

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



ESCUELA DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

TESIS DOCTORAL

APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPÍA DE ABLACIÓN INDUCIDA POR LÁSER (LIBS) EN
PROCESOS INDUSTRIALES Y ARQUEOLOGÍA

PhD THESIS

APPLICATION OF LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) IN
INDUSTRIAL PROCESSES AND ARCHAEOLOGY

Autor: MARINA MARTÍNEZ MINCHERO

Director: Dr. ADOLFO COBO GARCÍA

Santander, Septiembre de 2022

ÍNDICE

Agradecimientos	7
Resumen	9
Abstract	13
Acrónimos	17
CAPITULO 1: Introducción	19
1.1. Breve historia de la Espectroscopía de Ablación Inducida por Láser (LIBS)	19
Bibliografía	23
CAPÍTULO 2: Estado del arte de la técnica LIBS	25
2.1. Espectroscopía de ablación láser (LIBS)	26
2.2. Fundamentos teóricos del plasma y su emisión	27
2.2.1. Emisión atómica del plasma	27
2.2.2. Proceso de ablación láser y formación del plasma	29
2.2.2.1. Dinámica del plasma y el espectro de emisión	34
2.3. Instrumentación LIBS y principales parámetros.	38
2.3.1. Láseres	38
2.3.1.1. Parámetros del láser: energía y longitud de onda	39
2.3.1.2. Secuencias de pulsos: LIBS de doble pulso	41
2.3.2. Espectrómetros	44
2.3.3. Detectores de la radiación	47
2.3.4. Óptica y fibras	48
2.4. Análisis elemental mediante LIBS	51
2.4.1. Análisis cualitativo: algoritmos de clasificación	51
2.4.2. Análisis cuantitativo	53
2.4.2.1. Calibration-Free LIBS	54
2.5. Aplicaciones LIBS	59
2.5.1. LIBS en biomedicina y alimentación	59

2.5.2. LIBS en la industria y medioambiente -----	60
2.5.3. LIBS en arqueología y patrimonio cultural -----	61
2.5.4. LIBS en rocas, minerales y el espacio -----	62
Bibliografía -----	64
CAPITULO 3: Objetivos -----	77
CAPITULO 4: LIBS aplicado al análisis de metales en resinas quelantes -----	79
4.1. Introducción a la problemática de las resinas quelantes -----	79
4.2. Materiales y métodos -----	83
4.2.1. Materiales y preparación de muestras -----	83
4.2.2. Setup experimental -----	87
4.3. Resultados y discusión -----	90
4.3.1. Detección de elementos en resinas regeneradas -----	90
4.3.2. Cuantificación elemental de cobre y níquel en resinas quelantes -----	93
4.3.2.1. Curvas de calibración del cobre y el níquel -----	95
4.3.2.2. Muestras bi-componente -----	97
4.3.2.3. Predicción de la concentración -----	101
4.4. Conclusiones -----	104
Bibliografía -----	105
CAPÍTULO 5: LIBS aplicado al estudio del paleoclima -----	109
5.1. Motivación, contexto y antecedentes -----	109
5.2. Equipo experimental y método -----	115
5.2.1. Método de obtención de lapas modernas y preparación de muestras ---	115
5.2.2. Láser y espectrómetro Czerny-Turner con CCD intensificado -----	117
5.2.3. Láser de doble pulso y espectrómetro multicanal -----	119
5.2.4. Algoritmos aplicados -----	119
5.2.4.1. Calibration-Free LIBS -----	119
5.2.4.2. Singular Spectrum Analysis SSA -----	126
5.3. Casos de estudio: Resultados y discusión -----	127

5.3.1. Perfiles Mg/Ca en muestras arqueológicas de <i>Patella Vulgata</i> . Comparativa LIBS con ICP-OES. Medida en capa convencional y validación en el ápice. -----	127
5.3.1.1. Materiales y condiciones experimentales-----	127
5.3.1.2. Toma de espectros LIBS y comparativa con ICP-OES -----	131
5.3.1.3. Perfiles Mg/Ca en el ápice vs secuencia sección transversal-----	137
5.3.1.4. Conclusiones-----	140
5.3.2. Perfiles Mg/Ca aplicando CF-LIBS en lapas <i>Patella depressa</i> . Comparativa con $\delta^{18}\text{O}$ y TSM. -----	142
5.3.2.1. Condiciones experimentales y preparación de las muestras-----	142
5.3.2.2. Aplicación de CF-LIBS para la obtención perfiles Mg/Ca -----	143
5.3.2.3. Comparativa de perfiles Mg/Ca con la TSM -----	146
5.3.2.4. Comparativa perfiles Mg/Ca con $\delta^{18}\text{O}$ -----	149
5.3.2.5. Conclusiones-----	156
5.3.3. Comparación de secuencias de concentración Mg/Ca obtenida con CF-LIBS y LA-ICP-MS en conchas de lapas <i>Patella depressa</i> . -----	157
5.3.3.1. Materiales y condiciones experimentales-----	157
5.3.3.2. Perfiles Mg/Ca obtenidos con LA-ICP-MS y cálculo de concentraciones con CF-LIBS -----	160
5.3.3.3. Comparación de secuencias CF-LIBS y LA-ICP-MS -----	163
5.3.3.4. Conclusiones-----	167
Bibliografía -----	169
CAPÍTULO 6: Conclusiones -----	176
CAPÍTULO 7: Líneas futuras de investigación en LIBS -----	180
Bibliografía en orden alfabético -----	182
PUBLICACIONES -----	208
Artículos en revistas internacionales:-----	208
Contribuciones a congresos internacionales -----	209
Contribuciones a congresos nacionales-----	211

Agradecimientos

Después de la ardua tarea que supone la escritura de la Tesis llega el momento de pararse a reflexionar y pensar en todas aquellas personas que han pasado por mi vida en estos últimos cuatro años y que han colaborado en mayor o menor medida en forjar la persona que soy hoy.

