
ANÁLISIS DEL GRADO DE DEGRADACIÓN DEL MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN EN EDIFICIOS HISTÓRICOS APLICANDO TECNOLOGÍA ESPECTROSCÓPICA DE REFLECTANCIA EN EL INFRARROJO CERCANO (NIRS)

María Jesús Aguilera Ureña, José Emilio Meroño de Larriva y Alberto Jesús Perea Moreno

RESUMEN

En este trabajo se discute el uso de la tecnología espectroscópica de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS) como una alternativa a los métodos tradicionales de laboratorio para el análisis del grado de degradación del material de construcción en monumentos de interés cultural, con la ventaja de ser un método rápido y no destructivo que requiere poca o nula preparación de la muestra, con la consiguiente reducción de costes tanto de tiempo como económicos. NIRS es un método espectroscópico que usa la región infrarroja del espectro electromagnético (de ~800 a

2500nm). La técnica puede servir para identificar diferentes componentes químicos a partir de su diferente espectro de absorción en el infrarrojo cercano. En este estudio, la técnica se utiliza para cuantificar componentes del material pétreo (calcita y cuarzo) así como índices de degradación, a partir de técnicas de calibración multivariantes. Estos análisis proporcionan resultados inmediatos y precisos sobre los niveles de cuarzo y calcita en el material pétreo, en el cemento y en las pátinas de la fachada de la iglesia, asegurando buenos resultados.

Introducción

Mientras que el desgaste de la roca en la formación del suelo es un proceso esencial para la evolución de la vida, la degradación de la piedra utilizada como material de construcción en edificios históricos supone pérdidas irrecuperables del patrimonio cultural (Warscheid y Braams, 2000).

En las tareas de documentación, conservación y restauración de edificios históricos se requiere, en primer lugar, el conocimiento del estado de degradación del monumento en cuestión, para posteriormente poder aplicar las técnicas de reconstrucción adecuadas para subsanar problemas detectados (Rodríguez, 2015). Las técnicas tradicionales para el diagnóstico del estado de degradación de la piedra se basan en la toma

de muestras y posterior aplicación de métodos de laboratorio para el análisis mineralógico y geoquímico de las mismas (Zaid *et al.*, 2005; Ruffolo *et al.*, 2015). Sin embargo, en tiempos recientes han sido introducidas en este campo nuevas técnicas no destructivas, que al no requerir extracción y preparación de las muestras las hacen más fáciles de utilizar, y más económicas (Vasanelli *et al.*, 2013), resultando muy adecuadas en el caso de edificios históricos.

En este trabajo se discute el uso de la tecnología espectroscópica de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIRS) como una alternativa a los métodos tradicionales de laboratorio para el análisis del grado de degradación del material de construcción en monumentos de interés cultural,

con la ventaja de ser un método rápido y no destructivo que requiere poca o nula preparación de la muestra.

NIRS es un método espectroscópico que usa la región infrarroja del espectro electromagnético (de 800 a 2500nm). La técnica puede servir para identificar diferentes componentes químicos a partir de su diferente espectro de absorción en el infrarrojo cercano. En este estudio, la técnica es utilizada para cuantificar componentes del material pétreo (calcita y cuarzo), así como obtener índices de degradación a partir de técnicas de calibración multivariantes.

Desde los años 70 las técnicas espectroscópicas, especialmente las que usan radiación en la zona del infrarrojo como es el caso de la tecnología NIRS, se han estado utilizando para predecir muchos

atributos físicos, químicos y biológicos del suelo (Minasny *et al.*, 2008; Reeves, 2010; Wang *et al.*, 2015). La bibliografía recoge muy pocas referencias en cuanto a la utilización de la tecnología NIRS en el campo del patrimonio histórico. Se ha utilizado para la discriminación de productos de alteración: yeso, sulfato de calcio hemihidratado y weddellita en material pétreo (Bacci, 1997) utilizando para ello un espectrofotómetro equipado con fibra óptica. La tecnología NIRS también se ha aplicado para la caracterización de los diferentes tipos de pigmentos que se pueden encontrar en cuadros (Jurado y Luque, 2004; Bacci, 2003). Bitossi *et al.* (2005) publicaron un estudio bibliográfico sobre la aplicación de técnicas espectroscópicas en el campo del patrimonio histórico, pero con

