



Universidad de Oviedo

**MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS**

**Trabajo Fin de Máster**

**“Caracterización química de estalagmitas mediante LIBS”**

**Beatriz Puente Berdasco**

**Mayo 2014, Oviedo**





UNIVERSIDAD DE OVIEDO  
Centro Internacional de Postgrado  
Máster en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas

**Jorge Pisonero Castro** , Profesor Titular del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo.

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo, titulado “**Caracterización química de estalagmitas mediante LIBS**”

ha sido realizado por el licenciado **Beatriz Puente Berdasco**, en el Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, constituyendo el Trabajo de Fin de Máster del interesado en el curso académico 2013-14, y cuya presentación autorizo.

Oviedo, 25 de Junio de 2014

Fdo: Jorge Pisonero Castro



## INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Karst .....	1
1.1.1. PROCESOS DE DISOLUCIÓN KÁRSTICA.....	2
1.1.2. REDES KÁRSTICAS.....	4
1.2. Espeleotemas.....	4
1.3. Inundaciones.....	6
1.4. Caracterización química de las estalagmitas .....	7
1.5. LIBS.....	9
1.5.1. BASES FÍSICAS .....	10
1.5.2. HISTORIA.....	12
1.5.3. GEOLIBS.....	12
1.5.4. OTRAS VENTAJAS DE LIBS .....	14
2. OBJETIVO.....	15
3. EXPERIMENTAL .....	16
3.1. Muestras .....	16
3.1.1. SITUACIÓN GEOGRÁFICA .....	16
3.1.2. SITUACIÓN GEOLÓGICA .....	16
3.2. Descripción del equipo .....	19
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	26
4.1. Optimización de las condiciones de medida.....	26
4.1.1. IDENTIFICACIÓN DE LAS LÍNEAS DE EMISIÓN (MEDIDA DE PATRONES) .....	27
4.1.2. DIÁMETRO DE CRÁTER.....	31
4.1.3. TIEMPO DE RETARDO (Delay) .....	32
4.1.4. TIEMPO DE INTEGRACIÓN (Gate) .....	34
4.1.5. DESPLAZAMIENTO .....	34
4.2. Medida de las estalagmitas .....	34
4.2.1. PREPARACIÓN DE LAS ESTALAGMITAS PARA SU ANÁLISIS.....	34
4.2.2. ANÁLISIS DE TRAPA.....	36
4.2.3. ANÁLISIS DE DANIELA .....	38
4.3. Resultados.....	43
4.3.1. LÍNEA CENTRAL .....	43
4.3.2. MAPEO .....	44
5. CONCLUSIONES.....	48

6. BIBLIOGRAFÍA..... 49

## 1. INTRODUCCIÓN

Las estalagmitas siempre han sido objeto de admiración por sus extrañas formas, sin embargo, más allá de simples formaciones geológicas constituyen un excelente indicador que permite reproducir las condiciones ambientales que imperaban en el momento de su formación hace ya miles de años.

Este proceso se realiza gracias a que en cada periodo de su crecimiento las estalagmitas van incorporado a su estructura ciertos elementos químicos. El posterior estudio de estos elementos y de sus relaciones permite finalmente reconstruir las sucesivas condiciones ambientales a las que se vieron sometidas las estalagmitas durante el transcurso de su crecimiento.

Para abordar el conocimiento científico de las estalagmitas se debe partir de la observación de las rocas que las generan, las calizas.

Las calizas son rocas compuestas en más de un 99,9% por carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ )<sup>1</sup>, estando su origen relacionado con la intensa actividad orgánica producida en mares cálidos por organismos como algas, corales o moluscos que inducen la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  para formar sus esqueletos o caparazones. Cuando estos organismos mueren caen al fondo marino formando sedimentos que se superponen a lo largo del tiempo, y mediante procesos químicos y físicos que se prolongan durante millones de años finalmente se transforman en rocas calizas.

### 1.1. Karst

Uno de los procesos geológicos que se suelen desarrollar sobre las calizas es la karstificación (vocablo alemán que se utiliza para designar la región de Karst, situada entre Italia y Eslovenia, donde se estudió por primera vez la morfología e hidrología de este tipo de áreas). Se puede definir un karst como una región de la corteza terrestre donde los procesos de disolución predominan sobre la erosión, que resulta menos importante.<sup>2</sup>

Este término se utiliza para designar un relieve muy profuso en grietas, surcos, depresiones cerradas y cavidades subterráneas (cuevas y simas) formadas por procesos de disolución. Desde el punto de vista hidrogeológico se caracteriza por la existencia de una circulación hídrica subterránea a través de fisuras y conductos, la cual es responsable del origen y evolución de este tipo de formaciones<sup>3</sup>.

Al ser la disolución el proceso más destacable en el desarrollo de este tipo de relieve, se puede afirmar que cualquier roca es karstificable mientras sea soluble en agua, siendo las calizas los materiales más comúnmente karstificables debido a dos razones fundamentales:

- ✓ A pesar de ser insolubles en agua pura, son muy solubles en presencia de  $\text{CO}_2$ .
- ✓ Suponen el 75% de las rocas de la superficie terrestre.

Sin embargo, no siempre que el CO<sub>2</sub> entre en contacto con la caliza se va a formar un karst:

Un factor fundamental en la disolución de la roca es el pH del agua, los valores ácidos favorecen la solubilidad del CaCO<sub>3</sub>, mientras que valores básicos la inhiben. Asimismo la roca debe poseer zonas de fractura por donde el agua pueda infiltrarse (figura 1). Estas son zonas de debilidad (fallas o diaclasas) producidas como consecuencia de movimientos tectónicos o zonas de diferente solubilidad debidas al contacto entre un material soluble como la caliza con otro insoluble de diferente naturaleza.

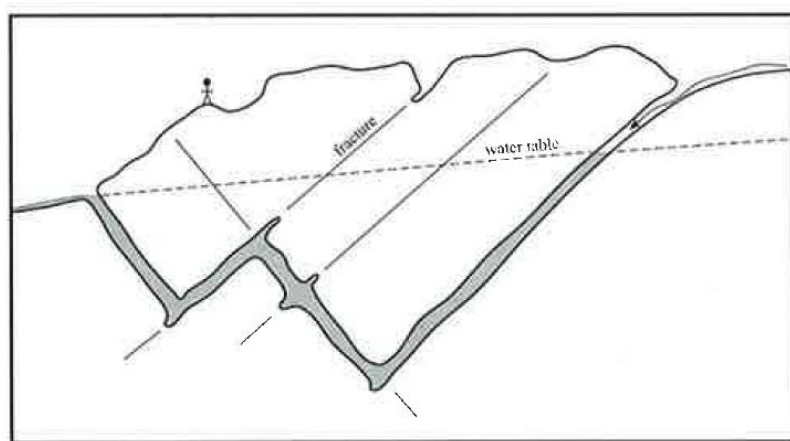
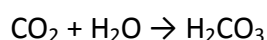


Figura 1. Las fracturas son zonas de infiltración del agua<sup>2</sup>

### 1.1.1. PROCESOS DE DISOLUCIÓN KÁRSTICA

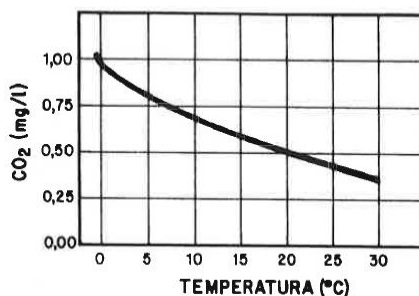
En la naturaleza, el compuesto que condiciona la karstificación es el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que disuelto en agua reacciona dando ácido carbónico según la reacción:



A continuación se describen los parámetros que harán que su concentración varíe en la roca y que por lo tanto influyan en su capacidad de disolución.

- ✓ El CO<sub>2</sub> proviene del aire en un 0.3% y de la descomposición de la materia orgánica en un valor que puede llegar al 10 % en volumen<sup>4</sup>. De este dato se desprende que la presencia de una buena cobertura vegetal es determinante en el proceso de disolución del CaCO<sub>3</sub>.
- ✓ La temperatura es otro factor crucial. Según muestra la figura 2. a baja temperatura el agua puede contener concentraciones elevadas de CO<sub>2</sub>, por el contrario, a medida que aumenta la temperatura disminuye la capacidad del agua de retener este gas.

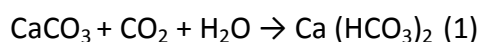




**Figura 2.** Variación de la concentración del CO<sub>2</sub> en el agua en función de la temperatura<sup>2</sup>

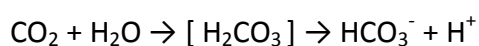
- ✓ La presión interviene en la cantidad de CO<sub>2</sub> que pasa al agua, no en superficie donde ésta apenas varía sino que es en ambientes subterráneos donde se intensifica su importancia.

La ecuación general que explica la disolución del carbonato cálcico en presencia de dióxido de carbono y agua para formar bicarbonato cálcico es:

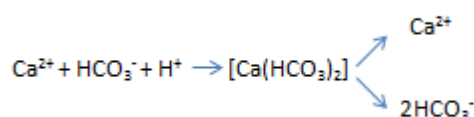


A esta reacción final se llega a través de los siguientes procesos:

1. Como se ha comentado el dióxido de carbono disuelto en agua reacciona formando ácido carbónico que a su vez se disocia casi por completo en el ión bicarbonato liberando un protón



2. El calcio proveniente de la disociación del carbonato cálcico reaccionan con el ión bicarbonato y el protón del punto anterior para formar bicarbonato cálcico que en disolución se encuentra como ión calcio más ión bicarbonato.



### 1.1.2. REDES KÁRSTICAS

El agua de disolución proviene de la infiltración directa de las precipitaciones, a las que se añade el caudal de ríos superficiales que se introducen en el subsuelo a través de sumideros. La formación de sistemas kársticos comienza con la infiltración de este agua en el macizo rocoso a favor de las grietas presentes en la roca. El tamaño de estas grietas no tiene porque ser necesariamente elevado, ya que entre 10 y 25  $\mu\text{m}$  se manifiesta una lenta circulación del agua, comenzando así la disolución de la caliza<sup>2</sup>. Esta disolución avanza desde la zona de infiltración, ensanchando las fisuras y generando conductos de hasta 15 mm. Son los llamados conductos primarios. Si estos conductos llegan a conectar la zona de infiltración del agua con la de su evacuación al exterior de macizo (surgencia) la velocidad de circulación del agua aumenta y de la misma forma lo hará su capacidad de disolución. El desarrollo de los conductos primarios a partir de estas fisuras milimétricas es la fase más larga del proceso de karstificación, estimando sus tiempos de formación entre 1.000 y 100.000 años por  $\text{km}^{5,6}$ . Después de esto, el aumento de la velocidad y el consiguiente incremento de la capacidad disolvente del agua hacen que en pocos miles de años las grietas puedan alcanzar dimensiones métricas<sup>7</sup> pudiendo crear finalmente grandes cavidades subterráneas. Este proceso da lugar a una red de drenaje subterráneo donde los conductos se jerarquizan progresivamente, conduciendo el agua desde los de menor a mayor magnitud. En la figura 3 se muestra un esquema de la evolución de una red de drenaje.

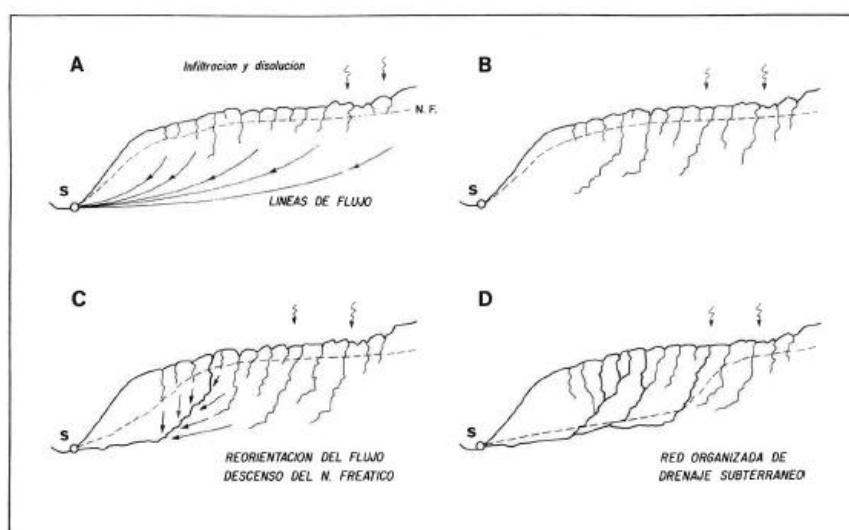


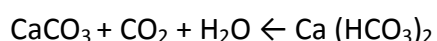
Figura 3. Evolución de las grietas hasta la formación de una red kárstica<sup>2</sup>

## 1.2. Espeleotemas

Las reacciones de disolución kárstica vistas anteriormente son reversibles. En el caso de que los procesos que favorecen la disolución del  $\text{CaCO}_3$  se alteren se producirá la precipitación de

éste. La gama de formas que dan lugar a estos precipitados se denominan espeleotemas (“*spelaion*” cueva y “*tema*” depósito).

Como ya se ha comentado, el agua que se infiltra en el suelo, principalmente en zonas con abundante vegetación, está cargada en CO<sub>2</sub> de forma que, a medida que aumenta su recorrido a través de la roca, el agua se enriquece en carbonato cálcico hasta el punto de saturar en este compuesto. Si en este estado de saturación, el agua penetra en una cavidad con buena circulación de aire entre la cueva y el exterior, el agua pierde parte del CO<sub>2</sub> que lleva en disolución haciendo que la reacción (1) se desplace hacia la izquierda provocando la precipitación del carbonato cálcico<sup>8</sup>.



De esta manera se originan los espeleotemas, cuyas formas más conocidas son las estalactitas y estalagmitas.

La formación de una **estalactita** (figura 4) se inicia por precipitación de cristales de carbonato cálcico alrededor de una gota que pende del techo de la cueva y que ha perdido el CO<sub>2</sub>, de forma tal que se genera un conducto hueco a través del cual continúa circulando el agua, favoreciéndose el crecimiento de la misma. (figura 5)



Figura 4. Grupo de estalagmitas<sup>29</sup>

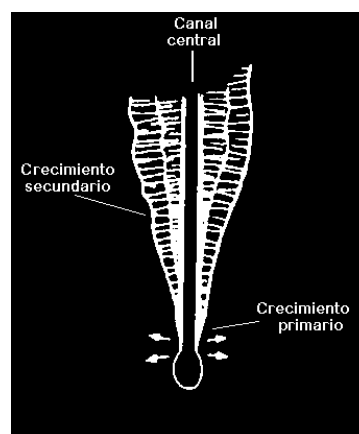
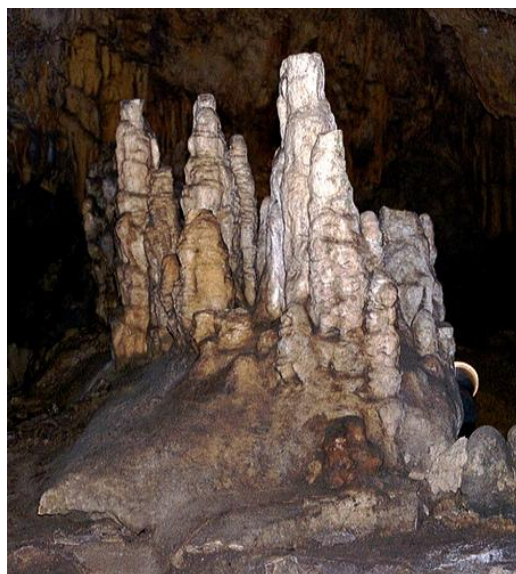


Figura 5. Crecimiento de una estalagmita<sup>30</sup>

Las **estalagmitas** (figura 6) son formas alargadas que crecen hacia arriba desde el suelo de una cueva. Se forman a partir del goteo de una estalactita situada por encima o directamente del techo de la cueva cuando el agua gotea tan rápidamente que el CaCO<sub>3</sub> no tiene tiempo de precipitar en el techo formando la estalactita.