Para empezar, quiero acordarme de todos los miembros del Grupo de Ingeniería Fotónica. Cada uno de ellos, estén todavía en el grupo o hayan tomado otros rumbos, han estado cerca de mí durante el desarrollo de esta Tesis. A pesar de no haber compartido con ellos la etapa estudiantil, me acogieron como si de una antigua alumna de Ingeniería de Telecomunicaciones se tratase. Quiero agradecer en primer lugar a José Miguel que se decantara por mi tras esa entrevista de trabajo, dándome la oportunidad de aprender y formarme en este grupo. Las gracias más inmensas se las tengo que dar a Adolfo, mi director y tutor de la Tesis. Sin él y sin su inestimable ayuda durante estos años esta Tesis no podría haberse convertido en realidad. Gracias por estar siempre dispuesto a ayudar, por llenar los huecos que yo no llegaba a llenar y por ser el pilar fundamental de esta Tesis. También quería dar las gracias a Asier por ser otra de las patas que sostiene esta Tesis. Gracias por compartir tanto tiempo en el laboratorio conmigo midiendo lapas y enseñándome tanto de arqueología. Tu ayuda en este proceso ha sido imprescindible. Gracias a María por estar siempre pendiente de todo, de que ninguna gestión quedara en el olvido, gracias por ayudar a hacer todo más fácil, y gracias en especial a ti y a José por organizar siempre las buenas barbacoas y reuniones donde me he reído hasta dolerme la tripa. De mis compañeros del día a día, tengo tanto que agradecer que no sé por dónde empezar. Gracias a Iñaki, a Eusebio, a Rubén, a Antonio, a Olga, a Lui, a Eusebio y a David, por hacer los ratitos de las comidas en el GIF tan divertidos, por no dejar un momento de silencio y haber compartido tantas historias y anécdotas. Gracias a mis Merys, Ismail y Pablo, que especialmente en los últimos años, habéis sido mi gran apoyo, gracias por compartir conmigo los cafés y las charlas

donde Felipe, los ratitos de arreglar el mundo y por haberos convertido en amigos. Gracias a Luis por meterme el gusanillo del buceo y haber hecho de nosotros una pequeña secta submarina de la que ya no podemos escapar. No quiero olvidarme de nadie, Marian, Rosana, Chus, Guillermo, Sergio Sierra, Sergio Saiz, Alberto, Fran Madruga, Mauro, Javi, Pedro, Fran Anabitarte, Mario, María García, Fran Algorri, Bobi, Gaspar, Iñaki Robles, Arturo, José Alberto, y Vero, de todos me llevo un pedacito de recuerdo que no olvidaré.

Después de agradecer a los que han compartido horas y horas de trabajo, quiero acordarme de mi familia. Gracias a mis tíos y primas por siempre confiar en mí, por tener la relación tan especial que tenemos, por quererme tanto y apoyarme. Me acuerdo todos los días de mi abuelo, que nos dejó cuando estaba a punto de comenzar esta andadura, sé que habría estado orgullosísimo y presumiendo de nieta. Y por supuesto quiero dar las gracias más grandes a mis padres. Gracias por haber forjado la persona que soy hoy, por haberme dado todas las herramientas que me han hecho capaz de completar esta etapa. Os quiero incondicionalmente y os lo digo muy poco.

Quiero agradecer también a la familia que se elige, a mis amigos. Gracias por haber estado siempre compartiendo momentos y habiendo disfrutado de la desconexión del trabajo. No puedo nombrar a todos, pero quiero acordarme especialmente de los que comparten mi día a día: de mis Loles, Bea, Pau, Belén, de Lydón, de Lucía, de Rosa, de el Akelarre, Marinaza, Paulipi, Pepa, de Fer, de Lolo, de Álex, de Camacho, de la gente de la peña El Pezón... Pero en especial, gracias a Lucía, más que amiga, una hermana. Gracias por estar siempre, por la conexión y por ser un apoyo fundamental.

En definitiva, gracias a todas las personas que han estado a mi lado durante estos años y que han ayudado en mayor o menor medida a llegar al final de esta etapa.

Resumen

La espectroscopía de ablación inducida por láser (LIBS) es una técnica de análisis elemental basada en la ablación de un material y la formación de un plasma por la acción de un pulso láser de energía alta que interacciona sobre un material objetivo. El análisis mediante espectroscopía de la luz emitida por ese plasma permite la caracterización del material por medio de la identificación de las líneas de emisión características de los elementos que conforman la muestra.

Debido a sus múltiples ventajas y su versatilidad, LIBS se ha convertido en una técnica espectroscópica en auge. Entre el conjunto de características que presenta la técnica, destacan la rapidez del análisis, su nula o escasa necesidad de preparación de las muestras, su versatilidad a la hora de analizar materiales, pudiendo analizar materiales gaseosos, líquidos o sólidos o la capacidad de aplicar la técnica en ambientes hostiles, o a grandes distancias.

La primera parte del documento es una introducción a este trabajo de Tesis. Para ello, se presenta un repaso por la historia de LIBS y un breve estado del arte y fundamentos teóricos sobre la espectroscopia de ablación inducida por láser. El objetivo de este estado de la técnica es ofrecer un breve resumen de las bases de la técnica LIBS y mostrar algunos de los campos de aplicación más fructíferos. Para ello se ha hecho un breve resumen de los fundamentos de la emisión atómica del plasma, el proceso de la ablación láser, la dinámica del plasma y del espectro de emisión. Por otra parte, se ha hecho un repaso acerca de los componentes instrumentales necesarios para el desarrollo de la técnica LIBS, como son los láseres y sus parámetros, los tipos de espectrómetros y detectores, así como los elementos ópticos habituales para el enfoque láser y la captura de la emisión del plasma.