PALABRAS CLAVE / Degradación / Espectroscopia de Reflectancia / Infrarrojo Cercano / Monumentos / NIRS / Patrimonio Cultural /

Recibido: 08/09/2014. Modificado: 16/10/2015. Aceptado: 19/10/2015.

María Jesús Aguilera Ureña.
Doctora Ingeniera Agrónoma,
Universidad de Córdoba
(UCO), España. Profesora,
UCO, España. Dirección:

Departamento de Física
Aplicada, Universidad de
Córdoba, Campus de Rabanales,
14071 Córdoba (España).
e-mail: falagurm@uco.es

José Emilio Meroño de Larriva. Doctor Ingeniero Agrónomo, UCO, España. Profesor, UCO, España. e-mail: ir1melaj@uco.es

Alberto Jesús Perea Moreno.
Doctor Ingeniero Agrónomo,
UCO, España. mail: aperea@uco.es

ANALYSIS OF THE DEGREE OF DEGRADATION OF BUILDING MATERIAL IN HISTORIC BUILDINGS USING NEAR INFRARED REFLECTANCE SPECTROSCOPY (NIRS)

María Jesús Aguilera Ureña, José Emilio Meroño de Larriva and Alberto Jesús Perea Moreno

SUMMARY

This paper discusses the use of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) analysis for the characterization of materials and degradation processes in cultural heritage monuments, as an alternative to traditional laboratory methods, with the advantage of being a fast non-destructive process that requires little or no sample preparation, thereby reducing the amount of time required and the cost. NIRS is a spectroscopic method that uses the near infrared region of the electromagnetic spectrum (from

~800 to 2500nm). The technique can help to identify a chemical component from its different near IR absorption spectrum. In this study, the NIRS technique is applied to quantify constituents of stone material (calcite and quartz) and degradation indexes, by means of multivariate calibration techniques. These analyses provide immediate and highly accurate results about the levels of quartz and calcite in the stone material, cement and patinas from the church, obtaining good results.

ANÁLISE DO GRAU DE DEGRADAÇÃO DO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO EM EDIFÍCIOS HISTÓRICOS APLICANDO TECNOLOGIA ESPECTROSCÓPICA DE REFLECTÂNCIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)

María Jesús Aguilera Ureña, José Emilio Meroño de Larriva e Alberto Jesús Perea Moreno

RESUMO

Neste trabalho se discute o uso da tecnologia espectroscópica de reflectância no infravermelho próximo (NIRS) como uma alternativa aos métodos tradicionais de laboratório para a análise do grau de degradação do material de construção em monumentos de interesse cultural, com a vantagem de ser um método rápido e não destrutivo que requer pouca ou nenhuma preparação da amostra, com a subsequente redução de despesas com benefícios tanto no prazo quanto econômicos. NIRS é um método espectroscópico que usa a região infravermelha do espec-

tro eletromagnético (de ~800 a 2500nm). A técnica pode servir para identificar diferentes componentes químicos a partir de seu diferenciado espectro de absorção no infravermelho próximo. Neste estudo, a técnica é utilizada para quantificar componentes do material pétreo (calcita e quartzo) assim como índices de degradação, mediante técnicas de calibração multivariantes. Estas análises proporcionam resultados imediatos e precisos sobre os níveis de quartzo e calcita no material pétreo, no cimento e nas pátinas da fachada da igreja, garantindo bons resultados.

fines diferentes al propuesto en este trabajo. Thickett *et al.*, en 2008, utilizaron la técnica NIRS para la determinación de calcita y caolinita en yacimientos arqueológicos.