**Figura 6.** Conjunto de estalagmitas<sup>30</sup>

Estas formaciones crecen en capas sucesivas perpendiculares a su eje longitudinal siendo su velocidad de crecimiento dependiente de la de goteo y de la concentración de  $\text{CaCO}_3$  en el agua. Durante su desarrollo, cada capa conserva, de forma análoga a los anillos de crecimiento de los árboles, información climatológica, de la que se puede extraer mediante un estudio riguroso datos como tasas de precipitación relativa, temperatura o procesos de inundaciones acaecidos durante el periodo de formación del espeleotema.

De los espeleotemas, las estalagmitas son las más idóneas para aportar información climatológica ya que se forman a partir de un único punto de goteo y crecen por acumulación de capas, lo que proporciona una sencilla secuencia temporal.

### **1.3. Inundaciones**

El estudio de las estalagmitas permite obtener información sobre procesos de inundaciones acaecidos en las cuevas en épocas pasadas.

En zonas montañosas los ríos van excavando cavidades cada vez más profundas de forma que a medida que profundizan van abandonando las cavidades superiores. Es en estas cuevas abandonadas donde se deja el camino libre para la infiltración del agua de goteo y la formación de estalagmitas. En épocas de lluvias intensas el agua infiltrada puede alcanzar tal volumen que el río subterráneo inunde la cavidad superior ya abandonada donde habían comenzado a formarse las estalagmitas. De esta manera, el fango y la arena transportados por el río pueden depositarse sobre las estalagmitas (figura 7), los cuales, al retirarse después el río y continuar el crecimiento por goteo de las estalagmitas, quedan retenidos dentro de los espeleotemas<sup>9</sup>.



**Figura 7.** Estado de una cueva con las estalagmitas cubierta por arenas.  
(foto cedida por Ana Méndez)

La identificación de estas capas permite registrar, por tanto, épocas de inundaciones que pueden dar información climatológica a nivel regional sobre la época de depósito del sedimento.

Los componentes principales de los materiales arrastrados por el río son los silicatos, en concreto el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y los filosilicatos, un grupo de silicatos ricos en aluminio que forman las arcillas cuyos elementos principales son Al y Si. A este tipo de sedimentos se les conoce como sedimentos detríticos, siendo sus elementos representativos el Si y el Al.

### **1.4. Caracterización química de las estalagmitas**

La estalagmita está compuesta en un 99,9% por  $\text{CaCO}_3$ , el resto de elementos se van a encontrar a nivel de trazas. Por este motivo se hace uso de las técnicas analíticas que permiten el análisis composicional de elementos minoritarios y/o trazas. Entre las técnicas más utilizadas en el estudio de estalagmitas se encuentran las siguientes:

**ICP-OES:** Equipo de espectroscopía óptica consistente en una fuente de ionización de plasma de acoplamiento inductivo acoplado a un sistema de detección óptico. Para realizar los análisis mediante esta técnica es necesario diluir polvo de estalagmita (~500  $\mu\text{g}$ ) en 2 ml de  $\text{HNO}_3$  diluido al 2%. Muy útil para el análisis de elementos traza del  $\text{CaCO}_3$  pero ineficaz para el análisis de detríticos por ser insolubles en  $\text{HNO}_3$ . En la figura 8 se puede ver la broca utilizada para la obtención del polvo de estalagmita. En la figura 9 se muestra el proceso de recogida del polvo.



Figura 8. Broca utilizada para taladrar la estalagmita<sup>10</sup>



Figura 9. Proceso seguido para la recogida del polvo de estalagmita<sup>10</sup>

**LA-ICPMS:** Ablación láser acoplada a un equipo de plasma de acoplamiento inductivo con detección de espectrometría de masas. La Ablación láser es una técnica que permite realizar análisis elemental directamente sobre muestra sólida y sin tratamiento previo. Una característica de LA-ICPMS es su utilidad sobre muestras heterogéneas que contengan bandeados o zonaciones ya que el desplazamiento de la muestra y su monitorización permiten el análisis de un punto concreto del material de interés, lo cual resulta muy útil en el análisis de estalagmitas.

Sin embargo esta técnica presenta desventajas ya que es necesario introducir la muestra en una celda de dimensiones generalmente reducidas (p.e. 232 cm<sup>2</sup>) que obligaría a fragmentar la estalagmita en pequeños trozos, proceso incompatible en el caso de buscar información de la distribución espacial de un elemento a lo largo de la estalagmita, a no ser que se destruya la misma para extraer fragmentos de toda su longitud que posteriormente se deben analizar por separado, lo que implica un gran inversión de tiempo en los análisis. Asimismo, en cada encendido es necesario hacer una purga y estabilización del equipo de alrededor de 30 minutos, además de la inversión económica que implica el uso de He, Ar y N.

**LIBS:** Laser induced breakdown spectroscopy, es una técnica espectroscópica de análisis superficial que permite realizar análisis cualitativos y semicuantitativos de muestras en estado sólido, líquido y gaseoso.

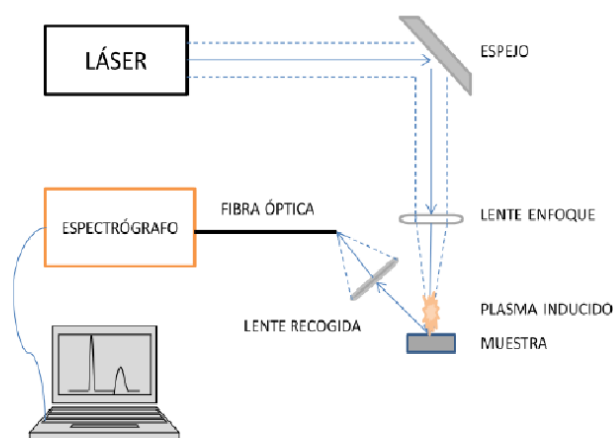
En este caso LIBS de igual forma que LA-ICPMS no requiere preparación de la muestra más allá de la limpieza de su superficie con alcohol. Asimismo el análisis se realiza a presión atmosférica sobre una plataforma no confinada que permite el registro de la longitud completa de la estalagmita sin necesidad de fragmentar, lo que posibilita de forma sencilla la obtención de información espacial de un elemento a lo largo de la estalagmita. Otra ventaja importante reside en la rapidez de la realización de los análisis y la menor inversión económica que resulta de la no utilización de gases.

Una desventaja que muestra con respecto a LA-ICPMS es su menor sensibilidad, ya que en términos generales la espectrometría de masas es una técnica más sensible que la espectroscopía óptica.

### 1.5. LIBS

LIBS, *laser induced breakdown spectroscopy* es una técnica analítica de espectroscopía de emisión óptica, que permite realizar análisis multielementales a nivel superficial de muestras es estado sólido, líquido o gaseoso<sup>11</sup>.

De forma general se puede decir que el sistema LIBS (figura 10) utiliza un láser con una energía de aproximadamente cientos de mJ por pulso enfocado sobre la muestra en un pequeño área ( $\sim\mu\text{m}^2$ ) cuyo objetivo es generar un plasma a partir de la vaporización de una pequeña cantidad de muestra. A través de este proceso se puede obtener información, tanto cualitativa como cuantitativa, de la composición química de la muestra. Para esto hay que suponer que la composición del plasma es representativa de la composición de la muestra.



**Figura 10.** Esquema simplificado de un sistema LIBS.

Se caracteriza por poseer una resolución en profundidad de hasta 100 nm y lateral del orden de los micrómetros, aunque estos valores son muy variables ya que dependen de la naturaleza del material ablacionado, de las características del láser y en el caso de la resolución lateral también del diámetro del spot generado en cada pulso láser.

LIBS permite realizar análisis cualitativos y semicuantitativos de elementos traza, situándose su límite de detección en el orden de los mg/g y  $\mu\text{g/g}$  (ppm).

### 1.5.1. BASES FÍSICAS

#### *Formación del plasma*

El dispositivo LIBS consiste en un láser que incide sobre la superficie de la muestra objeto de estudio. La absorción de la radiación incidente provoca un aumento de temperatura y su posterior fusión y evaporación, procesos estos, que ocurren de forma casi instantánea.

El primer proceso que ocurre tras la interacción del láser con el material es la emisión de electrones libres y el inicio de los procesos de vaporización. Cuando la densidad de estos electrones es suficientemente elevada son capaces de absorber la radiación incidente del láser mediante la absorción de un fotón por parte de cada electrón libre (proceso conocido por Bremsstrahlung inverso) lo que repercute en un considerable aumento de la energía de los electrones. Estos electrones cargados de energía colisionan con átomos neutros e iones presentes en el plasma produciendo la ionización de las especies neutras, y a su vez, incrementando la cantidad de electrones en el plasma<sup>12</sup>. Este proceso ocurre entre  $10^{-9}$ s y  $10^{-8}$ s.

Una vez formado el plasma, éste comienza rápidamente a expandirse, proceso que comprime el gas ambiental creando una onda de choque caracterizada por su sonoridad. Durante el mencionado proceso de expansión la energía del plasma se transmite al ambiente con el consecuente enfriamiento del plasma, lo que ocurre en un periodo de tiempo comprendido entre  $10^{-9}$ s y  $10^{-4}$ s.

El resultado final de todo este proceso, es la formación de un cráter. La forma del mismo depende principalmente de los parámetros del láser.

#### *Emisión del plasma*

La emisión de radiación por parte del plasma tiene lugar varios microsegundos después de la finalización del pulso láser, ésta puede ser debida:

##### **Transiciones radiativas entre estados ligados de los átomos.**

Estas transiciones producen líneas bien definidas a longitudes de onda concretas. Éstas serán las líneas objeto de estudio mediante LIBS.

##### **Transiciones entre estados libres**

##### **Transiciones entre estados libres-ligados**

Los estados libres producen un continuo en radiación a lo largo del amplio rango de longitudes de onda. La intensidad debida a esta emisión decae rápidamente con el tiempo. Para no detectar en el espectro la contribución del continuo es recomendable tomar las medidas con un cierto retardo respecto al disparo del láser<sup>13</sup>.

La figura 11, muestra un ejemplo de la variación del espectro en función del tiempo. Producen un continuo de radiación, y la intensidad debida a este tipo de emisión decae rápidamente.



Al comienzo, el plasma emite predominantemente un espectro continuo debido a las transiciones entre estados no ligados. A un tiempo posterior, el plasma se habrá enfriado y la intensidad de las líneas de emisión (y el cociente entre la intensidad de un pico y el fondo continuo) se han incrementado notablemente. Y por último, la temperatura del plasma ya habrá disminuido mucho, y con ello las intensidades de emisión<sup>15</sup>.

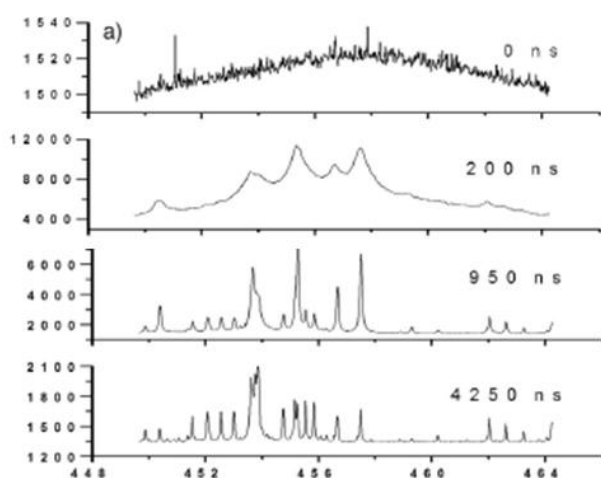


Figura 11. Variación del espectro en función del tiempo<sup>14</sup>

La elección de los tiempos de medida también los podemos ver en la siguiente figura, en la que se observa la evolución del plasma así como los tiempos característicos de excitación y decaimiento de los iones, los átomos neutros y los compuestos moleculares.

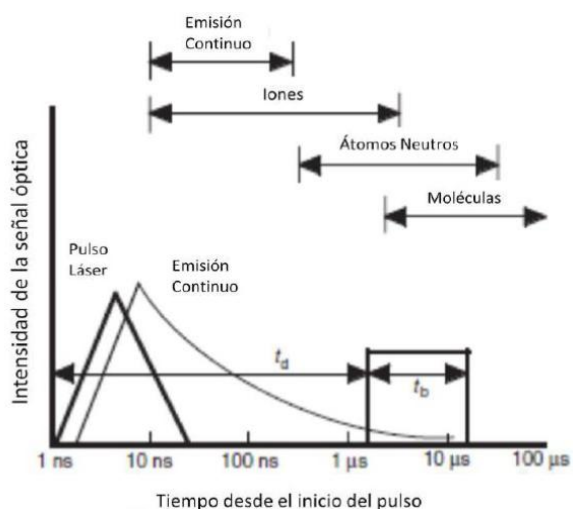


Figura 12. Evolución del plasma en función del tiempo<sup>16</sup>

Un fenómeno que puede ocurrir en el plasma y que impediría la correcta formación de las líneas es el fenómeno conocido como autoabsorción, proceso generado por la presencia en las capas externas del plasma de átomos neutros de una especie que son capaces de absorber la emisión de átomos excitados de la misma especie (en particular de emisiones que decaen al estado fundamental, líneas resonantes).

### 1.5.2. HISTORIA

A pesar de su aparición en el año 1962 cuando Brench y Cross utilizaron por primera vez un láser de rubí para analizar materiales mediante espectroscopía de emisión atómica, no fue hasta la pasada década cuando LIBS adquirió una relevancia notable. De tal forma ha incrementado su popularidad que ha conseguido establecerse como una herramienta fundamental de análisis espectroscópico dentro de un amplio campo de aplicaciones<sup>17</sup>.

Este hecho se ha traducido en el aumento progresivo de conferencias, publicaciones y libros versados sobre la técnica, siendo la primera conferencia dedicada íntegramente a LIBS la acontecida en Octubre del año 2000 en Tirrenia, Pisa (Italia).

Uno de los principales motivos de este notable incremento en el número de publicaciones se debe a la ya mencionada diversificación del campo de aplicaciones ya que no solamente se centran en el perfeccionamiento y comprensión más profunda de la técnica mediante el estudio propiamente físico, sino que existe un creciente número de artículos que versan sobre la aplicación del LIBS en campos tan variados como la industria, el estudio del patrimonio cultural o el análisis forense sin olvidar aquellas aplicaciones que se interesan en explotar una característica única de LIBS, la capacidad de análisis remoto.

### 1.5.3. GEOLIBS

Mención especial merece el estudio de la Tierra, tema sobre el que se centra el presente trabajo. En su reconocimiento LIBS es una técnica particularmente potente, utilizándose en áreas como la geoquímica, el medioambiente, arqueología o ciencias oceánicas como una técnica para detección química a tiempo real fuera del laboratorio gracias a otra de sus características, la posibilidad de utilizar equipos portátiles. Tal es su alcance en esta área del conocimiento que se ha implementado el término "GEOLIBS" para describir la aplicación de LIBS en análisis de materiales geológicos y medioambientales llegando a publicarse desde 1984 más de 200 artículos<sup>18</sup>.