Posteriormente se habla acerca del análisis elemental mediante LIBS, repasando el análisis cualitativo y los algoritmos clásicos de clasificación, así como el análisis cuantitativo y el algoritmo *Calibration-Free LIBS* que permite obtener concentraciones sin necesidad de calibración. Por último, en esta parte se hace una revisión de las aplicaciones más importantes de la técnica LIBS, destacando entre ellas las aplicaciones en biomedicina y alimentación, en industria y medioambiente, en arqueología y patrimonio cultural, así como en análisis de rocas y minerales y en tecnología espacial.

La segunda parte muestra los diferentes resultados experimentales obtenidos en las distintas contribuciones al desarrollo de la técnica y al análisis elemental utilizando la técnica LIBS. Las contribuciones de esta Tesis se dividen en dos áreas de aplicación. La primera está relacionada con la recuperación de metales en corrientes industriales. En esta aplicación se utiliza la técnica LIBS para el análisis de metales adsorbidos mediante resinas quelantes destinadas a la recuperación de metales valiosos como el cobre y el níquel disueltos en aguas residuales industriales. Conocer la concentración de metales adsorbidos resulta primordial para realizar una monitorización del proceso de adsorción de los metales. Para ello se han desarrollado rectas de calibración para conocer la concentración de los metales en las resinas, y a su vez, se ha evaluado la posible interferencia entre ambos metales en su cuantificación, también llamado efectos matriz.

La segunda área de aplicación de LIBS que ha generado el resto de contribuciones es la de estudios paleoclimáticos. En este capítulo se ha aplicado la técnica LIBS y el algoritmo *Calibration-Free LIBS* para la obtención de perfiles de concentración Mg/Ca en moluscos marinos tanto arqueológicos como actuales. Estudiando la relación entre el magnesio, un elemento traza, y el calcio perteneciente a la calcita que forma la concha, y observando su evolución lo largo de la vida del molusco, se ha comprobado su relación con la temperatura del mar. La aplicación de LIBS en lugar de las técnicas analíticas habituales en la paleoclimatología resulta ventajosa por su facilidad y rapidez de análisis. Se ha aplicado por primera vez el algoritmo CF-

LIBS en lapas recolectadas para obtener relaciones molares de Mg y Ca, y para validar el método se ha comparado con mediciones de los mismos ejemplares mediante una técnica ampliamente aceptada y arraigada como es la de LA-ICP-MS. Se obtuvo una alta correlación entre los resultados obtenidos con ambas técnicas validando así la aplicación del algoritmo CF-LIBS en este tipo de muestras.

La tercera y última parte consiste en las conclusiones finales y el planteamiento de líneas de investigación futuras relacionadas con la técnica LIBS y su aplicación a los campos tratados en esta Tesis.

Abstract

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an elemental analysis technique based on the ablation of a small portion of sample material and the formation of plasma by a high-energy laser pulse interacting with a target material. The spectroscopic analysis of the light emitted by this plasma allows the characterization of the material by identifying the characteristic emission lines of the elements present in the sample.

Due to its many advantages and versatility, LIBS has become a growing spectroscopic technique. Among the many characteristics of the technique are: its speed of analysis, little or no need for sample preparation, versatility when analyzing materials, the ability to analyze gaseous, liquid or solid materials, and the ability to apply the technique in hostile environments or remotely over long distances.

The first part of the document is an introduction to this thesis work. This includes a review of the history of LIBS and a brief state-of-the-art and theoretical background on laser-induced breakdown spectroscopy. This state-of-the-art aims to give a brief overview of the LIBS technique's basics and show some of the most fruitful fields of application. For this purpose, a brief summary of the basics of plasma atomic emission, the laser ablation process, plasma dynamics and the emission spectrum is given. Furthermore, a review has been done about the instrumental components necessary for the development of the LIBS technique, such as lasers and their parameters, types of spectrometers and detectors, as well as the usual optical elements for laser focusing and capture of the plasma emission. Subsequently, elemental analysis by LIBS is discussed, reviewing qualitative analysis and classical classification algorithms, as well as quantitative analysis and the Calibration-Free LIBS

algorithm that allows obtaining concentrations without the need for calibration. Finally, this part reviews the most important applications of the LIBS technique, highlighting among them the applications in biomedicine and food, in industry and environment, archaeology and cultural heritage, as well as in rock and mineral analysis and space technology.

The second part shows the different experimental results obtained in the different contributions to the development of the technique and elemental analysis using the LIBS technique. The contributions of this thesis are divided into two application areas. The first one is related to the recovery of metals in industrial streams. In this application, the LIBS technique is used for the analysis of metals adsorbed by chelating resins for the recovery of valuable metals such as copper and nickel dissolved in industrial wastewater. Knowing the concentration of adsorbed metals is essential for monitoring the metal adsorption process. For this purpose, calibration lines have been developed to know the concentration of metals in the resins. At the same time, the possible interference between both metals in their quantification, also called matrix effects, has been evaluated.

The second area of application of LIBS that has generated the rest of the contributions is paleoclimatic studies. This chapter uses the LIBS technique and the Calibration-Free LIBS algorithm to obtain Mg/Ca concentration profiles in archaeological and present-day marine mollusks. By studying the relationship between magnesium, a trace element, and calcium belonging to the calcite that forms the shell and observing its evolution throughout the life of the mollusk, its relationship with sea temperature has been verified. The application of LIBS instead of the standard analytical techniques in paleoclimatology is advantageous because of its ease and speed of analysis. The CF-LIBS algorithm has been applied for the first time on limpets to obtain molar ratios of Mg and Ca, and to validate the method it has been compared with measurements of the same specimens by a widely accepted and established technologies such as LA-ICP-MS. A high correlation was obtained

between the results obtained with both techniques, thus validating the application of the CF-LIBS algorithm in this type of sample.

The third and last part consists of the final conclusions and future research lines related to the LIBS technique and its application to the fields covered in this thesis.