En el presente trabajo se evalúa la utilización de técnicas NIRS para la cuantificación de los componentes mayoritarios del material pétreo (calcio y cuarzo), así como índices de alteración en edificios históricos. Tras la toma de muestras en la fachada de un edificio singular, se han obtenido las respuestas NIR de las mismas y se les han aplicado métodos de referencia para obtener información real sobre los componentes mayoritarios del material pétreo, así como de índices de alteración. Con ambas informaciones se han generado modelos cuantitativos y cualitativos que podrían ser utilizados para obtener información sobre el material a partir tan sólo de su respuesta NIR. Se ha evaluado la bondad de dichos modelos.

Materiales y Métodos

El trabajo se ha llevado a cabo en la iglesia de Santa Marina de Aguas Santas (Figura 1), sita en el centro histórico de la ciudad de Córdoba, España. Construida en el siglo XIII, después de la reconquista de la ciudad por el rey Fernando, es considerada como una de las más antiguas de la ciudad y modelo de otras iglesias fernandinas (Pérez, 1998).

Una vez seleccionado el edificio de referencia, se procedió a la toma de muestras. Para este estudio se tomaron un total de 35 muestras de material pétreo, 17 de cemento y 17 de pátinas de la iglesia. Todas las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X para determinar su composición mineralógica. Además, las de material pétreo se analizaron por microscopía electrónica de barrido con el fin de determinar su composición en óxidos y determinar el estado de degradación.



Figura 1. Fachada principal de la Iglesia Santa Marina de las Aguas Santas, Córdoba, España.

Posteriormente, a partir de los resultados de los análisis de laboratorio de las muestras y de sus firmas espectrales obtenidas mediante el espectrofotómetro se obtendrán los correspondientes modelos quimiométricos para la cuantificación de la composición mineralógica y la discriminación de muestras de material pétreo contaminadas por SO₃.

Análisis de referencia

Los análisis de referencia fueron realizados por duplicado con el fin de calcular el error típico de laboratorio (LSE), a partir de la expresión

$$LSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{1,i} - y_{2,i})^2}{2N}} \quad (1)$$

donde $y_{1,i}$ y $y_{2,i}$: medidas duplicadas obtenidas en laboratorio y N: número de muestras.

Difracción de rayos X. Todas las muestras se sometieron a difracción de rayos X con el fin de determinar su composición mineralógica. Se empleó un difractómetro de polvo de rayos X Siemens D5000 con radiación monocromática Co K α ($\lambda = 0,179\text{nm}$; 40KV, 25mA). La posición inicial del goniómetro del difractómetro se fijó en $2\theta = 2^\circ$ y la posición final en $2\theta = 40^\circ$, con un paso de $0,05^\circ$ y una velocidad de paso de 5%/seg. Para la determinación de las diferentes fases que constituyen las muestras se empleó el método del poder reflectante (Fernandez, 1996), empleando para ello el software Diffracplus Basic 4.0.

Microscopía electrónica de barrido: análisis EDS. Las muestras de material pétreo se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6300 equipado con sistema de microanálisis EDS con el fin de determinar su composición en óxidos. A partir de la composición en óxidos se puede evaluar el estado de degradación del material mediante el empleo de los índices de alteración. En la bibliografía se proponen

diversos índices químicos de degradación tales como el *Chemical Index of Alteration* (CIA; Nesbit y Young, 1996), el Vogt ratio (Vogt, 1927) y el *Chemical Index of Weathering* (CIW; Harnois (1988)). En este trabajo se seleccionó este último índice por su simplicidad al involucrar un número reducido de componentes y tener un comportamiento constante durante la degradación (Harnois, 1988). Este índice viene dado por la expresión

$$CIW = \left[\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O} \right] \times 100 \quad (2)$$

Los valores del índice han de compararse entre las diferentes muestras de modo que aquellas que presenten un valor mayor son las que se encuentran en un estado más avanzado de degradación (Harnois, 1988)

Además, el análisis EDS permitió la detección de muestras de material pétreo contaminadas por SO₃. Se consideró como tales aquellas que presentaban una concentración >1% (Barrios *et al.*, 2009).