Un ejemplo de la aplicación de LIBS sobre estalagmitas se encuentra en el trabajo de F.J. Fortes. et al., en el que se expone un método de caracterización química en sedimentos detríticos donde se analizaron elementos como Si, Al y Mg<sup>19</sup>.

Los atributos de LIBS para llegar a ser utilizado tan profusamente en el estudio de la Tierra se resumen en los siguientes aspectos:

- ✓ LIBS es sensible a elementos ligeros (He, Li, Be, B, C, N y O) que se pueden encontrar en gran abundancia en materiales de origen natural pero que son difíciles de determinar por otras muchas técnicas analíticas.
- ✓ Mínima o nula preparación de la muestra. A diferencia de otras técnicas comúnmente utilizadas (por ejemplo; fluorescencia de rayos X, TIMS, ICP-MS) que requieren una preparación previa de la muestra en laboratorio que en ocasiones resulta tediosa, con inversión de tiempo y dinero, LIBS necesita muy poca o nula preparación lo que revierte en un ostensible ahorro de ambos factores.
- ✓ Escasa o nula generación de residuos. Una importante consecuencia derivada del punto anterior que merece una especial consideración es el limitado impacto ambiental derivado de la no utilización de productos químicos en la preparación de las muestras.
- ✓ Mínimamente destructivo. Sólo se requiere una pequeña cantidad de muestra para realizar un análisis por LIBS. La técnica tiene una alta resolución espacial, ya que el plasma se forma sobre un área de decenas a centenas de micrómetros, por lo que solamente una mínima cantidad de materia es arrancada en cada pulso del láser (picogramos o nanogramos), lo que la convierte en una técnica ideal para el análisis de pequeños minerales o inclusiones, de capas muy finas o de análisis químicos que requieren alta resolución espacial como es el caso de las estalagmitas.
- ✓ LIBS permite la combinación con otras técnicas, como por ejemplo técnicas de análisis molecular como espectroscopía Raman, lo que permite obtener por ejemplo espectros de carbonatos o sulfatos, silicatos y minerales de óxidos de hierro en el aire.
- ✓ La existencia de equipos portátiles permite su utilización en el campo. Por ejemplo, gracias a un equipo portátil se han realizado análisis en tiempo real de la relación Si/Ca directamente sobre espeleotemas en cuevas sin necesidad de transportarlos al laboratorio y lo que es más importante, permite el estudio de espeleotemas que en otro caso nunca se podrían analizar por requerir para tal fin la destrucción de los mismos<sup>20,21</sup>.

#### 1.5.4. OTRAS VENTAJAS DE LIBS

Otras ventajas de índole general son:

- ✓ Capacidad de análisis multielemental, molecular e isotópico.
- ✓ Análisis remoto: Existen equipos que permiten medir a distancias que sobrepasan los 100 metros.
- ✓ Sencillo y barato: LIBS es relativamente sencillo de utilizar y su instrumentación es barata en relación con otras técnicas.

Un ejemplo que aúna su capacidad de análisis remoto con el análisis geológico se encuentra en la misión espacial “Mars Science Laboratory misión” (figura 13), lanzada por la NASA en el año 2011 con el objetivo de estudiar y recopilar muestras del suelo y rocas del planeta Marte. La estación lleva incorporada, entre otros, un sistema LIBS que permite realizar análisis in situ de roca del planeta.



**Figura 13.** Recreación del Curiosity<sup>31</sup>

## 2. OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es la puesta a punto y optimización de un procedimiento analítico basado en LIBS (*Laser induced breakdown spectroscopy*) que permita estudiar con alta resolución espacial la variación composicional de las estalagmitas. Posteriormente, esta distribución espacial podrá ser utilizada para obtener información de las condiciones ambientales que imperaron durante el proceso de formación de la estalagmita, incluyendo fenómenos de inundaciones.

Asimismo, es objetivo fundamental la profundización en el conocimiento de la técnica analítica LIBS así como la adquisición de las habilidades básicas necesarias que permitan, de forma autónoma, el completo manejo de dicha técnica.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. Muestras

En este apartado se hará una breve descripción geológica de la zona de recogida de muestras, *Cueva Fría* y *Trapa* entre las que se encuentra Daniela y Trapa, estalagmitas sobre las que se ha realizado el presente trabajo.

##### 3.1.1. SITUACIÓN GEOGRÁFICA

*Cueva Fría* se sitúa al NW de España (figura 14), en el concejo de Piloña, a 27 km de la costa y a 68 km del Este de Oviedo. A su vez, *La Trapa* se encuentra en el concejo de Oviedo, cerca de la localidad de Puerto, a 12 km al noroeste de la ciudad de Oviedo y a unos 40 km de la costa.

*Cueva Fría* está situada a 570 m de altitud mientras que *La Trapa* lo hace a 275 metros sobre el nivel del mar. Ambas cuevas se encuentran muy cerca de la Cordillera Cantábrica, macizo montañoso que discurre paralelo a la costa a lo largo de 500 km desde Galicia hasta el País Vasco.

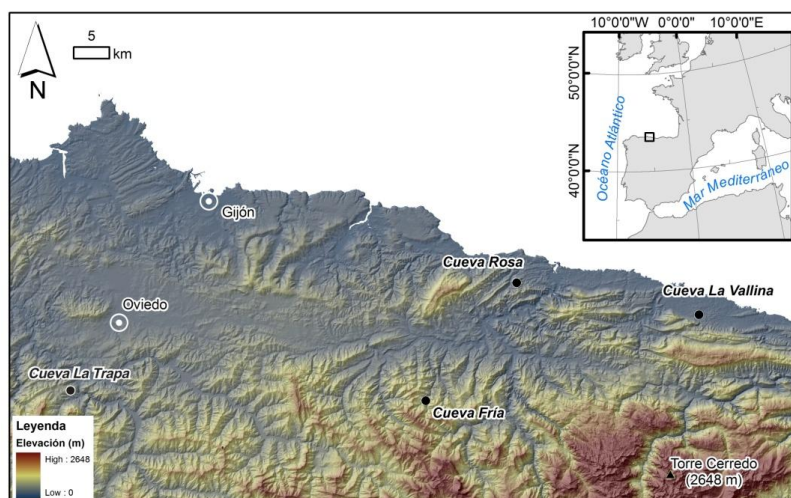


Figura 14. Situación geográfica de Cueva Fría y La Trapa

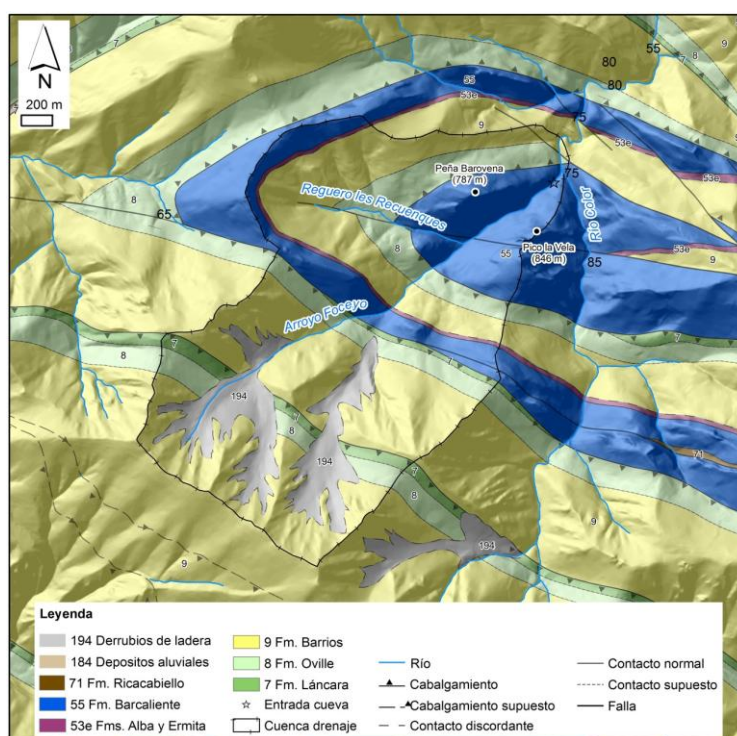
##### 3.1.2. SITUACIÓN GEOLÓGICA

#### *Cueva Fría*

Desde el punto de vista geológico la zona de estudio se enmarca dentro de la Zona Cantábrica<sup>22</sup> y dentro de ella en la conocida como Región del Manto del Ponga<sup>23,24</sup>. Los materiales que constituyen esta zona son de edad paleozoica, comprendidos entre los

periodos Cámbrico-Ordovícico y Devónico superior-Carbonífero (540-300 Ma). Asimismo, la zona está afectada por una red de fallas y fracturas de dirección NW-SE y E-W (figura 15).

La entrada de la cueva, se sitúa en el valle por el que discurre el Arroyo Foceyo, entre los Picos de Peña Barovena (787 m) y La Vela (717 m). En el interior de la cueva, el punto de recogida de la estalagmita se sitúa bajo 102 m de calizas, encontrándose la parte final de la cueva a una profundidad de 210 m bajo el pico Peña Barovena (787 m).



**Figura 15.** Mapa geológico de Cueva Fría

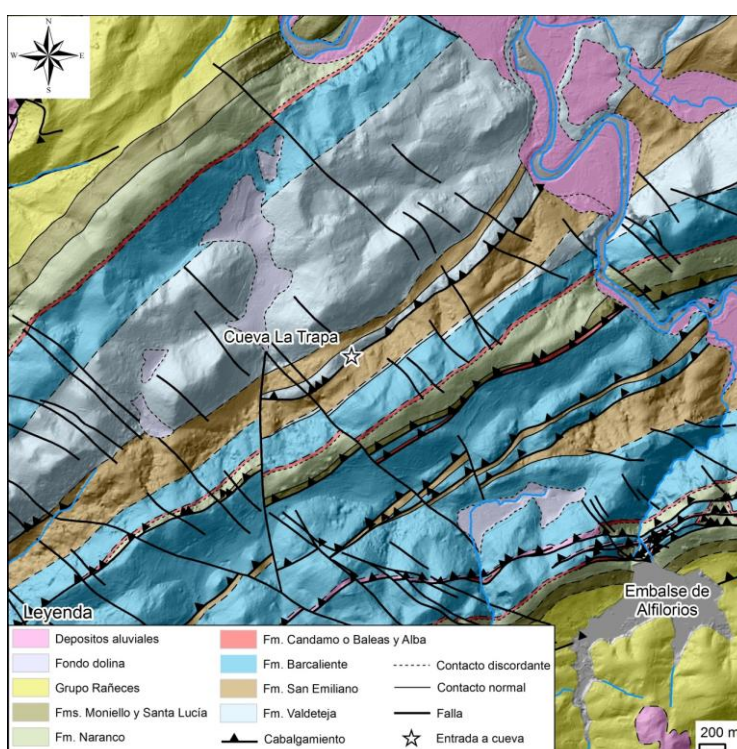
Dentro de la cueva se distingue la circulación de dos ríos, uno de ellos de régimen permanente mientras que el otro sólo se activa en épocas de elevadas precipitaciones. Estos ríos son los que han aportado los sedimentos detríticos a las estalagmitas.

### La Trapa

Geológicamente la cueva se sitúa, al igual que Cueva Fría, en la Zona Cantábrica, en este caso dentro de la Unidad del Aramo<sup>23</sup>. Se caracteriza por poseer materiales paleozoicos de edades comprendidas entre el Cámbrico hasta el Cretácico (540-65 Ma). La región se ve afectada por una serie de fallas principales con dirección NE-SW (figura 16).

La entrada a la cueva se encuentra en un valle limitado por el Pico la Corrujera (554 m), Pico Robléu (499 m) y Pico Collaín (372 m)<sup>31</sup>. *La Trapa* se sitúa a menor profundidad que *Cueva Fría* y por ella discurre un río de régimen continuo de 1 km de longitud cuyo punto de infiltración en superficie no está claramente definido.

Tanto en el caso de *Cueva Fría* como *La Trapa* los materiales que las forman se pueden dividir en dos grupos, aquellos cuya composición principal es de naturaleza silíceo, predominando las areniscas ( $\text{SiO}_2$ ) y los que tienen como constituyente destacado el  $\text{CaCO}_3$ , representado por las calizas.



**Figura 16.** Mapa geológico de La cueva La Trapa.

De todas las estalagmitas recogidas en *Cueva Fría* se ha elegido *Daniela* (figura 17) para su análisis por su longitud, de 17,5 cm x 8 cm, lo que permite su fácil manejo. Asimismo la identificación de cambios texturales y de color permite aportar una visión general de las diferentes etapas de formación de las estalagmitas. Por su parte dentro de las estalagmitas recogidas en *La Trapa* se analizará la estalagmita que lleva por nombre, *Trapa* cuyas dimensiones son 23,5 cm x 8,4 cm (figura 18).





Figura 17. Imagen de Daniela



Figura 18. Imagen de Trapa.

### 3.2. Descripción del equipo

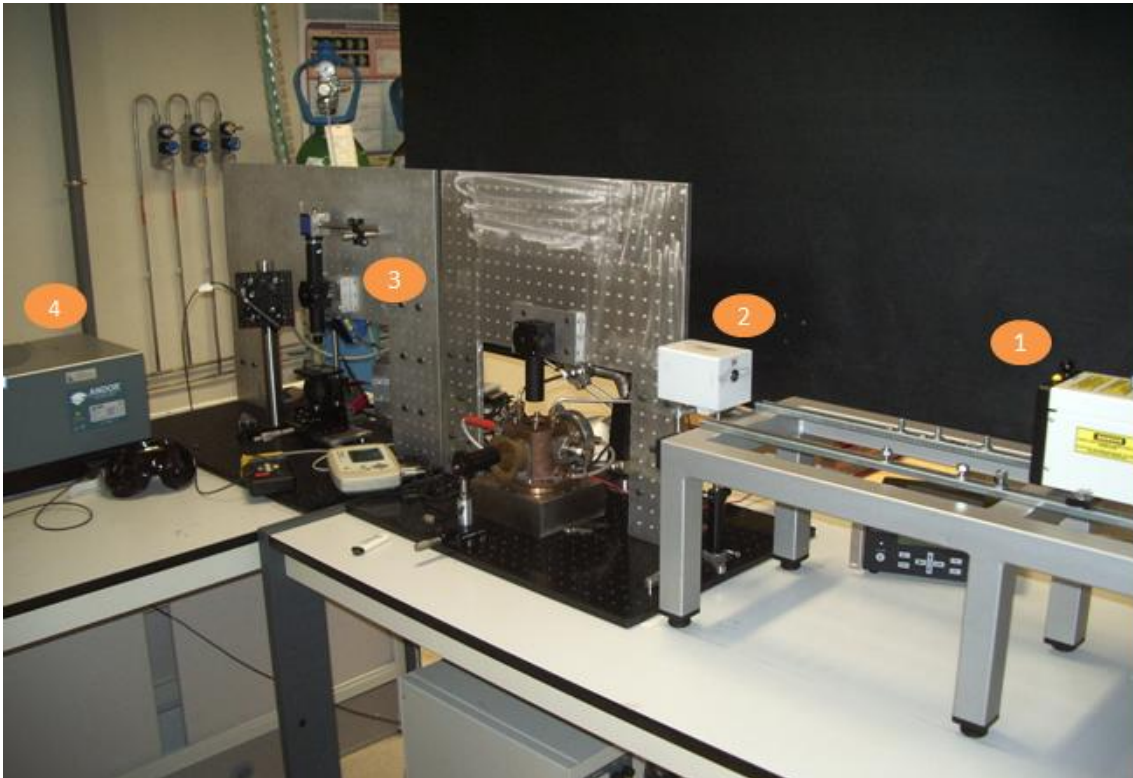
Para el análisis de las estalagmitas se ha utilizado un equipo LIBS cuyo diseño y montaje ha sido desarrollado por César Álvarez Llama, doctorando perteneciente al grupo de investigación de Espectroscopía de láseres y plasmas del Departamento de Física de la Universidad de Oviedo.