Acrónimos

AES: Atomic Emission Spectroscopy.

CCD: Charge Coupled Device.

CF-LIBS: Calibration Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy.

DP-LIBS: Dual Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy.

ICCD: Intensified Charge Coupled Device.

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry.

ICP-OES: Inductively Coupled plasma – Optical Emission Spectrometry.

LASER: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.

LA-ICP-MS: Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry.

LOD: Limit of Detection.

LTE: Local Thermodynamic Equilibrium.

Nd:YAG: Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet.

SSA: Singular Spectrum Analysis.

TRELIBS: Time-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.

TSM: Temperatura de la Superficie del Mar.

UV: Ultravioleta.

CAPITULO 1:

Introducción

1.1. Breve historia de la Espectroscopía de Ablación Inducida por Láser (LIBS)

La Espectroscopía de Ablación Láser (LIBS, de sus siglas en inglés "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy") es una técnica espectroscópica que permite analizar la composición elemental de una muestra mediante la irradiación de un láser pulsado de alta potencia.

Desde principios del siglo XIX, los científicos e investigadores observaron la capacidad que tenían los diferentes elementos químicos de emitir colores específicos. Los especialistas en espectroscopía entendieron, gracias al desarrollo de la teoría atómica, que los colores o longitudes de onda que emitían los átomos e iones suponían una característica específica para cada especie atómica o iónica. Así fue como empezaron a utilizarse los espectros como una "huella dactilar" de cada uno de los elementos [1].

En 1917, Albert Einstein estableció los fundamentos teóricos de la emisión estimulada gracias a la cual se pudieron sentar las bases del desarrollo del láser [2]. En 1958, Townes y Schawlow en su estudio, extendieron la idea del MASER ("Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation") a frecuencias ópticas [3], estableciendo los cimientos sobre los cuales se apoyaría el desarrollo de la tecnología láser. La invención del láser se le atribuye a Maiman [4], cuando en 1960 desarrolló el primer láser operativo (llamado LASER de sus siglas en inglés "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation"). Se aplicó exitosamente una técnica de bombeo óptico con una lámpara flash a un cristal de rubí recubierto de plata, obteniendo una emisión de luz a una longitud de onda alrededor de los 694 nm [4]. Su invención y posterior desarrollo tecnológico provocó el

interés por desarrollar nuevas aplicaciones y avances en esta materia, que no ha dejado de crecer [5]. Siguiendo los pasos que derivaron en el desarrollo de LIBS, una de las primeras publicaciones que informó del uso de láser de rubí para provocar micro-emisiones de plasma fue la de Brech y Cross [6] poco tiempo después de la invención del láser. Debras-Guédon y Liodec en 1963 publicaron por primera vez el uso del láser con fines analíticos para el análisis espectroquímico de superficies [7]. En ese mismo año de 1963, se desarrolló el llamado láser "Q-switched" que producía un pulso "gigante". Este láser era capaz de producir una suficiente densidad de energía focalizada a través de un único pulso de corta duración que pudiera ser capaz de iniciar la ablación del material y la formación de un plasma láser que fuera analíticamente útil. En 1964, Runge et al. [8] publicaron el uso de una fuente láser pulsada empleada para el análisis espectroquímico cuantitativo en metales. Dicho estudio incluyó por primera vez el uso de curvas de calibración para medidas con LIBS, desarrollándolas para obtener la cuantificación de níquel y de cromo en acero.

A pesar de estos primeros logros en la década de los 1960, la investigación y las aplicaciones de la espectroscopia de plasma inducido por láser fueron limitadas hasta la década de 1980 debido a que la tecnología láser aún estaba en los primeros pasos de su desarrollo y la capacidad de detección de las pequeñas plumas de plasma producidas por el láser era demasiado limitada para poder analizarlas [1]. De hecho las fuentes láser eran usadas para ablacionar una pequeña porción del material que después era analizada con técnicas tradicionales como la generación de chispas con electrodos [9]. La técnica analítica LIBS surgió como tal en el año 1981 gracias a los investigadores Radziemski y Cremers de *Los Alamos National Laboratory*, en Estados Unidos. En dicho año, Radziemski y Loree desarrollaron la técnica LIBS con resolución temporal TRELBS (time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy) que permitía analizar espectroscópicamente elementos traza en tiempo real de una corriente de gas [10]. En su libro "*Laser-induced plasmas and applications*" ellos fueron los que describieron una herramienta para el análisis espectroquímico de carácter cuantitativo y cualitativo basada en plasmas originados por pulsos láser. Además, fueron los responsables de nombrar a la técnica con el acrónimo LIBS, tal y como la conocemos hoy en día. Basaron su interés por la técnica LIBS en las ventajas que ofrece, como la mínima preparación de la muestra requerida, la posibilidad de analizar todas las especies a la vez o que es difícil la

contaminación de la muestra ya que no es necesario que esté en contacto con los dispositivos [11]. El interés generado a partir de este momento hizo que la investigación en LIBS se multiplicara a partir de la década de los 1990, cuando el desarrollo de la técnica LIBS fue de la mano con el desarrollo del resto de componentes, que mejoraron su estabilidad, fiabilidad y manejabilidad además de su precio, hecho que fue crucial en el despegue de la técnica.

Para la optimización de los análisis elementales cuantitativos mediante LIBS es necesario tener controlados los diferentes parámetros que intervienen en una medida, como la longitud de onda del láser, la irradiancia, la existencia o no de auto-absorción en las líneas, las características morfológicas de la muestra, etc. En las últimas décadas, la técnica LIBS ha vivido una gran transformación en todos los ámbitos, en los dispositivos, en el software y en la cantidad de aplicaciones que es capaz de abarcar. En cuanto a los componentes del sistema experimental, ha habido una mejora muy significativa en los últimos 20 años. Se han conseguido láseres de tamaño reducido, láseres ultrarrápidos, de doble pulso, con una gran relación calidad/precio, etc. El desarrollo de los espectrómetros ha conseguido equipos compactos, con un gran rango espectral y gran resolución y detectores CCD (dispositivos de carga acoplada) con una óptima relación señal/ruido. Haber conseguido un entendimiento más extenso y profundo del mecanismo de los plasmas producidos por láseres, así como los desarrollos de algoritmos de procesamiento de datos, han llevado a la técnica a una gran variedad de nuevas aplicaciones [12].