Análisis NIRS

Recogida de espectros. Los espectros se obtuvieron mediante un equipo monocromador Foss-NIRSystems 6500 SI equipado con módulo de giro que cubre completamente el rango del visible e infrarrojo cercano (400-2500nm), aportando datos de reflectancia cada 2nm. Se tomaron dos espectros de cada muestra y posteriormente se promediaron para realizar las calibraciones. Los espectros se tomaron haciendo uso del software WINISI II versión 1.50 (Infrasoft International, Port Matilda, PA, EEUU).

Previamente, las muestras fueron sometidas a molienda con el fin de obtener un tamaño de partícula lo más homogéneo posible en todas ellas. De este modo se intenta asegurar un paso óptico constante con el fin de minimizar los fenómenos de radiación dispersa (Garrido *et al.*, 2003). En la Figura 2 se muestra el espectro medio de cada uno de los colectivos considerados para el análisis.

Análisis quimiométrico. Dado que el espectro contiene una gran cantidad de información, siendo parte de ella redundante, y que la variabilidad espectral no es solo debida a las diferencias químicas, sino también a otros factores, tales como la humedad o el tamaño de partícula, se hace indispensable el empleo de los métodos quimiométricos. Estos métodos son capaces de eliminar la influencia de estas variables (Naes *et al.*, 2002) y se basan en hallar la relación más simple entre la señal analítica y la propiedad a determinar, ya sea estableciendo la relación con la concentración de un analito o con parámetros físicos de la muestra (análisis cuantitativo), o bien estableciendo las características que definen una clase y fijando las fronteras que la separan de otra u otras clases (análisis cualitativo).

Análisis cuantitativo. A partir de las respuestas espectrales y los resultados de aplicar los métodos de referencia a las muestras, se han generado modelos cuantitativos para la predicción de la composición mineralógica de material pétreo, cemento y pátinas y la predicción del CIW en material pétreo.

El proceso de calibración comienza con un estudio de la variabilidad espectral de la población. Para ello se realiza un análisis de componentes principales (ACP) y se eliminan aquellas muestras que presentan un valor de la distancia H de Mahalanobis >3 (Shenk y Westerhaus, 1995). Posteriormente, se realiza la calibración para lo cual se escogió como método de

regresión el de mínimos cuadrados parciales modificados, MPLS (Shenk y Westerhaus, 1995). Para calcular el número óptimo de términos de la regresión se emplea la validación cruzada (William y Sobering, 1996), estableciéndose cuatro grupos y tantos factores como recomiende el programa, con un máximo de 15 factores.

Durante el proceso de calibración se detectan anomalos químicos. Para la identificación de dichas muestras anómalas se utiliza el estadístico T de Student, que compara para cada muestra el valor del constituyente (cuarzo, calcita, CIW) obtenido mediante el método de referencia (y_i) y el valor predicho por la ecuación de calibración (\hat{y}_i). Este residuo, dividido por el error estándar de calibración (SEC), tiene una distribución T, de acuerdo a la ecuación

$$T = \frac{y_i - \hat{y}_i}{SEC} = \frac{\text{residual}}{SEC} \quad (3)$$

Se consideran como anomalas en cuanto a su composición química aquellas muestras con $T > 2,5$ (Mark y Workman, 1991).

Modelos cualitativos. También se ha generado un modelo cualitativo para la discriminación de muestras de material pétreo con un contenido en SO₃ >1%.

El método de discriminación empleado es el análisis discriminante lineal (ADL) que utiliza el algoritmo de regresión PLS2. Este algoritmo considera el análisis como una calibración cualitativa que desarrolla una calibración para la pertenencia o no a una clase, siendo esto una variable discontinua (Naes *et al.*, 2002). El análisis se plasma en la asignación de una variable a cada grupo. A la pertenencia a una clase se le asigna el valor 2, y a la no pertenencia el valor 1 (variables *dummy*). Estos valores son arbitrarios y no significan nada en sí mismos, de forma que podrían escogerse cualesquiera otros.

