAS*, Vol. 6, pp. 9–18, 2016.
- [11] H. W. Bergmann, C. Körner, M. Hartmann, and R. Mayerhofer, "Precision Machining with Copper Vapour Lasers," in *Pulsed Metal Vapour Lasers*, Springer, Dordrecht, 1996, pp. 317–330.
- [12] M. Schreiner, M. Strlič, R. Salimbeni, and C. G. (Project) European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research (Organization), *Handbook on the use of lasers in conservation and conservation science*. Brussels, Belgium: COST Office, 2008.
- [13] P. Sanmartín, F. Cappitelli, and R. Mitchell, "Current methods of graffiti removal: A review," *Constr. Build. Mater.*, vol. 71, pp. 363–374, Nov. 2014.
- [14] V. Tornari, V. Zafirooulos, A. Bonarou, N. A. Vainos, and C. Fotakis, "Modern technology in artwork conservation: a laser-based approach for process control and evaluation," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 34, no. 4, pp. 309–326, Oct. 2000.
- [15] M. Hrnjić, *Application of Lasers for Surface Cleaning of Cultural Heritage Metals*. Master Thesis, University of Evora, 2015.
- [16] S. Klein *et al.*, "Discoloration of marble during laser cleaning by Nd:YAG laser wavelengths," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 171, no. 3–4, pp. 242–251, 2001.
- [17] P. Pouli, M. Oujja, and M. Castillejo, "Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: optimisation procedures and side effects," *Appl. Phys. A*, vol. 106, no. 2, pp. 447–464, Dec. 2011.
- [18] V. Zafirooulos *et al.*, "Yellowing effect and discoloration of pigments: experimental and theoretical studies," *J. Cult. Herit.*, vol. 4, pp. 249–256, Jan. 2003.
- [19] P. Pouli *et al.*, "The laser-induced discoloration of stonework; a comparative study on its origins and remedies," *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 71, no. 3, pp. 932–945, Dec. 2008.
- [20] P. Pouli *et al.*, "The two-wavelength laser cleaning methodology; theoretical background and examples from its application on CH objects and monuments with emphasis to the Athens Acropolis sculptures," *Herit. Sci.*, vol. 4, no. 1, Dec. 2016.
- [21] G. Saykova, *Basics of conservation and restoration of paper*. National Library, Sofia, 1990.
- [22] R. Grönlund, J. Hällström, A. Johansson, K. Barup, and S. Svanberg, "Remote Multicolor Excitation Laser-Induced Fluorescence Imaging," *Laser Chem.*, vol. 2006, pp. 1–6, 2006.
- [23] B. Valeur and I. John Wiley & Sons, *Molecular Fluorescence*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.