LIBS se ha transformado en una potente tecnología de detección. Numerosas características de LIBS, como la facilidad de montar un equipo experimental en comparación con otras técnicas espectrométricas, la versatilidad en las muestras a analizar ya sea gaseosas, líquidas o sólidas, la escasa preparación de la muestra necesaria, o el mínimo impacto que ocasiona en las muestras permitiendo analizar muestras de gran valor, hacen que LIBS se haya instaurado como una de las principales tecnologías analíticas. A pesar de que esta técnica es fácil de aplicar, tiene numerosos parámetros y factores que intervienen en la formación y análisis del plasma, por esta razón LIBS está en la continua búsqueda de mejoras en la estabilidad de las medidas, el desarrollo de mejores algoritmos para la obtención de análisis cuantitativos más precisos o probando configuraciones y parámetros que optimicen los resultados.

LIBS se ha aplicado en una enorme cantidad de áreas diferentes. Se ha aplicado en el campo de la metalurgia, para conocer la concentración de aleaciones; en el ámbito biológico y sanitario, identificando cepas bacterianas; en análisis de explosivos a distancia; en arqueología y patrimonio, descubriendo datos claves de la historia, como en análisis de objetos arqueológicos, pinturas o restos biológicos prehistóricos; en clasificación de residuos, tanto plásticos como de chatarra metálica; en misiones en Marte, identificando rocas en el planeta rojo. Con todo lo anterior, cabe destacar que LIBS se trata de una técnica en auge y la aplicación a nuevas aplicaciones no parece dejar de crecer.

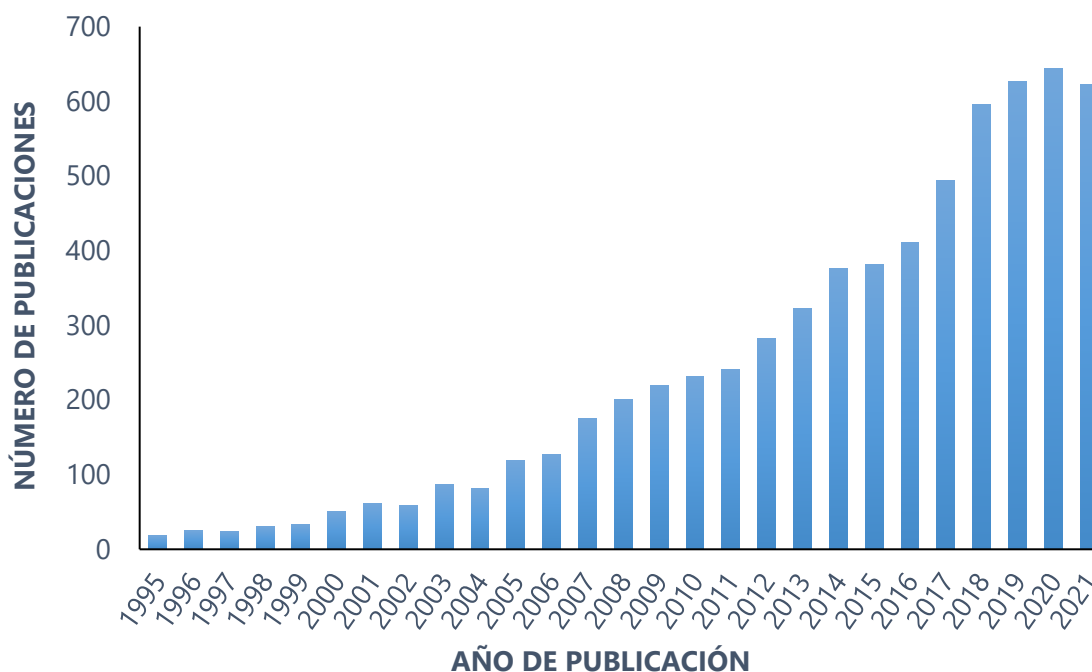


Figura 1.1. Evolución del número de publicaciones que contienen las palabras "Laser induced breakdown spectroscopy" a lo largo de los años. Fuente: Web of Science [13].

Muestra de ellos es el crecimiento que ha experimentado el número de publicaciones en esta temática a lo largo de los últimos años (Fig. 1.1.). Este número muestra que es un área de investigación en activo y en continuo crecimiento a pesar del parón atribuible a la situación de pandemia sufrida en los dos últimos años.

Bibliografía

- [1] L. J. Cremers, David A. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2006.
- [2] A. Einstein, "Zur Quantentheorie der Strahlung (On the Quantum Theory of Radiation)," *Phys. Zeitschrift*, vol. 18, pp. 121–128, 1917.
- [3] A. L. Schawlow and C. H. Townes, "Infrared and Optical Masers," *Phys. Rev.*, vol. 112, no. 6, pp. 1940–1949, 1958.
- [4] T. Maiman, "Stimulated Optical Radiation in Ruby," *Nature*, vol. 187, pp. 493–494, 1960.
- [5] L. J. Radziemski, "From LASER to LIBS, the path of technology development," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 7, pp. 1109–1113, Jul. 2002.
- [6] L. Brech, F; Cross, "Optical microemission stimulated by a ruby master," *Appl. Spectros*, vol. 16, p. 59, 1962.
- [7] N. Debras-Guédon, J.; Liodec, "De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par emission induite de rayonnement (laser a rubis), comme source energetique pour l'excitation des spectres d'emission des elements," *C.R.Acad.Sci.*, vol. 257, pp. 3336–3339, 1963.
- [8] F. R. Runge, E.F.; Minck, R.W.; Bryan, "Spectrochemical analysis using a pulsed laser source," *Spectrochim. Acta*, vol. 20, no. 4, pp. 733–736, 1964.
- [9] H. Moenke and L. Moenke-Blankenburg, *Laser Micro-spectrochemical Analysis*. London: Hilger, 1973.
- [10] T. R. Loree and L. J. Radziemski, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Time-Integrated Applications," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 1, no. 3, pp. 271–279, 1981.
- [11] L. J. Radziemski and D. A. Cremers, *Laser-induced plasmas and applications*. United States: Marcel Dekker Inc, 1989.
- [12] S. N. Thakur and J. P. Singh, "Fundamentals of LIBS and recent developments," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, 2020, pp. 3–22.
- [13] "Web of Science," 2022. [Online]. Available: <https://www.webofscience.com/wos/allldb/basic-search>.