Previamente a la obtención de los modelos se realizó un

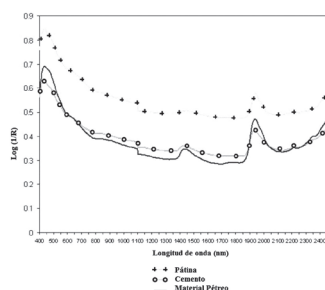


Figura 2: Espectro medio de pátina, cemento y material pétreo.

ACP con el fin de determinar anómalos espectrales, valores de la distancia $H>3$ dentro de cada uno de los grupos, al igual que en el caso de los modelos cuantitativos. Se probaron diferentes combinaciones de tratamientos de corrección de *scatter* y de derivación. Los modelos se validan a partir de los siguientes estadísticos (Pérez, 2005):

Sensibilidad: Posibilidad de que el método de referencia clasifique una muestra test como positiva, siendo la misma positiva. Se calcula como

$$\text{Sensibilidad} = \frac{\text{Muestras clasificadas positivas}}{\text{Total muestras positivas}}$$

Especificidad: Posibilidad de que el método de referencia clasifique una muestra test como negativa, siendo la misma negativa. Se calcula como

$$\text{Especificidad} = \frac{\text{Muestras clasificadas negativas}}{\text{Total muestras negativas}}$$

Número de falsos positivos: Total de muestras que, reconocidas como negativas por el método de referencia, son clasificadas como positivas por el método alternativo.

Número de falsos negativos: Total de muestras que, reconocidas como positivas por el método de referencia, son clasificadas como negativas por el método alternativo.

Resultados y Discusión

Análisis

El análisis de difracción de rayos X reveló la existencia de las siguientes fases cristalinas en las muestras: cuarzo, calcita, feldespato, yeso y arcillas. Las dos fases en mayor proporción son cuarzo y calcita, para las que se detallan los valores estadísticos para cada uno de los grupos (Tabla I):

Los valores del CIW obtenidos para las muestras de material pétreo mediante el análisis EDS presentan un intervalo entre 2 y 35,6, con un valor medio de 8,5 y una desviación estándar de 7,5. Finalmente, este análisis reveló la existencia de un total de 16 muestras de material pétreo con un contenido $>1\%$ en SO_3 .

Los errores de laboratorio, intrínsecos a los métodos utilizados, son 6,5 para el cuarzo, 6,1 para la calcita y 1,8 para el CIW. Este error se comparará con el error típico de validación cruzada (ETVC), con el objeto de estudiar la calidad de los modelos obtenidos.

Modelos cuantitativos

Se han obtenido diferentes ecuaciones para la predicción de cuarzo y calcita en cemento, pátinas y material pétreo, y predicción del CIW en material pétreo. Los modelos se han generado a partir de diferentes combinaciones de tratamientos de derivación, de corrección de *scatter* de la señal espectroscópica y de región del espectro utilizada.

En la Tabla II se muestran los tres mejores modelos obtenidos para cada uno de los parámetros. Dicha selección se hace en base a aquellas

ecuaciones que presenten un mayor valor del coeficiente de determinación r^2 y un valor más pequeño del error típico de validación cruzada (ETVC). En la tabla se especifica la región del espectro empleada en la calibración, el número de muestras que componen el colectivo de entrenamiento tras la eliminación de anómalos químicos y espectrales, así como el intervalo, media y desviación estándar de éste. Finalmente, aparecen valores de r^2 y ETVC.