A continuación se hará un repaso por cada uno de los elementos que conforman el equipo de trabajo<sup>25</sup>, cuyo esquema general se muestra en las figuras 19 y 20.

#### Láser (1)

El láser utilizado en este trabajo ha sido fabricado por la casa EKSPLA modelo NL301HT, es un láser de estado sólido, del tipo Nd: YAG pulsado donde el elemento activo es  $\text{Nd}^{3+}$ . La estructura cristalina más común para el Nd es el cristal sintético de nombre YAG (*Yttrium Aluminum Granate*), cuya fórmula es  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . La cantidad aproximada con que se dopa de neodimio a estos materiales es de 1% en peso, lo que origina una concentración del orden de  $10^{20}$  átomos/ $\text{cm}^3$ . En cuanto al resto de características del láser son:

- ✓ Longitud de onda : 1064 nm (NIR)
- ✓ Ancho de pulso : 4,5 ns
- ✓ Energía máxima del pulso : 400 mJ
- ✓ Frecuencia máxima del pulso : 10 Hz



**Figura 19.** Sistema experimental

### *Atenuador (2)*

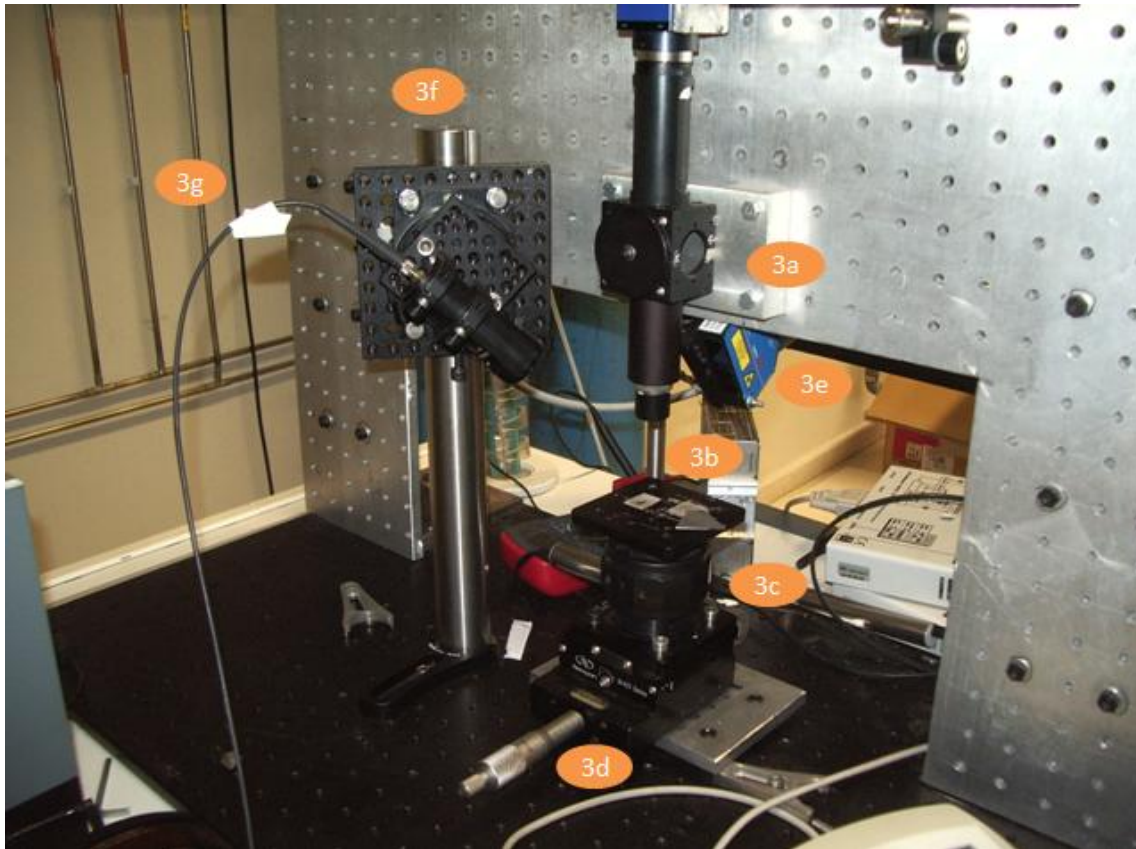
Fabricado por la casa Lotis-Tii, permite reducir la energía del haz laser en un rango entre 5 y 95% de la energía del pulso sin atenuar. Este proceso se lleva a cabo mediante un cambio de la intensidad del haz a través de una variación en la polarización de la luz.

### *Espejo(3a)*

Utilizado para direccionar la luz del láser. Espejo Newport modelo 10QM20HM.15, diseñado especialmente para láser Nd: YAG que permite fluencias de hasta  $10 \text{ J/cm}^2$ .

### *Objetivo de enfoque (3b)*

Consiste en un sistema de la serie “High-Power MicroSpot Focusing Objectives” modelo LMH-5X-1064, de la casa comercial Thorlabs. La distancia focal es de 35 mm. La transmisión está garantizada en un 96-98%. Permite irradiancia de hasta 500 MW/cm<sup>2</sup>.



**Figura 20.** Ampliación de la plataforma de medida

### *Posicionador vertical (3c)*

Con el fin de optimizar la distancia entre la lente y la muestra se utiliza un posicionador manual en el eje z. Es un modelo 9204 de New Focus. Tiene un recorrido total de 50.8 mm con una resolución de 0.05 mm. Además soporta un peso de hasta 22.68 kg.

### *Posicionador horizontal (3d)*

El desplazamiento de la muestra en el eje X se lleva a cabo mediante un sistema motorizado de desplazamiento unidireccional controlado automáticamente mediante ordenador. La plataforma de desplazamiento es un “High-Performance Low-Profile Ball

Bearing Linear Stage” modelo 423. El desplazamiento automático viene dado por un dispositivo “Miniature Motorized Actuator” modelo TRA25CC, de la casa Newport, que permite un desplazamiento de 25 mm con pasos de 0.2  $\mu\text{m}$ , con una velocidad máxima de 0.4 mm/s.

El desplazamiento en el plano Y es manual, posee un recorrido de 25 mm y una resolución de 1  $\mu\text{m}$ .

### *Medidor de distancia láser (3e)*

Es un sensor de la casa Micro-Epsilon, modelo optoNCDT1402, que permite medir distancias entre 5 y 600 mm con una resolución máxima de 0.6  $\mu\text{m}$ . La medida de la señal se realiza con un multímetro Velleman, modelo DVM 850BL.

Mediante triangulación (el rayo rebota en la superficie de la muestra y posteriormente en el objetivo de enfoque) permite calcular la distancia entre el objetivo del láser y la superficie de la muestra.

### *Lentes de recogida de luz (3f)*

Una vez que el láser ha incidido en la muestra, se ha de recoger la luz del plasma formado enfocándola sobre la fibra óptica.

La lente que recoge la luz es de la marca Newport, modelo SPX022AR.10, con una distancia focal de 100 mm. La lente que enfoca la luz sobre la fibra es de la compañía Thorlabs, modelo LA4148, con una distancia focal de 50 mm. Estas lentes están montadas sobre un soporte SM1L20, anclado a una plataforma de rotación, modelo RP01; ambos elementos de Thorlabs. Aunque el ángulo de recogida de la luz se establece en 45° la plataforma de rotación tiene como objetivo facilitar la alineación del sistema, permitiendo un ajuste fino a la hora de alinear el plasma con el punto focal de las lentes.

### *Fibra óptica (3g)*

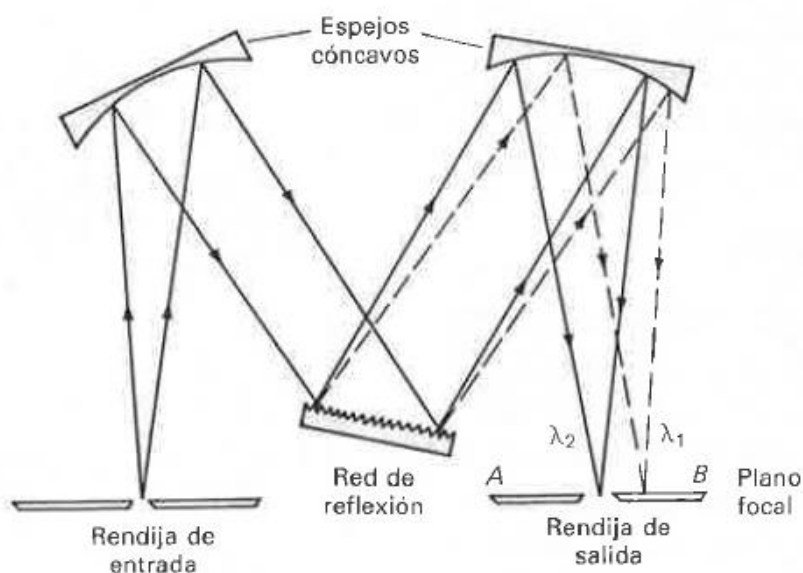
Es la encargada de llevar la señal desde las lentes de recogida de la luz, hasta el espectrómetro. El haz de luz que viaja a través de la misma se mantiene completamente confinado, y se propaga por el interior de la fibra con un ángulo de reflexión por encima del ángulo límite de reflexión total.

La fibra óptica es de la compañía Andor, modelo SR-OPT-8014. Tiene una longitud de 2m, un diámetro de núcleo de 100  $\mu\text{m}$  y una rendija vertical de salida de 2.38 mm de longitud.

### Espectrómetro (4)

La luz que viaja a través de la fibra óptica llega finalmente al espectrómetro, instrumento encargado de separar el haz de luz en sus diferentes longitudes de onda (proceso típico de la espectroscopía óptica), detectando así, la intensidad de cada elemento que compone la muestra.

El espectrómetro utilizado es de tipo Czerny-Turner, consistente en una red de difracción plana y dos espejos cóncavos distribuidos según la figura 21. La radiación pasa a través de la rendija hasta chocar con el primer espejo (M1) que actuando de colimador refleja los haces de luz hacia la red de difracción, la cual termina por difractarlos hacia el segundo espejo según su longitud de onda (El número de líneas que contenga la red de difracción por mm determina el poder de resolución del espectrómetro). El segundo espejo condensa los haces de igual longitud de onda, situando la radiación difractada sobre el plano focal en la salida del blanco. En esta configuración, el patrón de difracción se forma sobre una superficie plana, permitiendo un mejor acoplamiento para la lectura del espectro, utilizando un detector cuya área sensible sea también plana.



**Figura 21.** Espectrómetro Czerny-Turner<sup>26</sup>

El espectrómetro usado en el sistema es un modelo SR-500i-D1 de la compañía Andor, con una distancia focal de 500 mm. Las redes de difracción pueden ser 1200 y 2400 líneas/mm. Las redes con mayor número de líneas por mm dispersan más las longitudes de onda, por lo que el detector, que tiene un tamaño fijo, sólo puede medir

en una ventana espectral menor. Corresponde entonces, una ventana espectral de 30 nm a la red de difracción de 1200 líneas, siendo la ventana para la red de 2400 líneas/mm de 15 nm.

#### *Detector (4)*

El detector más utilizado en LIBS es el iCCD (Intensified Charge Couple Device), también denominada MCP-CCD. La CCD está compuesta por un chip de silicio que tiene una matriz bidimensional de fotosensores o píxeles (En este caso contiene 1024 x 1024 píxeles). Cada uno de estos píxeles detecta la luz y libera electrones en proporción a los fotones incidentes. Las cargas en cada uno de los píxeles permanecen inalteradas y no se combinan con sus vecinas.

La CCD actúa de la siguiente manera: Al incidir la luz sobre la CCD cada fotón da lugar a uno o más pares electrón-hueco que se van almacenando en los diversos píxeles mientras se recoge la luz. El tiempo que dura este proceso (tiempo de integración o gate width) es un parámetro importante que puede afectar a la intensidad de la señal analítica. Cuanta más luz recoja mayor será esta intensidad, sin embargo es importante destacar que un aporte elevado de radiación puede saturar el detector. Una vez recogida la luz se lee la carga acumulada transformando la señal analógica resultante en una señal digital. La señal se lee de forma secuencial.

Cada fila se mueve al registro serial y luego, cada pixel es movido al amplificador de salida (podemos imaginar este proceso como si recorriésemos por filas una fotografía que cortamos en cuadrados, y en el momento en que estamos en una fila, vamos recorriendo ésta por columnas). Finalmente se tiene un dispositivo que intensifica la intensidad de la señal (figura 22). Cuando el fotón llega al fotocátodo, dependiendo de la eficiencia cuántica de éste, se puede emitir un fotoelectrón, el cual durante su recorrido llega la placa de microcanales (MCP), un cristal en forma de disco de aproximadamente 1 mm de grosor con distribución de "panel de abeja". En este cristal los electrones colisionan con las paredes conductoras de los canales de forma que se multiplica el número de electrones, pudiendo amplificarse en un factor de hasta  $10^4$ . Tras la salida del MCP los electrones son acelerados por un potencial para impactar sobre un recubrimiento de fósforo produciendo fosforescencia, cuya luz es llevada hacia la CCD mediante fibras ópticas.

Este tipo de detectores se caracterizan por una alta eficiencia cuántica, tanta que si la comparamos con el ojo humano, puede llegar a multiplicar la de éste último prácticamente por 100. Además, digitaliza directamente.

A pesar de todas estas ventajas, existen una serie de inconvenientes. Hay que tener en cuenta que existe un ruido debido a las cargas generadas térmicamente, corriente

oscura, para lo cual se suele refrigerar la iCCD. El ruido térmico varía de píxel a píxel, pudiendo tener una sensibilidad diferente para cada píxel. Además, es posible que alguno de ellos se comporte de manera anormal.

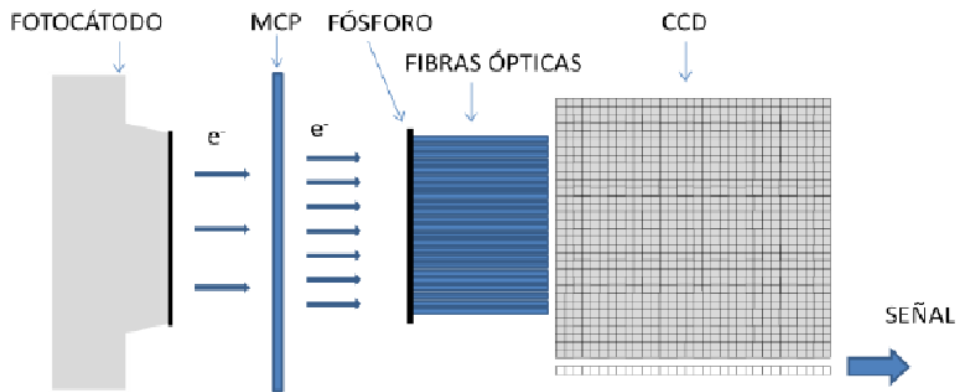


Figura 22. Esquema de una CCD<sup>25</sup>

### Plataforma adicional

Por último, puesto que las dimensiones de las estalagmitas son superiores a las de la plataforma habitual, para el presente estudio se ha utilizado una plataforma adicional de 22,8 cm x 16,7 cm superpuesta a la ordinaria, lo que permite el libre movimiento de las muestras (figura 23).