CAPÍTULO 2:

Estado del arte de la técnica LIBS

La espectroscopía de ablación láser (LIBS) es una técnica de análisis espectroscópico que ha ido convirtiéndose en las últimas décadas en una de las más populares de entre todas las técnicas de espectroscopía de emisión atómica (AES) [1]. La obtención de análisis elementales de materiales es habitualmente llevada a cabo mediante el uso de otras técnicas espectrométricas establecidas y ampliamente aceptadas como son la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) [2] o la espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) [3], principalmente debido a que LIBS no puede competir con estas técnicas a nivel de precisión, repetitividad, límites de detección, etc. [4]

Sin embargo, muchos investigadores han centrado sus esfuerzos en el desarrollo de nuevos métodos para realizar análisis cuantitativos fiables basados en la técnica LIBS gracias a las ventajas específicas que la caracterizan. Entre las numerosas ventajas cabe destacar la capacidad de medir muestras sin necesidad de ningún tipo de pretratamiento, disminuyendo con ello los tiempos de análisis y los reactivos necesarios; la capacidad de detectar simultáneamente múltiples elementos; o la posibilidad de acoplarse a una fibra óptica u otros sistemas de guiado de luz para mediciones a distancia (especialmente importante cuando se trata de medidas de compuestos peligrosos, explosivos, a alta temperatura o radiactivos) [5].

La versatilidad de esta técnica, sus grandes posibilidades de aplicación y el hecho de que se haya vuelto progresivamente más accesible gracias a que los equipos experimentales son cada vez más económicos y de menor tamaño, hace que sea una técnica que despierta un gran interés. LIBS es una técnica que resulta atractiva y suficientemente efectiva cuando se requiere un análisis a nivel elemental.

En este capítulo se hace un repaso de los fundamentos de la técnica LIBS, incluyendo la ablación láser, la formación del plasma y su evolución temporal y características. También se hará un repaso de los dispositivos necesarios para la ejecución de la técnica LIBS. Posteriormente se mostrarán los diferentes algoritmos y métodos utilizados para el análisis cuantitativo y la clasificación de materiales. Al final se mostrarán los diferentes campos de investigación en los que LIBS se aplica y sus próximos retos.

2.1. Espectroscopía de ablación láser (LIBS)

La técnica LIBS es una técnica de espectroscopía de emisión atómica que se basa en el análisis de un material después de provocar en él la formación de un plasma. En primer lugar, la muestra a analizar es irradiada mediante la focalización de un láser pulsado de alta potencia (generalmente de unos pocos nanosegundos de duración). El láser producirá la ablación en la muestra con la consiguiente eliminación de una parte del material [6]. La densidad de energía que incide sobre la muestra, también llamada irradiancia, en una análisis LIBS es típicamente del orden de varios GW/cm^2 [7]. Al aplicar una cantidad de energía que supere el umbral de rotura del material (característica de cada matriz), la muestra se disocia y pasa a un estado parcialmente ionizado que forma un plasma compuesto por una gran densidad de átomos, iones y electrones libres a una alta temperatura [8], [9]. El plasma generado en la interacción láser-materia produce una luz que es después analizada mediante espectroscopía. La detección del espectro generado y el estudio de la resolución temporal de la emisión atómica, proporcionan información analítica acerca de la composición elemental de la muestra [10]. La composición de la luz que emite el plasma depende de los elementos que componen ese material, puesto que cada elemento y cada ion emite luz a diferentes longitudes de onda características de cada especie. Es por eso que cada material provoca una huella espectral única, que sirve

para identificarlo [11]. Desde un punto de vista cuantitativo, el plasma formado tiene la misma composición que la muestra analizada en el caso de que la ablación haya sido estequiométrica, y además la intensidad de las líneas de emisión de cada especie es proporcional a su abundancia en la muestra analizada. Sin embargo, no se pueden utilizar curvas de calibración universales para cada especie debido a que existen los efectos matriz, un problema inherente de LIBS. Es el fenómeno que hace que la señal LIBS para un mismo elemento dependan de la matriz en la que está integrado [12]. Estos efectos pueden darse cuando la presencia de otro elemento químico en la matriz afecta a la emisión del analito que se está estudiando, o bien por las características físicas del material donde se encuentra el analito, cuyas propiedades físicas afectan a la ablación y la formación del plasma [13]. Debido a este problema, es frecuente trabajar con concentraciones relativas, que se basan en un elemento interno de concentración prácticamente constante [14] o bien se establecen curvas de calibración específicas para cada caso de estudio o material a analizar [10].

2.2. Fundamentos teóricos del plasma y su emisión

La técnica LIBS es una técnica aparentemente sencilla, pero abarca diferentes fenómenos físicos, como la formación del plasma, su evolución y la emisión de su espectro. Parte de estos fenómenos serán explicados en la siguiente sección.