En todos los casos el valor de r^2 fue superior a 0,8 lo que indica la calidad del modelo estadístico obtenido, que presenta una buena precisión. Los valores del ETVC son similares a los errores de laboratorio obtenidos para cada uno de los parámetros. Para el caso de calcita y del CIW, el mejor resultado se obtiene empleando únicamente la región NIR del espectro, 1100-2500nm. Sin embargo, para el cuarzo la mejor ecuación se obtiene utilizando para la calibración la región visible y NIR del espectro.

Las Figuras 3, 4 y 5 muestran la correlación entre los valores obtenidos en laboratorio mediante los métodos de referencia en relación a los obtenidos mediante el NIR.

Sería deseable comparar los resultados obtenidos con

otros, pero no se ha encontrado ningún trabajo similar en la bibliografía.

Modelos cualitativos

Se ha obtenido un modelo para la discriminación de muestras de material pétreo contaminado por SO_3 , considerándose como muestra contaminada aquella con un contenido de $\text{SO}_3 >1\%$.

Por combinación de los diferentes pretratamientos de derivación y de corrección de *scatter* se generaron diferentes modelos. Los mejores resultados se obtuvieron para el

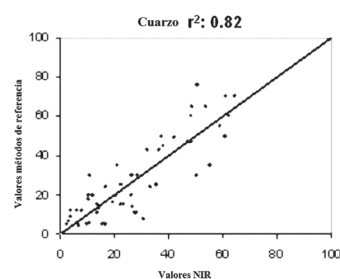


Figura 3. Correlación entre valores de % de cuarzo obtenidos mediante datos NIR y los obtenidos a partir de métodos de referencia.

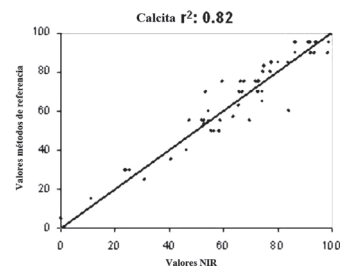


Figura 4. Correlación entre valores de % de calcita obtenidos mediante datos NIR y los obtenidos a partir de métodos de referencia.

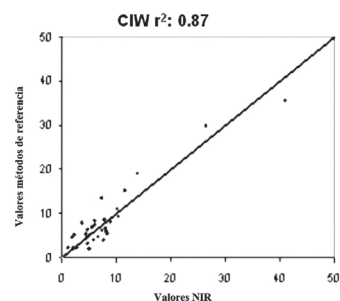


Figura 5. Correlación entre valores del CIW obtenidos mediante datos NIR y los obtenidos a partir de métodos de referencia.

TABLA I
VALORES ESTADÍSTICOS DEL CONTENIDO DE CUARZO Y CALCITA DE LAS MUESTRAS

	Material pétreo (%)		Cemento (%)		Pátinas (%)	
	Intervalo	Media rms	Intervalo	Media rms	Intervalo	Media rms
Cuarzo	3-43	15,8 11,7	35-76	54,3 12,5	9-50	22,4 16,1
Calcita	37-100	78,8 15,5	5-70	39,2 16,2	30-86	63 17,2

TABLA II
RESULTADOS DE LOS TRES MEJORES MODELOS DE CONTENIDO EN CUARZO (%), CALCITA (%) Y ESTIMACIÓN DE CIW

Constituyente	Región	n	Intervalo	Media	rms	ETVC	r^2
% Cuarzo	VIS+NIR	62	5-75	26,1	19,7	8,45	0,82
	NIR	57	5-75	27,9	20,7	9,24	0,80
	NIR	57	5,75	28,2	20,9	9,55	0,78
% Calcita	VIS+NIR	59	25-95	67,5	20	8,97	0,80
	NIR	52	25-95	68,5	20,6	8,08	0,82
	NIR	53	25,95	67,8	20,9	9,23	0,80
CIW	VIS+NIR	31	2-35,6	8,21	7,5	2,92	0,84
	NIR	31	2-35,6	8,21	7,5	2,68	0,87
	NIR	31	2-35,6	8,21	8,21	3,14	0,83

pretratamiento SNV+DET y tercera derivada (Tabla III).