Figura 23. Estalagmita trapa sobre la plataforma adicional.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como ya se ha indicado, el objetivo del presente trabajo se centra en el estudio de la variación composicional de las estalagmitas durante su formación. Para esto es importante que se pueda realizar un análisis de un mismo elemento a lo largo de la longitud completa de la estalagmita. De esta forma se obtiene un registro temporal continuo que se puede correlacionar con los sucesivos procesos ambientales que se produjeron durante su depósito.

Para ello, el trabajo se centrará en el estudio de las variaciones de los sedimentos detríticos (Si y Al) a lo largo de las capas de las estalagmitas, lo que dará información sobre episodios de inundaciones producidos durante su desarrollo.

Asimismo se deben tener en cuenta las características generales de las estalagmitas, mereciendo dos de ellas especial consideración.

- ✓ Las estalagmitas son materiales especialmente heterogéneos fruto de las distintas condiciones de formación a las que se vieron sometidas durante los sucesivos intervalos de crecimiento.
- ✓ Sus capas pueden tener espesores milimétricos o incluso menores y cada capa puede contener información relativa a varios años. Por tanto, como el objetivo último es estudiar la variación temporal de determinados elementos dentro de la estalagmita, lo ideal sería arrancar en cada pulso del láser material de una única capa.

### 4.1. Optimización de las condiciones de medida

Siguiendo las recomendaciones de estudios previos se procede a la optimización del sistema experimental para su posterior aplicación en el análisis de muestras utilizando una región comprendida entre los 286 nm y 320 nm<sup>19</sup> puesto que los elementos de interés generan líneas de emisión dentro de este intervalo de longitudes de onda. La figura 23 muestra la región del espectro entre 240 nm y 440 nm con las líneas de interés marcadas.



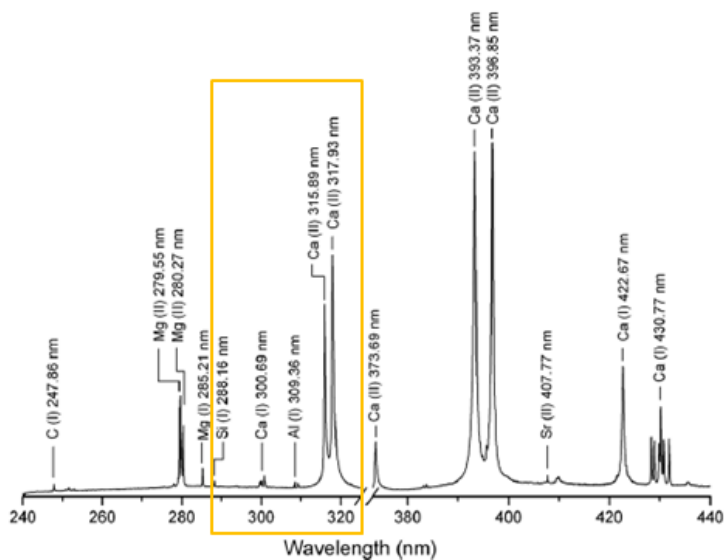


Figura 23. Posición de las líneas de emisión objeto de estudio<sup>19</sup>.

#### 4.1.1. IDENTIFICACIÓN DE LAS LÍNEAS DE EMISIÓN (MEDIDA DE PATRONES)

Para la correcta identificación de las diferentes líneas de emisión de los analitos se barajan dos opciones, bien mediante el reconocimiento de las líneas de emisión registradas en la base de datos de NIST (*National Institute of Standard and Technology*) o por medida de patrones de referencia certificados. Se opta por la utilización de los patrones puesto que facilitan la comparativa de espectros; la base de datos del NIST incluye las posibles transiciones radiativas de los distintos elementos y una intensidad relativa obtenida a partir de datos teóricos o de datos experimentales realizados a unas condiciones que no necesariamente deben coincidir con las del plasma LIBS.

En la tabla 1 se indican las referencias de los patrones utilizados y su composición mayoritaria.

Tabla 1. Material de referencia utilizado en la identificación de las líneas de emisión

Referencias	Elemento	%
E 4/5	Al	91,9
Oblea, calidad fotovoltaica	Si	99,9
Estalagmita	Ca	99,9

Puesto que no se dispone de un patrón de Ca, se ha utilizado un fragmento lo más puro posible de estalagmita. (figura 24)



**Figura 24.** Fragmento de estalagmita utilizado como material de referencia.

La tabla 2 muestra las condiciones de medida de los patrones:

**Tabla 2.** Condiciones utilizadas para la identificación de patrones

Ventana espectral	286nm -320 nm
Energía láser	50 mJ/pulso
Tiempo de retardo	1 $\mu$ s
Tiempo de integración	1 $\mu$ s
Ancho de pulso	4,5 ns
Frecuencia de pulso	5 Hz
Repeticiones	10

Para estas condiciones se obtuvieron las siguientes líneas de emisión:

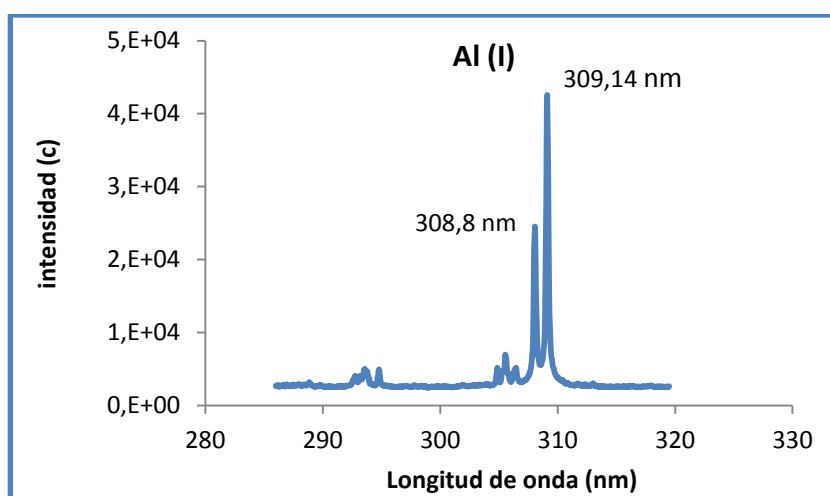
### *Aluminio*

Según se indica en la tabla 3 se obtiene una línea a 308,8 nm coincidente con el NIST y otra a 309,14 nm más intensa desfasada respecto al NIST en 0,13 nm. Esta dispersión entra dentro de lo normal puesto que el conjunto monocromador-CCD no genera una respuesta lineal perfecta a lo largo de toda la ventana espectral, sino que depende del pixel de la CCD en que se esté midiendo la señal.

**Tabla 3.** Comparación entre las líneas del NIST y del patrón de Al.

NIST	308,8 nm	309,27 nm
LIBS spectrum	308,8 nm	309,14 nm

La figura 25, muestra el espectro de emisión del patrón de Al. Las dos líneas más intensas corresponden con líneas de emisión atómicas [Al(I)].



**Figura 25.** Espectro de emisión del Al.

### Silicio

La tabla 4 muestra coincidencia entre la línea del patrón y la del NIST.

**Tabla 4.** Comparación entre las líneas del NIST y del patrón de Si.

NIST	288,15 nm
LIBS Spectrum	288,1 nm

En la figura 26 se representa el espectro con la línea de emisión atómica del Si(I).

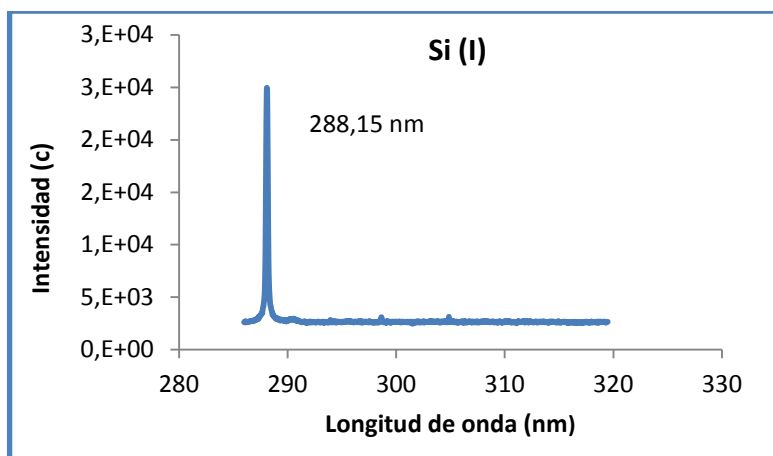


Figura 26. Espectro de emisión del Si.

### Calcio

En este caso se observan dos líneas de Ca que muestran un desfase de 0,08 nm para ambos casos respecto al NIST (tabla 5).

Tabla 5. Comparación entre las líneas del NIST y del patrón de Ca

NIST	315,88 nm	317,93 nm
Estalagmita	315,8 nm	317,85 nm

La figura 27 muestra las líneas de emisión iónicas del Ca (II).

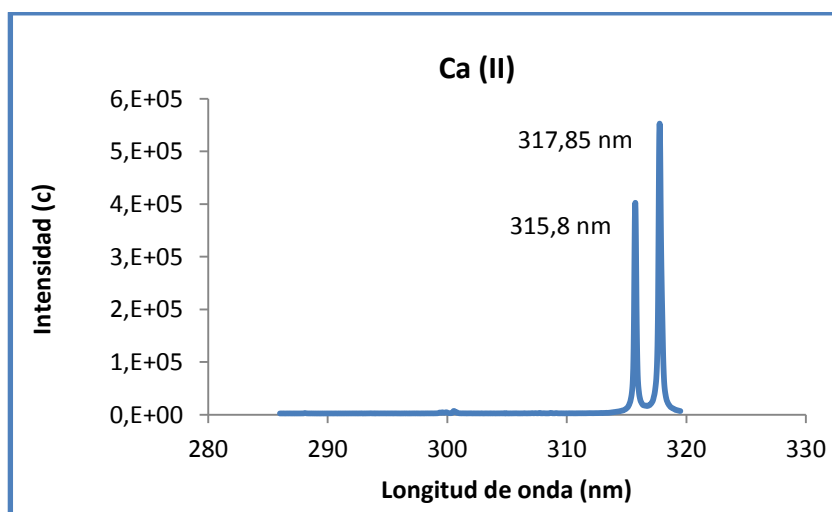
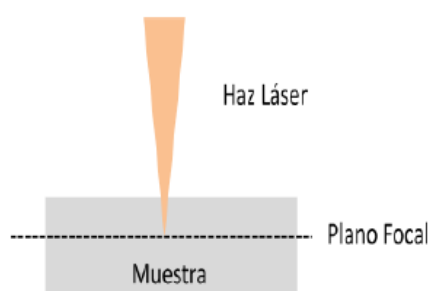


Figura 27. Espectro de emisión del Ca.

#### 4.1.2. DIÁMETRO DE CRÁTER

El primer parámetro que se optimizará es el diámetro del spot o del cráter que se forma sobre la superficie en cada pulso del láser. Dado que el objetivo es obtener la máxima resolución espacial, interesa conseguir el diámetro de cráter más pequeño posible.

La variación en la distancia entre el objetivo de enfoque y la superficie de la muestra produce cambios en el diámetro del cráter, en este caso se busca el punto en el que el plano focal coincida con la superficie de la muestra, ya que indicará la posición en el que dicho diámetro sea el más pequeño posible. Cualquier variación en la altura (distancia lente-muestra) desplazará el plano focal de la superficie y por tanto aumentará el área de interacción entre el láser y la muestra, haciendo que los cráteres sean mayores.



**Figura 28.** Posición del plano de enfoque<sup>25</sup>

Las condiciones de medida del diámetro del cráter son las siguientes:

**Tabla 6.** Condiciones utilizadas para la identificación del diámetro del cráter.

Energía del láser	50 mJ/pulso
Ancho de pulso	4,5 ns
Frecuencia de pulso	5 Hz

Esta optimización se lleva a cabo con la oblea de Si. Colocando dicho patrón sobre la plataforma de medida se hacen disparos sucesivos variando en cada disparo la altura de la plataforma, de esta forma se cubre el rango completo de movimiento de la misma en el eje z, desde el punto más alejado del objetivo de enfoque situado a 7 cm hasta el más cercano, a 3,2 cm.

Este proceso se repite 3 veces con el fin de obtener un valor reproducible. Finalmente se obtiene una altura óptima a 3,8 cm con un tamaño medio del cráter de 218  $\mu\text{m}$ .

Desafortunadamente en estas condiciones, el haz del láser no es suficientemente sensible por lo que se escoge el siguiente diámetro más pequeño cuyo valor medio es de 253,22  $\mu\text{m}$  a una altura de 3,9 cm. En la figura 29 se muestra la comparación entre ambos cráteres, siendo el de la izquierda el finalmente utilizado.



Figura 29. Comparación entre el diámetro mínimo y el finalmente utilizado.

#### 4.1.3. TIEMPO DE RETARDO (Delay)

El siguiente factor optimizado fue el tiempo de retardo con el que se empieza a medir la señal después del disparo del láser (tiempo de retardo o delay) con el fin de evitar en la mayor medida posible la interferencia de producida por los estados libre-libre y libre-ligado de los átomos y al mismo tiempo obtener la máxima relación señal/fondo del elemento deseado.

Las condiciones de medida son las expuestas en la siguiente tabla:

Tabla 7. Condiciones utilizadas para la identificación del tiempo de retardo óptimo.

Ventana espectral	286nm -320 nm
Distancia objetivo-muestra	3,9 cm
Energía del láser	50 mJ/pulso
Tiempo de retardo	1 $\mu\text{s}$
Tiempo de integración	1 $\mu\text{s}$
Frecuencia de pulso	5 Hz
Repeticiones	10

La optimización del tiempo de retardo se efectúa sobre todos los materiales de referencia, comenzando a recoger la señal desde 1 $\mu\text{s}$  después del disparo del pulso láser hasta 10  $\mu\text{s}$ , en incrementos de 1 $\mu\text{s}$ . Los resultados se obtienen acumulando la señal obtenida después de 10 disparos en cada posición.

Puesto que el objetivo es determinar el tiempo de espera óptimo para comenzar a recoger la señal de forma que se obtenga el área máxima de pico de la línea de emisión, y con ello la máxima sensibilidad para cada elemento, se han representado las áreas corregidas de cada línea de emisión con respecto al tiempo de retardo para cada patrón.

Para el Aluminio se ha estudiado la variación del área de la línea de 309,14 nm mientras que para el Ca dicho estudio se ha realizado sobre la línea de 317,85 nm.

Como se puede observar en la figura 30 se establece una clara tendencia a la disminución del área a mayor tiempo de retardo, estableciéndose el máximo para todos los elementos estudiados en 1  $\mu$ s.