2.2.1. Emisión atómica del plasma

Al producirse la interacción láser-materia, los fotones que son irradiados por la fuente láser son absorbidos y posteriormente emitidos por los átomos que forman parte del material. Los estados electrónicos de los átomos tienen energías bien definidas correspondientes al llenado de orbitales atómicos que dan lugar a diferentes configuraciones electrónicas. Un átomo puede pasar de una configuración electrónica a otra, en el caso de que reciba el impacto de un fotón o de una partícula

(como puede ser un electrón) y lo absorba, el átomo alcanzará un estado excitado. Por otro lado, los electrones tienden a ocupar el estado de energía más bajo posible y es durante ese proceso de relajación cuando se produce la emisión de un fotón y el cambio de configuración electrónica. En la Fig. 2.1. se presenta un esquema sencillo de absorción y emisión de dos niveles electrónicos [15].

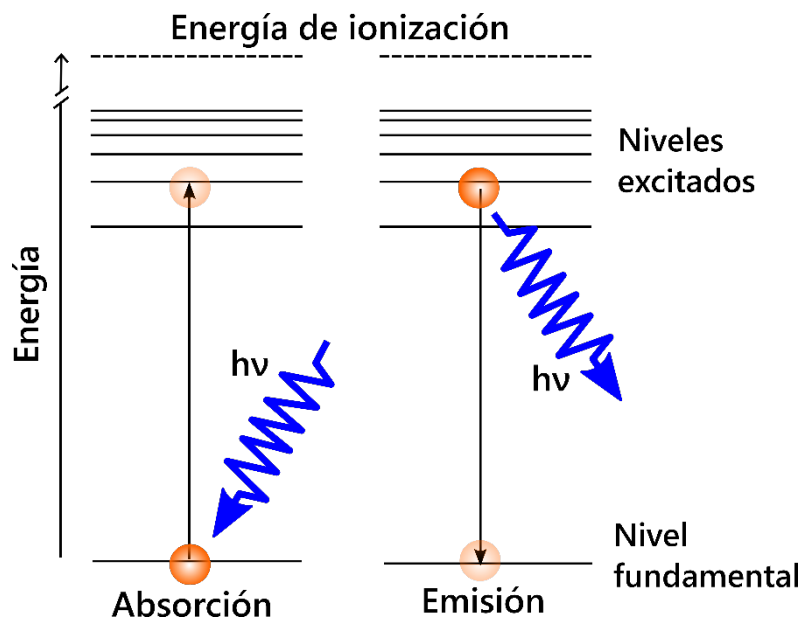


Figura 2.1. Mecanismo de absorción y emisión entre dos niveles electrónicos. [15].

Los mecanismos que hacen que los plasmas emitan radiación pueden agruparse en dos categorías: la radiación de los átomos emisores y la radiación de las partículas cargadas aceleradas. Al absorber energía del láser, el átomo tiende a ionizarse y perder un electrón siempre y cuando la energía aplicada sobrepase la energía de ionización. En la evolución del plasma, se produce la ionización pero también se produce el efecto contrario llamado recombinación, proceso por el que un electrón libre es captado por un ion para formar partículas neutras [16], [17]. Por un lado, durante el proceso de la recombinación, la energía de los átomos excitados formados durante la recombinación decae hasta el estado fundamental, emitiendo de esta forma radiación. Esta radiación emitida constituye la emisión lineal del espectro plasmático. Por otro lado, cualquier partícula cargada acelerada también es susceptible de emitir radiación. Cuando una partícula cargada experimenta alguna interacción o colisión,

sufre una desaceleración y como consecuencia produce una emisión de radiación llamada *Bremsstrahlung*. Si la partícula cargada permanece libre tanto antes como después del choque, sin producirse ninguna unión o enlace, el proceso se denomina *free-free Bremsstrahlung*. En la radiación *Bremsstrahlung* se emite radiación de cualquier longitud de onda. Si la partícula cargada originalmente es atrapada por otra partícula, mientras emite la radiación, el proceso se denomina *free-bound Bremsstrahlung* [17].

2.2.2. Proceso de ablación láser y formación del plasma

La ablación láser se define como un proceso que produce la eliminación de una parte de un material objetivo mediante la absorción de la energía directa de una fuente láser [15]. A energías suficientemente elevadas, una parte de los átomos adquirirá suficiente energía cinética para superar, mediante colisiones, la energía de enlace de los electrones orbitales más externos, y se producirá un gas o plasma ionizado [17]. En el campo analítico, el proceso de ablación láser es considerado una forma de muestreo para análisis químicos, sin embargo, es también utilizado en fabricación de películas finas, materiales semiconductores, superconductores y nanomateriales [18], así como en aplicaciones para medicina [19] o micromecanizado [20].

Durante el proceso de ablación, la materia experimenta un aumento de temperatura y la absorción de la energía irradiada provoca que una parte de ese material se elimine mediante procesos tales como la fusión, sublimación, ionización, erosión o explosión [6]. Cuando esto ocurre la masa ablacionada sale de la superficie de la muestra en forma de electrones, iones, átomos, moléculas, racimos y partículas, cada uno de ellos en procesos separados en el tiempo y el espacio [6]. En cualquiera de las aplicaciones nombradas, se hace necesario conocer detalladamente las características del proceso.

El proceso de ablación por láser es un proceso muy complejo y difícil de modelar. La forma y profundidad del cráter resultante, la cantidad de masa ablacionada, y el plasma inducido por el láser dependen de los parámetros y características del láser

(duración del pulso, energía y longitud de onda), de las propiedades físico-químicas de la muestra y su estado de agregación así como de las condiciones de su entorno [5], [21]. El factor clave que influye en los mecanismos que describen el proceso de ablación es la duración del pulso láser incidente. Típicamente las colisiones electrón-fotón y la conducción térmica están en la escala de tiempo del picosegundo, siendo la duración del pulso la que determine si el mecanismo de ablación se ve gobernado por procesos térmicos o no [22].