Para el tratamiento de primera y de segunda derivada, el error cometido es del 34,2% para ambos casos. Sin embargo, para el tratamiento de tercera derivada, el error disminuye hasta 14,3%, con un total de cinco muestras mal clasificadas sobre un total de 35. La Tabla IV muestra los estadísticos de sensibilidad, especificidad y número de falsos positivos y negativos para este modelo.

Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos, la tecnología NIRS se perfila en este trabajo como una herramienta con un gran potencial para este tipo de análisis ya que: 1) Permite la obtención instantánea del contenido en cuarzo y calcita de material pétreo, cemento y pátinas presentes en la iglesia con buena precisión y exactitud; se han obtenido coeficientes de determinación mejores de 0,8 con los dos modelos. 2) Permite la obtención instantánea del índice CIW del material pétreo en la iglesia con buena precisión y exactitud ($r^2=0,87$). 3) Permite discriminar muestras de material pétreo contaminadas por SO_3 con buena precisión y exactitud, presentando el modelo obtenido valores altos, tanto de sensibilidad como de especificidad. 4)

Es posible desarrollar modelos de clasificación para la identificación de materiales e indicadores visuales de alteración mediante análisis NIRS con excelente precisión.

En consecuencia, el análisis NIRS permitiría evitar los análisis de laboratorio una vez obtenidos los modelos predictivos de cada parámetro de interés, disminuyendo tanto costes temporales como económicos.

Los resultados obtenidos en este trabajo pretenden ser punto de partida, que deberán ser ampliados, aplicándose la metodología a un mayor número de muestras, y de mayor diversidad. De este modo se podrían obtener mejores modelos cuantitativos y cualitativos que ayuden a determinar los componentes del material de construcción, así como el grado de degradación del mismo, aplicando simplemente técnicas NIRS no destructivas. Esta información será de valor en las tareas de restauración.

REFERENCIAS

Attas M, Cloutis E, Collins C, Goltz D, Majzels C, Mansfield JR, Mantsch HH (2003) Near-infrared spectroscopic imaging in art conservation: investigation of drawing constituents. *J. Cult. Herit.* 4: 127-136.

Bacci M, Porcinai S, Radicati B (1997) Principal component analysis of near-infrared spectra of alteration products in calcareous samples. *Appl. Spectrosc.* 51: 700-706.

Barrios J, Montealegre L, Ortega A, Meroño JE, Aguilera MJ (2009) Biocalcarenes as construction materials in Santa Marina de Aguas Santas Church at Cordoba, Spain. *Mater. Construcc.* 59(293): 125-134.

Bitossi G, Giorgi R, Mauro M, Salvadori B, Dei L (2005) Spectroscopic techniques in cultural heritage conservation: A survey. *Appl. Spectrosc. Rev.* 40: 187-228.

Fernández A (1996) Difracción de rayos X y análisis térmico. En Mingarro-Martín F (Ed.) *Degradación y Conservación de Patrimonio Arquitectónico*. Complutense. Madrid, España. pp. 297-307.

Garrido A, Gómez A, Guerrero J, Pérez M (2003) *Avances en la Utilización de la Tecnología NIRS. Aplicaciones en Producción Animal*. XIX Curso de especialización FEDNA. Madrid, España.

Harnois L (1988) The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sedim. Geol.* 55: 319-322.

Jurado A, Luque, M (2004) Use of near infrared spectroscopy in a study of bindings media used in paintings. *Anal. Bioanal. Chem.* 380: 706-711.

Mark H, Workman Y (1991) *Statistics in Spectrometry*. Academic Press. San Diego, CA, EEUU. 309 pp.

Minasny B, Mcbratney AB, Tranter G, Murphy BW (2008) Using soil knowledge for the evaluation of midinfrared diffuse reflectance spectroscopy for predicting soil physical and mechanical properties. *Eur. J. Soil Sci.* 59: 960-971.

Naes T, Isaksson T, Fearn T, Davies T (2002) *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. NIR Publications. Chichester, RU. 344 pp.