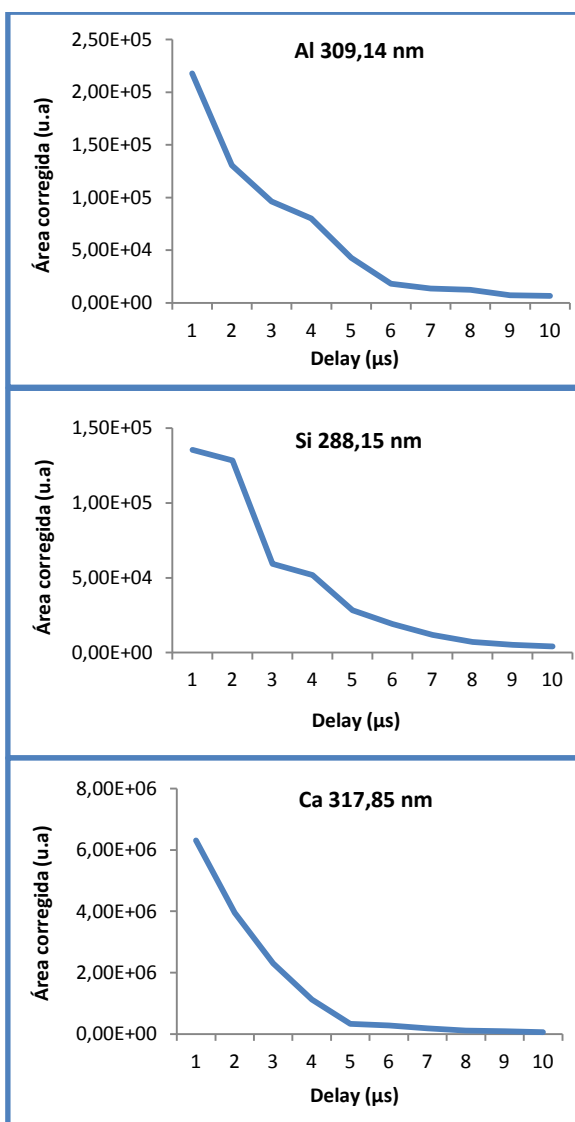


Figura 30. Variación del área en función del delay

#### **4.1.4. TIEMPO DE INTEGRACIÓN (Gate)**

Hasta ahora la optimización del tiempo de retardo se ha realizado con un tiempo de integración de 1 $\mu$ s. Para encontrar el valor adecuado del tiempo de integración se realizan medidas sobre muestra real recogiendo la luz durante 10  $\mu$ s, obteniendo hasta 1,2 x 10<sup>6</sup> cuentas para el Ca. Con el fin de comprobar que intervalo de tiempo aporta señal y cual aporta únicamente ruido se establece el tiempo de integración entre 20 y 100  $\mu$ s, sin observar apenas señal. De esta forma se puede restringir el tiempo de recogida de luz a los primeros 20  $\mu$ s que son los que proporcionan la máxima intensidad de señal.

#### **4.1.5. DESPLAZAMIENTO**

El diámetro del spot determina el desplazamiento mínimo en los ejes x-y que se puede realizar sin solapar un cráter con otro. Dado que el diámetro del spot es de 253,22  $\mu$ m se considera un desplazamiento de 0.5 mm (500  $\mu$ m).

## **4.2. Medida de las estalagmitas**

### **4.2.1. PREPARACIÓN DE LAS ESTALAGMITAS PARA SU ANÁLISIS**

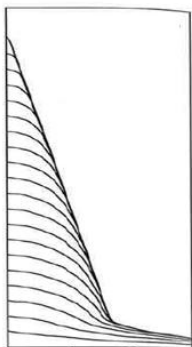
Para poder realizar un correcto análisis de las sucesivas capas que conforman las estalagmitas es necesario acceder a su interior. Para ello, mediante una sierra se debe realizar un corte longitudinal en la estalagmita lo más cercano al centro y rectilíneo posible. Este proceso se realiza en la sala de cortadoras del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo. A partir de una de las dos mitades se practica un segundo corte longitudinal, paralelo al anterior, con el fin de obtener una plancha fina con la que sea más fácil trabajar en el laboratorio<sup>10</sup>.

Antes de comenzar el análisis por LIBS es necesario delimitar con exactitud las zonas de medida.

El procedimiento general de análisis de las estalagmitas consiste en medir los elementos de interés a lo largo del eje central de dicha estalagmita puesto que es la zona de caída de la gota, donde las capas crecen horizontalmente y se pueden diferenciar, ya que en los laterales el agua arroya y la distinción de capas se hace más complicada (figura 31). Como contrapunto si el interés se centra en la medida de detríticos, la zona central no da buena información puesto que cada gota al caer lava la ya depositada disminuyendo la concentración de los elementos en ese punto, concentración que ya de por sí es muy baja dentro de las estalagmitas. Por lo tanto,



para la identificación de los detríticos, habrá que analizar los laterales de las estalagmitas en zonas donde la capa central de evidencias de la posible existencia de estos sedimentos, o allá donde visualmente se hagan patentes, ya que suelen ser zonas de color más oscuro y textura más porosa, siempre correlacionando la posición de la capa medida en el lateral con la zona central.



**Figura 31.** Variación del ángulo de las capas de las estalagmitas<sup>27</sup>

Este procedimiento se basa siempre en la búsqueda de la variación composicional de cada capa a lo largo del crecimiento con el fin último de poder datar dichas capas y con ellas obtener un registro temporal lo más exacto posible de la climatología de la zona.

Para tal fin se utiliza papel de acetato sobre el que se dibuja el contorno de la estalagmita y varias capas que sirvan de guía. Sobre dicho papel se traza una línea que recorra el eje central teniendo en cuenta la variación de dirección de crecimiento de las capas, ya que no siempre crecen perpendiculares a la base, siendo de hecho, lo más común su variación. Un ejemplo de este procedimiento se encuentra en la siguiente figura (32).



**Figura 32.** Plantilla con la variación de dirección de las capas de la estalagmita Trapa.

Después de señalado sobre el papel recorrido que va a seguir el láser se coloca la estalagmita sobre la plataforma de medida y se puede comenzar el análisis.

#### 4.2.2. ANÁLISIS DE TRAPA

El primer paso que se ha de dar siempre antes de comenzar a medir es posicionar la estalagmita a la altura adecuada e introducir los parámetros de medida en el equipo (Tabla 8).

Antes de iniciar los disparos se coloca la plantilla de papel de acetato sobre la estalagmita y se hace un recorrido completo a lo largo de la línea a medir desplazando la plataforma la longitud exacta de la línea trazada (siempre teniendo en cuenta que el recorrido máximo que permite la plataforma motorizada es de 2 cm), comprobando siempre que durante su recorrido la luz que indica la situación del haz del láser sobre la muestra coincida exactamente con el trazado de la línea. Después de esto se coloca de nuevo la plataforma en la posición inicial y se inicia el análisis.

Una vez comenzado el análisis se observa saturación en ambas líneas de Ca. Con el fin de disminuir la llegada de tanta radiación al monocromador y así evitar la saturación del Ca, se baja el tiempo de integración a 1  $\mu$ s y 0.5  $\mu$ s, saturando para ambos tiempos. Después de esto se prueba con el tiempo de retardo de 0.5  $\mu$ s y se obtiene el mismo resultado.

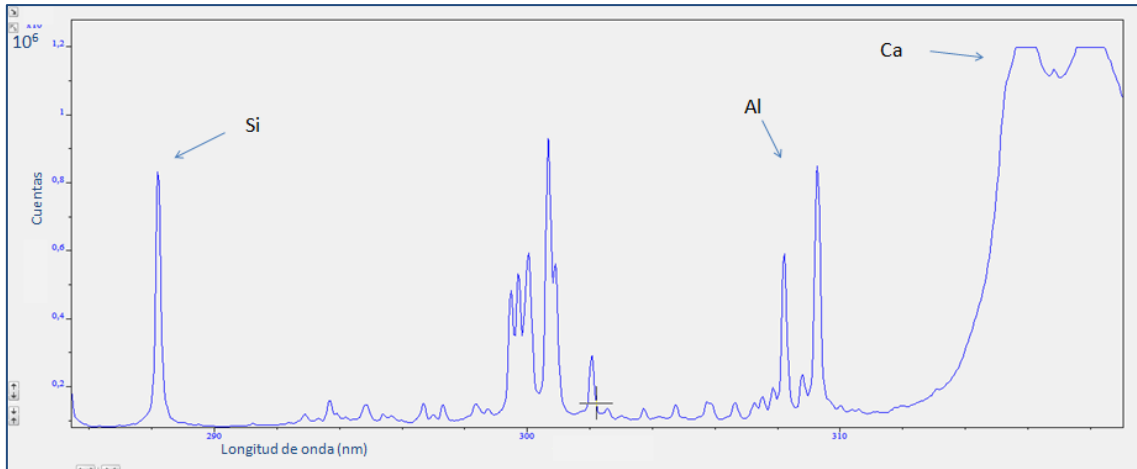
**Tabla 8.** Condiciones de análisis de Trapa

Ventana espectral	286nm -320 nm
Distancia objetivo-muestra	3,9 cm
Energía del láser	50 mJ/pulso
Tiempo de retardo	1 $\mu$ s
Tiempo de integración	20 $\mu$ s
Ancho de pulso	4,5 ns
Repeticiones	20

Después de variar estos parámetros se intenta con otros; se cambia el ángulo de emisión del plasma, se cierra la rendija de entrada de la CCD, incluso se disminuye la energía del láser, siempre con resultados poco concluyentes.

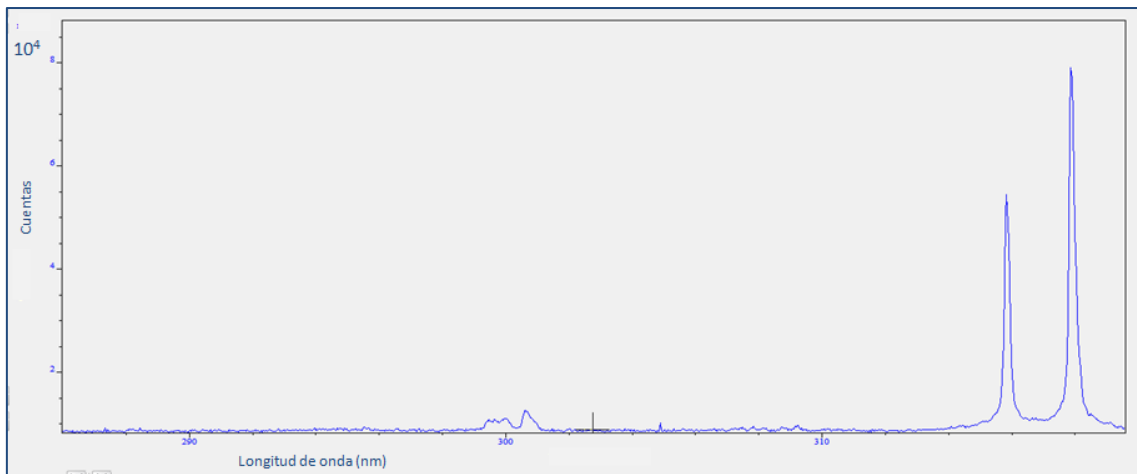
Después de sucesivas pruebas en distintas zonas se obtuvieron resultados muy diversos (siempre para 1 $\mu$ s de tiempo de retardo) que se resumen en:

En ocasiones para tiempos de integración de 1 y 20  $\mu$ s se produce saturación de Ca (figura 33).



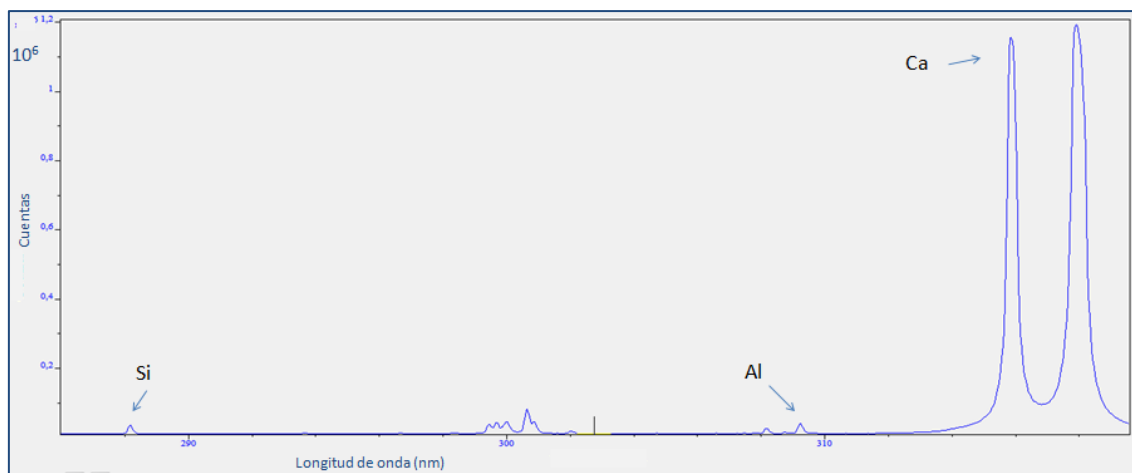
**Figura 33.** Identificación de los detritos con saturación del Ca a  $1,2 \times 10^6$  cuentas.

En otras ocasiones para este mismo tiempo de integración el Ca no llega a saturar aunque se pierde la señal de Si y Al (figura 34).



**Figura 34.** La disminución de radiación que llega al detector hace que se pierda la señal de los detritos

En otras situaciones la señal es la ideal, como se muestra en la siguiente figura (35);



**Figura 35.** Situación esperada, mostrando todos los elementos de interés. ( intensidad de Ca:  $1,2 \times 10^6$ )

Como se puede observar no se obtienen resultados concluyentes. La falta de los mismos se pueden explicar por la alta porosidad de la estalagmita, lo que revierte en un aumento de la intensidad de las líneas de emisión<sup>17</sup>, por otra parte la alta sensibilidad del equipo acentúa este efecto. Asimismo la gran heterogeneidad de la estalagmita impide discernir con claridad el motivo de la fuerte variación en intensidad.

Una posible solución consiste en la utilización de una fibra óptica que se bifurque de tal forma que se pueda llevar la emisión a dos espectrómetros diferentes, cada uno centrado en la región de interés. Pero que debido al coste y tiempo de gestión en la compra no fue posible utilizarla dentro de este trabajo. Por lo tanto se opta por cambiar a una estalagmita cuyo aspecto y textura es muy diferente, sobre la que se estudiarán estas condiciones.

#### 4.2.3. ANÁLISIS DE DANIELA

Previamente al inicio de las medidas y vistos los problemas surgidos durante el análisis de Trapa, se decide hacer pruebas, bajo las mismas condiciones, en una zona de evidente concentración de detríticos, una capa oscura de 1,5 cm de grosor cercana a la base, que se prevé sea la zona que pueda dar problemas de saturación.

Como era de esperar bajo estas condiciones de medida el Ca vuelve a saturar. Se procede de la misma forma que en el caso anterior, obteniéndose los mismos resultados. Por este motivo y tras las numerosas pruebas llevadas a cabo, se opta por buscar una nueva estrategia que sea válida para todas las condiciones de textura de la estalagmita y de concentración de Si, Al y Ca. Esto se hará buscando una línea de emisión de Ca cuya intensidad no esté tan alejada de las del Al y Si.

**Tabla 9.** Condiciones de análisis de Daniela

Ventana espectral	286nm -320 nm
Distancia objetivo-muestra	3,9 cm
Energía del láser	50 mJ/pulso
Tiempo de retardo	1 $\mu$ s
Tiempo de integración	20 $\mu$ s
Ancho de pulso	4,5 ns
Frecuencia de pulso	5 Hz
Repeticiones	20

### Selección alternativa de líneas de emisión de Ca

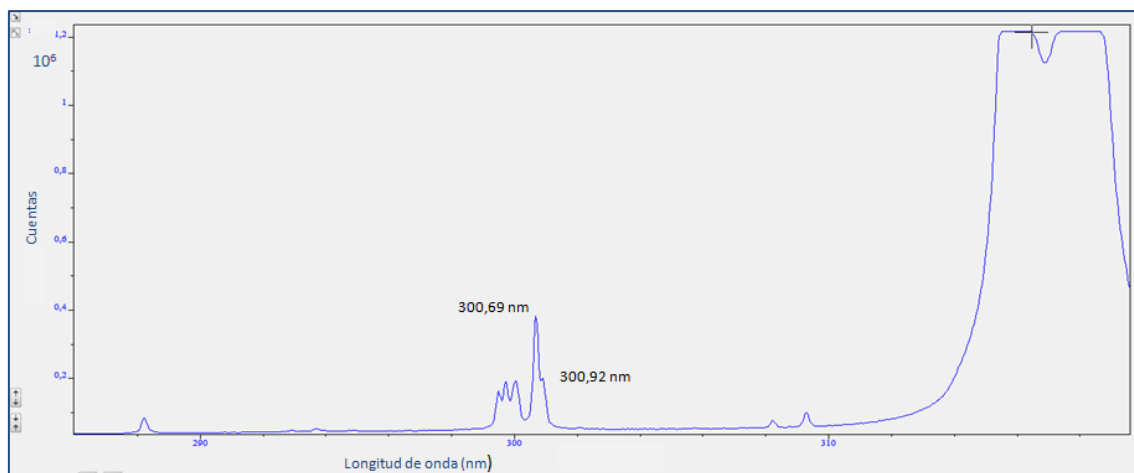
Antes de buscar otras zonas del espectro se analizan detalladamente todas las líneas de la presente ventana (286nm-320nm). La base de datos del NIST muestran varias líneas atómicas del Ca y se baraja la posibilidad, después de ver su comportamiento, que dichas líneas no se encuentren interferidas por otros elementos y se puedan utilizar (figura 36).

Para ello, en primer lugar se debe buscar en la estalagmita las líneas de emisión de Ca (I) a estas longitudes de onda, coincidiendo todas ellas con el NIST (tabla 10).

**Tabla 10.** Comparación de las líneas de emisión del Ca(I)

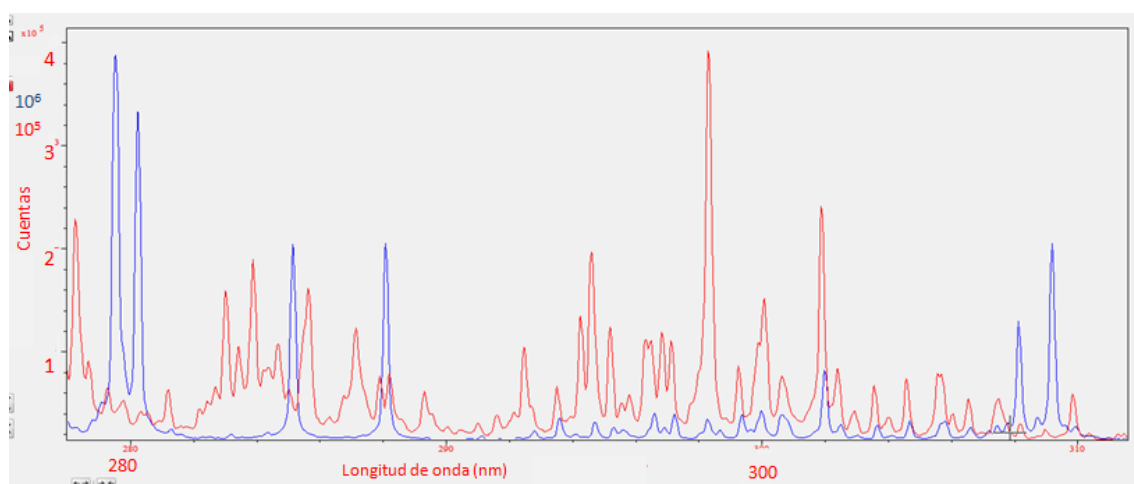
NIST	LIBS Spectrum
299,50	299,51
299,73	299,74
300,08	300,08
300,68	300,69
300,92	300,92

En concreto las líneas 300,6 nm y 300,9 nm, aunque no están totalmente resueltas entre sí son las más definidas y su intensidad varía en la misma proporción, además se suelen identificar con intensidad suficiente a lo largo de prácticamente toda la estalagmita, caso extraño si se tratara de otro elemento.



**Figura 36.** Líneas de Ca con las longitudes de las líneas más representativas

En segundo lugar se debe descartar las interferencias producidas por el Fe, elemento que se sabe que puede estar presente en las estalagmitas y que además por la gran abundancia de líneas en el espectro suelen interferir con las líneas de otros elementos. La base de datos del NIST muestra dos líneas de Fe de emisión iónica que coinciden con las del Ca a 300,8 nm y a 300,92 nm. Para descartar las interferencias producidas por el Fe se superpone el espectro de un patrón, código 1265A, que posee un 99,90% de Fe con un espectro que se baraja pueda poseer este elemento. Como se puede apreciar en la imagen las líneas de Fe coinciden parcialmente (figura 37).



**Figura 37.** Superposición del espectro de Daniela (azul) al patrón de Fe (rojo).

Es importante apreciar la variación de las escalas, en este caso con Fe puro el número de cuentas en la zona de interés es de  $1,5 \times 10^5$ , inferior a las de la estalagmita que es

de  $5 \times 10^5$ , es decir que en el caso de encontrar Fe, su aportación, que está en el nivel de trazas (ppm) apenas interferiría las líneas de Ca.

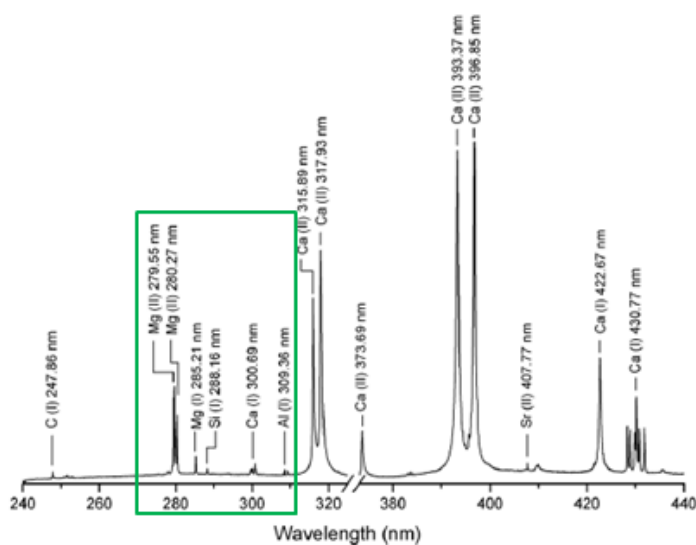
Así se decide utilizar las líneas de Ca 300,6 nm y 300,9 nm integrando el área bajo ambas líneas. Asimismo, con el fin de evitar las líneas iónicas del Ca se desplaza la ventana espectral tomando una nueva ventana entre 278 nm-312 nm. De esta forma se centra el espectro y se incluyen 3 líneas de Mg. Este elemento proviene en principalmente de las arcillas que componen los sedimentos detríticos.

La baja intensidad de todas las líneas de interés permite aumentar el tiempo de integración y con ello obtener mayor señal de los elementos traza sin peligro de saturación. De forma que los nuevos parámetros de medida son:

**Tabla 11.** Nuevas condiciones de análisis de Daniela

Ventana espectral	278 nm-312 nm
Distancia objetivo-muestra	3,9 cm
Energía del láser	50 mJ/pulso
Tiempo de retardo	1 $\mu$ s
Tiempo de integración	1 $\mu$ s
Ancho de pulso	4,5 ns
Frecuencia de pulso	5 Hz
Repeticiones	20

La figura 38 muestra la nueva zona de análisis de la estalagmita.



**Figura 38.** Nueva ventana espectral

### Eje central

El proceso descrito se llevará a cabo para cada una de las sucesivas líneas que se vayan a medir hasta alcanzar el trazado completo del eje central de la estalagmita, comprobando la posición de la altura periódicamente.

Para cubrir la longitud completa del eje se analizaron 10 tramos sucesivos de longitudes comprendidas entre 7 mm y 20 mm (figura 39).



**Figura 39.** Plantilla con el trazado del eje central superpuesta a Daniela

### Mapeo

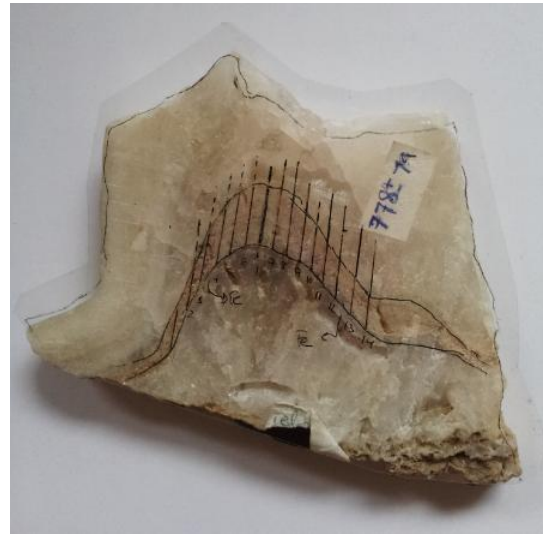
Una vez medido el eje central tenemos una idea de cuáles serán las zonas más abundantes en detríticos, las cuales se pueden manifestar además por cambios de color ya que pueden mostrar sus capas más oscuras.

Para el estudio de la zona detrítica se vuelve a utilizar el papel de acetato para dibujar un plantilla, la cual consta de 14 líneas paralelas al eje principal, todas ellas de longitudes comprendidas entre 10 y 20 mm y espaciadas entre sí 3 mm y numeradas de izquierda a derecha (figuras 40 y 41). De esta forma se abarcan la zona más espesa de detríticos.





**Figura 40.** Detalle de la capa detrítica



**Figura 41.** Plantilla sobre la capa detrítica.  
Se muestrean las líneas de izquierda a derecha

### **4.3. Resultados**

#### **4.3.1. LÍNEA CENTRAL**

Los resultados se expresan relativos al Ca, matriz de la muestra, con el fin de corregir posibles variaciones de las condiciones de análisis difíciles de controlar como por ejemplo la reproducibilidad de la energía de cada pulso.

La figura 42 muestra la relación de cada uno de los elementos medidos respecto al Ca. Puesto que tanto el Mg como el Si y el Al provienen de los mismos sedimentos, la correlación casi perfecta de los elementos entre sí indica que se han obtenido los resultados correctos.

Se pueden observar tres puntos a lo largo de la estalagmita con mayor intensidad de detríticos respecto al Ca, a 2 cm, 6.1 cm y 11.5 cm de la base. Puesto que son tres puntos aislados parecen indicar que zonas concretas en las que el recorrido del láser intercepta pequeños granos de sedimentos aislados sin continuidad. Con el fin de comprobar este punto es conveniente realizar una segunda línea paralela a la anterior a lo largo del trazado.

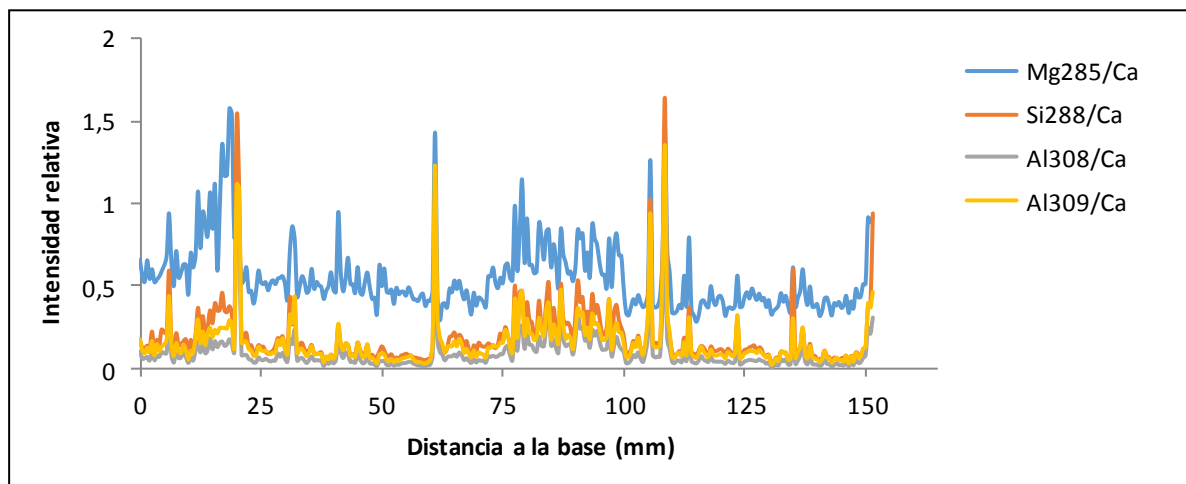


Figura 42. Relación de los elementos muestreados respecto al Ca

Los siguientes gráficos muestran la relación Si288/Ca y Al308/Ca poniendo de manifiesto esta correlación para los dos elementos buscados (figura 43).

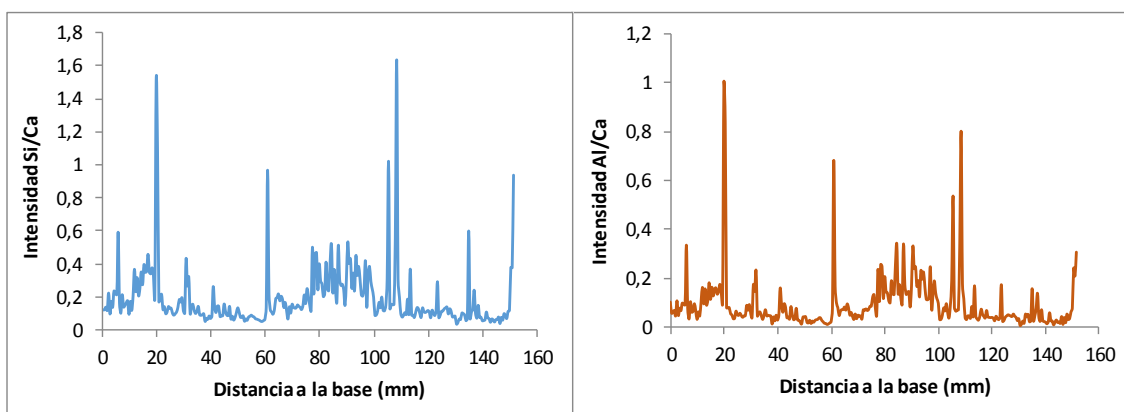


Figura 43. Relación de intensidad Si/Ca y Al/Ca.

### 4.3.2. MAPEO

El resultado del análisis bidimensional es concordante con datos obtenidos previamente ya que continúa existiendo una correlación en la variación de los distintos elementos frente al Ca.

La figura 44 muestra las líneas más significativas de las 14 muestreadas, siendo la línea 1 la situada en la posición más externa del lado izquierdo de la estalagmita y la 14 la que ocupa la misma posición en el lado derecho (figura 41). Como se puede observar hay una zona de unos 2 mm de espesor donde la intensidad de todos los elementos

muestreados se incrementa notablemente, esto puede relacionarse con una capa continua con mayor contenido en detríticos.