Nesbit HW, Young GM (1996) Petrogenesis of sediments in the absence of chemical weathering: effect of abrasion and sorting on bulk composition and mineralogy. *Sedimentology* 43:341-358.

Pérez D (2005) *Tecnología NIRS para la Certificación y Trazabilidad de Piensos Compuestos*. Tesis. Universidad de Córdoba. España. 345 pp.

Pérez M (1998) *Estudio Histórico-Artístico de la Iglesia Parroquial de Santa Marina de Aguas Santas de Córdoba*. Universidad de Córdoba, Cajasur. Córdoba, España. 300 pp.

Reeves JBIII (2010) Near-versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: Where are we and what needs to be done? *Geoderma* 158: 3-14.

Rodrigues JD (2015) Defining, mapping and assessing deterioration patterns in stone conservation projects. *J. Cult. Herit.* 16: 267-275.

Ruffolo SA, Comité V, La Russa MF, Belfiore CM, Barca D, Bonazza A, Crisci GM, Pezzino A, Sabbioni C (2015) An analysis of the black crusts from the Seville Cathedral: A challenge to deepen the understanding of the relationships among microstructure, microchemical features and pollution sources. *Sci. Total Environ.* 502: 157-166.

Shenk J, Westerhaus M (1996) Calibration ISI way. *Proc. 7th Int. Conf. on Near Infrared Spectroscopy*. NIR Publications. Chichester, RU. pp 198-202.

Thickett D, Lambarth S, Wyeth P (2008) Determining the stability and durability of archaeological materials. *9th Int. Conf. on NDT of Art*. Jerusalem, Israel. (25-30/05/2008). pp. 1-10

Vasaneli E, Sileo M, Calia A, Aiello MA (2013) Non-destructive techniques to assess mechanical and physical properties of soft calcarenitic stones. *Proc. Chem.* 8: 35-44.

Vogt T (1927) Sulitjelmafeltets geologi og petrografi. *Norg. Geol. Undersok.* 121: 1-560.

Warscheid Th., Braams J (2000) Biodeterioration of stone: a review. *Int. Biodeter. Biodegr.* 46: 343-368.

Wang C, Lianchang Z, Yanpei D, Caiyun L (2015) Geochronological and geochemical constraints on the origin of clastic meta-sedimentary rocks associated with the Yuanjiacun BIF from the Lüliang Complex, North China. *Lithos* 212-215: 231-246.

Williams P, Sobering D (1994) How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near infrared calibrations. En Davis AMC, Williams P (Eds.) *Near Infrared Spectroscopy: the Future Waves*. NIR Publications. Chichester, RU. pp. 185-188.

Zaid SM, Elbadry O, Ramadan F, Mohamed M (2015) Petrography and geochemistry of Pharaonic sandstone monuments in Tall San Al Hagr, Al Sharqiya Governorate, Egypt: implications for provenance and tectonic setting. *Turk. J. Earth Sci.* 24: 344-364.

TABLA III
RESULTADOS DEL MEJOR MODELO CUALITATIVO
SOBRE CONTAMINACIÓN CON SO_3

		$SO_3 > 1\%$	$SO_3 < 1\%$
SNV+DET	$SO_3 > 1\%$	6	2
1,4,4,1	$SO_3 < 1\%$	10	17
SNV+DET	$SO_3 > 1\%$	5	1
2,5,5,2	$SO_3 < 1\%$	11	18
SNV+DET	$SO_3 > 1\%$	13	2
3,4,4,1	$SO_3 < 1\%$	3	17

TABLA IV
ESTADÍSTICOS DEL MEJOR MODELO CUALITATIVO
PARA PREDECIR CONTAMINACIÓN CON SO_3

	Sensibilidad	Especificidad	Falsos positivos	Falsos negativos
$SO_3 > 1\%$	0,75	0,91	3	2
$SO_3 < 1\%$	0,84	0,88	2	3