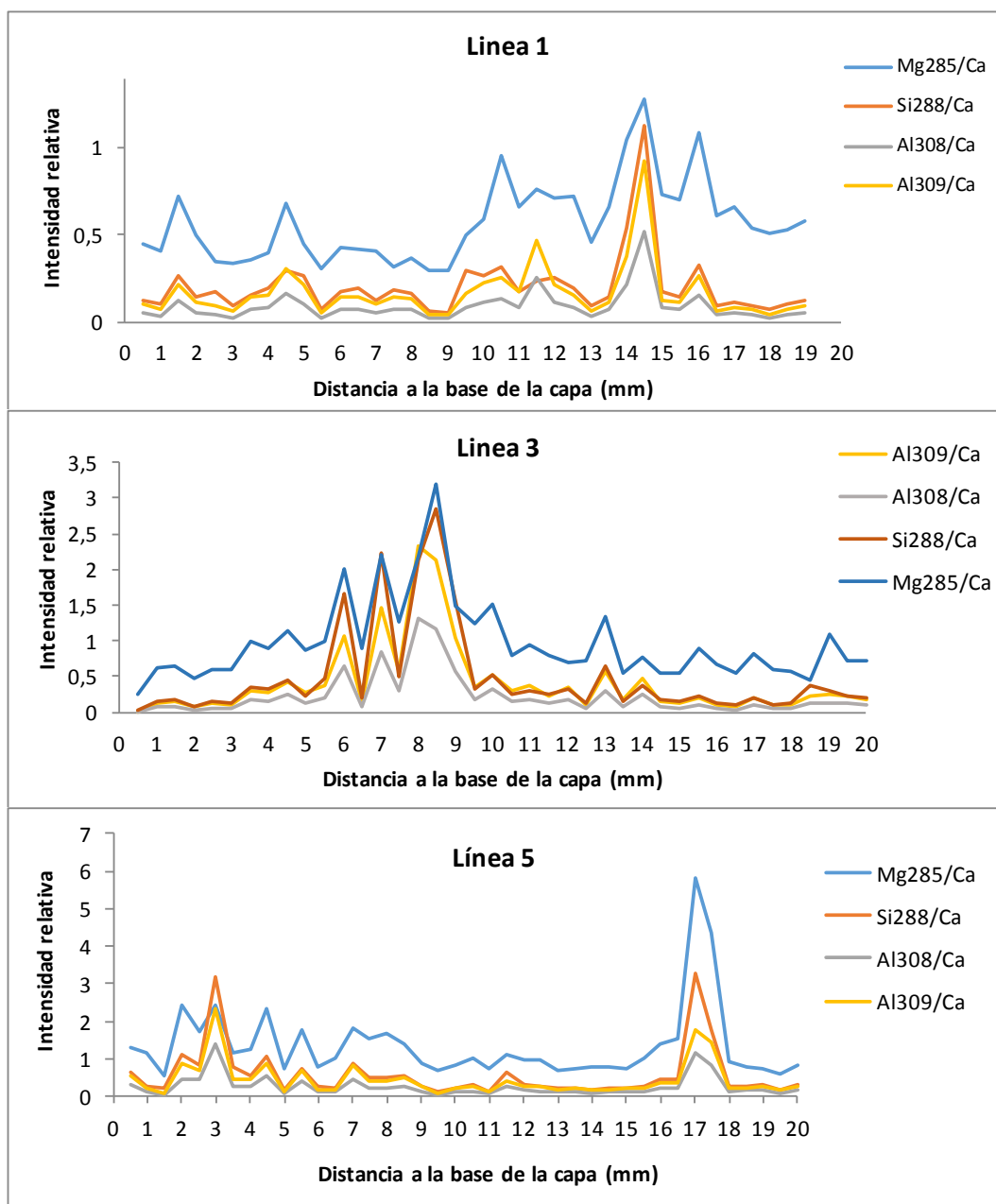


Figura 44. Líneas más representativas de la zona detrítica

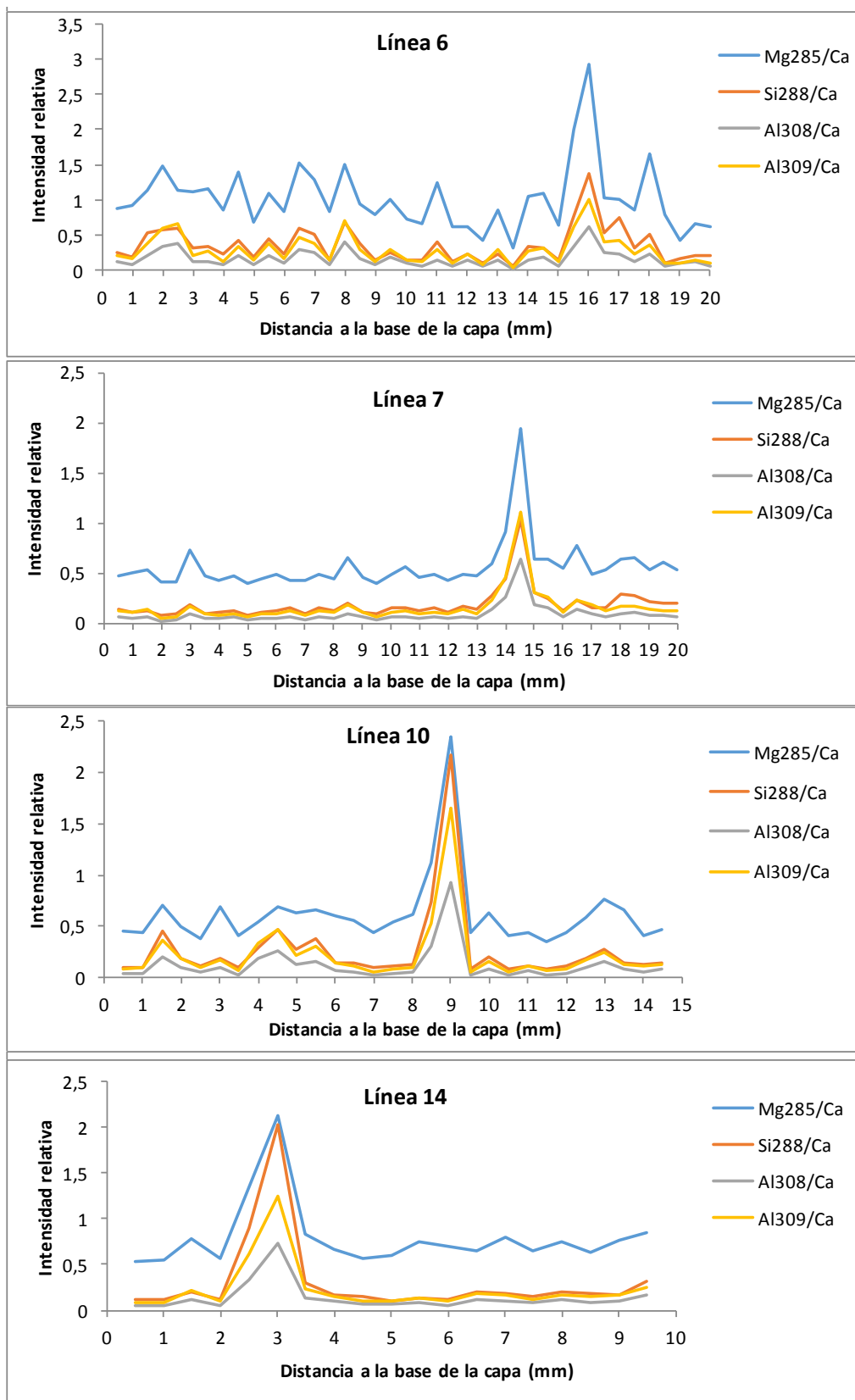
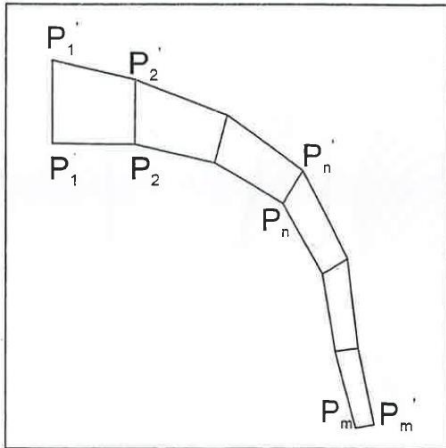


Figura 44 (continuación). Líneas más representativas de la zona detrítica

Como se ve en la gráfica la situación de esta capa en cada línea se encuentra desfasada con respecto a la línea anterior, esto se debe a que en la horizontal (líneas 5 y 6) las capas varían uniformemente, sin embargo hacia los laterales estas capas se comprimen montándose unas sobre otras (figura 45).



**Figura 45.** Disminución de espesor de las capas en función de su variación respecto a la horizontal<sup>27</sup>

Puesto que en la zona central las capas son uniformes la variación de los elementos tanto para la línea 5 como para la 6 es coincidente, encontrándose en ambos casos la línea de mayor intensidad de Al, Si y Mg a unos 17 mm de la base de la capa.

## **5. CONCLUSIONES**

Durante este trabajo se han conseguido los siguientes objetivos mediante LIBS,

Obtención de un tamaño de cráter menor de 300  $\mu\text{m}$ , lo que permite un análisis con alta resolución espacial, haciendo posible la distinción más precisa de las capas que componen las estalagmitas.

Obtención de una alta correlación entre el Si y Al analizados a lo largo del eje de la estalagmita, lo que proporciona un registro continuo de su variación composicional que se puede relacionar con procesos de inundaciones producidos durante el desarrollo de las estalagmitas.

El mapeo realizado en una zona de mayor contenido en sedimentos detríticos ha permitido obtener asimismo una buena correlación lateral de los elementos.

Por lo tanto el hecho de conseguir un método que muestre una misma variación respecto al Ca de todos los elementos analizados a lo largo de la longitud completa de la estalagmita así como la obtención de una reproducibilidad lateral pone de manifiesto la eficacia del método.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. **Dumham, R.J. (1962)**, *Classification of carbonate rocks according to depositional texture*. En W.E. Ham (Ed), *Classification of carbonate rocks*. Mem. Am. Assoc. Petrol. Geol.,1, pp.108-121.
2. **Fernández, E., Herrero, N., Lario, J., Ortiz, I., Pereriro, R., Rossi, C. (1995)**, *Introducción a la geología kárstica*. Federación española de espeleología, Badalona.
3. **Bastida, F. (2005)**, *Geología, Una visión moderna de las ciencias de la tierra*. Ediciones Trea, S.L., Gijón.
4. **Bogli, A. (1969)**, *CO<sub>2</sub>Gehalte der Luft in alpinen Karstböden und Höhlen*. 5 Int. Kongr. Speläol., Stuttgart, S. 28, pp.1-9.
5. **Ford, D.C., Ewers, R.O. (1978)**, *The development of limestone Cave systems in the dimensions of length and depth*. Int. Journal of Speleology, 10, pp.213-244.
6. **Palmer, A.N., (1987)**, *Cave levels and their interpretation*. National Speleology Society of American Bulletin, 37, pp. 56-76.
7. **Ford, D.C., Williams, P.W. (1989)**, *Karst geomorphology and Hydrogeology*. Unwin Hyman Ltd. London, 601 p.
8. **S.Herman, J. Water chemistry in caves (2005)**, en: Culver, B.S., White, W.B. (Ed), *Encyclopedia of caves*. Elsevier academic press, Amsterdam, pp. 609-614
9. **Stoll, H. et al. (2009)**, *Registros paleoclimáticos de estalagmitas en Asturias en base a su composición química elemental y la presencia de capas de avenidas*. En: J. J. Duran y J. López-Martínez (Eds.), *Cuevas turísticas, cuevas vivas*. pp. 53-60. Madrid. Asociación de Cuevas Turísticas Españolas.
10. **González, S., Stoll, H., (2012)**, *Estudio de paleoinundaciones en cuevas de Asturias*. Tesis de Máster, Universidad de Oviedo.
11. **NOLL, R.(2012)**, *Laser-induced breakdown spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg.
12. **Mayo García, R. (2005)**, *Estudio de iones de Zr, Cd y Ag mediante espectrometría de ruptura inducida por láser*. Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones, Madrid.
13. **Bengoechea, J.,(2005)**, *Caracterización de plasmas producidos por láser mediante espectroscopía de emisión. Aplicación a la determinación de parámetros Stark*. Universidad del País Vasco, Euskal Herriko Unibertsitatea.
14. **De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., Gaudiuso, R., Amoroso, S., and De Pascale, O.,** *Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 78, pp. 1–19, Oct. 2012.
15. **Hahn, D.w., Omenetto, N. (2010)**, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of basic diagnostics and plasma- particle interactions: Still- Challenging issues within the analytical plasma community*. *Applied spectroscopy*, 64, 12.
16. **Miziolek, A.W., Palleschi, V., Schechter, I. (ed.)**. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*. Cambridge University Press, Cambridge 2006.
17. **Fortes, F.J., Moros, J., Lucena, P., Cabalín, M.L. and Laserna, J.J. (2013)**, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. *Analytical chemistry*, 85 (2), pp. 640–669

18. **Harmon, R.S., Russo, Richard, E., Hark, R.R., (2013)**, *Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review*. Spectrochimica Acta Part B, 87, pp.11-26.
19. **Fortes, F.J., Vadillo, I., Stoll, H., Jiménez Sánchez, M., Moreno, A., and Laserna, J.J. (2012)**, *Spatial distribution of paleoclimatic proxies in stalagmite slabs using laser-induced breakdown spectroscopy*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27, pp. 868-873.
20. **Cuñat, J., Fortes, F.J., Cabalín, M.L., Laserna, J.J. (2008)**, *Man-portable laser-induced breakdown spectroscopy system for in situ characterization of karstic formations*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 62, pp. 1250-1255.
21. **Cuñat, J., Palanco, S., Carrasco, F., Simón, M.D., Laserna, J.J. (2005)**, *Portable instrument and analytical method using laser-induced breakdown spectroscopy for in situ characterization of speleothems in karstic caves*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20, pp.295-300.
22. **Lotze, F. (1945)**, Zur gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta, Geotkt. Forsch., 6,78-92.
23. **Julivert, J. (1971)**, *Decollement tectonics in the hercynian Cordillera of Northwest Spain*. American Journal Science, 270 (1),1-29.
24. **Pérez Estaún, A. y Bea, F. (2004)**, Macizo Ibérico. En Vera, J.A. (Ed), Geología de España. SGE-IGME, Madrid, pp 890
25. **Alvarez, C., Pisonero, J., (2012)**, Desarrollo instrumental y de metodología analítica para el análisis directo de sólidos mediante LIBS, Tesis de Máster, Universidad de Oviedo.
26. **Skoog, D.A., Leary, J.J., (1994)**, *Análisis instrumental*. McGraw-Hill, Madrid.
27. **Deybrodt, W., (2005)**, *Speleothem deposition*, en: Culver, B.S., White, W.B. (Ed), Encyclopedia of caves. Elsevier academic press, Amsterdam, pp. 543-54
28. <http://elsecretodelascacatuas.blogspot.com.es/2011/12/modelado-karstico.html> (consultada el 21/06/14)
29. <http://conomedioblog.blogspot.com.es/2011/11/estalactitas-y-estalagmitas.html> (consultada del 21/06/14)
30. <http://mars.jpl.nasa.gov/msl/multimedia/images/> (consultada el 24/06/14)
31. [www.espeleoastur.com](http://www.espeleoastur.com) (consultada el 6/06/14)