Los procesos de ablación láser se van produciendo consecutivamente en varios órdenes de magnitud en el tiempo. Empezando por la absorción electrónica de la energía emitida por el láser (10^{-15} s) hasta la condensación de las partículas (10^{-3} s) después de que el pulso láser se haya completado [6].

Se pueden distinguir tres procesos diferenciados y consecutivos en el proceso de ablación láser. Estos son: la ignición del plasma, la expansión del plasma y enfriamiento y por último la expulsión y condensación de las partículas (Fig. 2.2.).

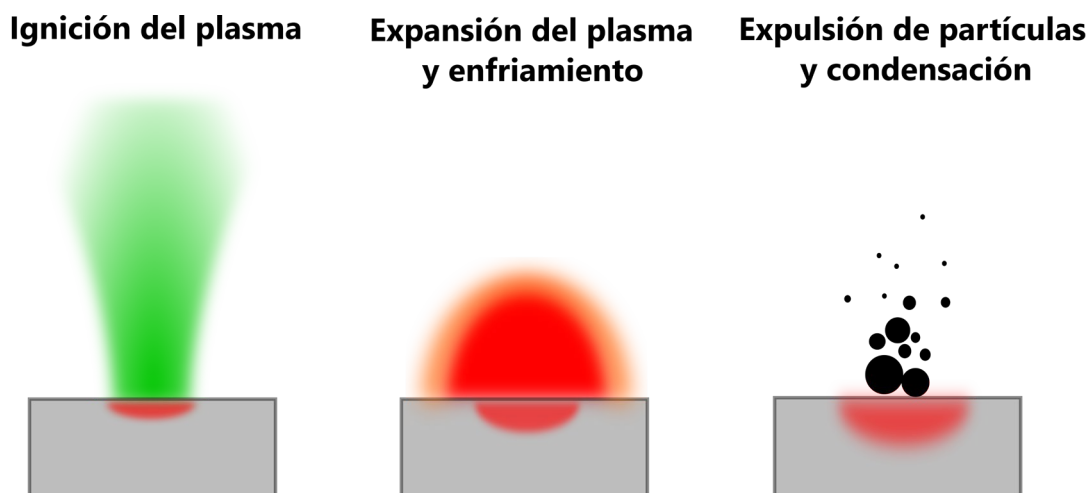


Figura 2.2. Fases de la ablación láser [6].

Durante la fase de ignición, la irradiancia y la duración del pulso son los parámetros que más fuertemente afectan a las propiedades del plasma y a los mecanismos que gobiernan el proceso.

Si la duración del pulso es del orden de femtosegundos (fs), la irradiancia del láser suele tener un valor superior a 10^{13} W/cm² [22]. La ablación mediante este tipo de pulsos de duración tan corta no se ve afectada por procesos térmicos. Mediante estos pulsos de femtosegundos la absorción de la energía y la interacción con la superficie terminan antes de que haya escape de material y de la formación de la pluma de plasma, por lo que no existe la interacción láser-plasma [23]. Cuando un pulso láser de femtosegundo incide en una muestra sólida, se excitan diferentes mecanismos electrónicos, dependiendo del material analizado. Cuando se trata de un conductor, los electrones libres presentes en el material sólido absorben directamente la energía del láser y forman un plasma caliente electrón-hueco. En el caso de los semiconductores y los dieléctricos, el plasma se forma a través de procesos no lineales como la absorción e ionización multifotónica (MPI), o la tunelización. Con pulsos de alta energía, el plasma de electrones y huecos creado en la superficie del material puede inducir la emisión de rayos X, electrones calientes y fotoemisión [24]. En la escala temporal de los femtosegundos, una gran cantidad de electrones excitados abandonan el sólido, los modos de la red permanecen vibracionalmente fríos y el sólido irradiado se compone de iones cargados y el plasma. Una vez eliminado aproximadamente el 10% de los electrones de valencia, la red atómica se debilita y comienza a fundirse mediante un proceso de fusión no térmica (explosión de Coulomb) causada por electrones e iones de alta energía [6]. La explosión de Coulomb se produce cuando los electrones expulsados no se reemplazan rápidamente por los electrones próximos (escala de picosegundos), originando una diferencia de carga de modo que la fuerza de repulsión entre los iones supera la fuerza de unión de la red, lo que provoca la desintegración de la capa superficial [25]. El hecho de no presentar procesos térmicos hace que el cráter generado con láseres de femtosegundos sea un cráter con bordes muy definidos debido a que la reducción del daño térmico reduce la cantidad de material fundido y depositado alrededor del cráter [26].

Cuando el pulso láser tiene una duración de unos pocos nanosegundos y la magnitud de la irradiancia se encuentra entre 10^7 y 10^{11} W/cm², algunos de los mecanismos

que tiene lugar en el proceso de ablación son la fusión, sublimación, vaporización, ionización, etc. A irradiancias inferiores a 10^8 W/cm², los procesos dominantes son procesos térmicos, sin embargo, cuando la irradiancia del láser es suficientemente alta, además de los mecanismos térmicos, el proceso de ablación no térmica cobra importancia y ambos pueden coexistir [6].

El tiempo de calentamiento de la red de electrones se encuentra en torno a 10^{-12} s, un tiempo mucho más corto que la duración del pulso de nanosegundos, por lo que los efectos térmicos dominan el proceso de ionización. En este caso, la energía electromagnética es transferida a los electrones instantáneamente, haciendo que su energía siga aumentando durante toda la vida del pulso y transfiriéndola a la red circundante [22]. Durante la vaporización térmica la temperatura superficial de la muestra sólida aumenta mientras dura el pulso láser y se producen las transiciones de fase bien definidas, provocando la fusión de sólido a líquido, la vaporización de líquido a gas y de gas a plasma en última instancia [6]. Un fenómeno a tener en cuenta si se utilizan pulsos de duración de nanosegundos es el llamado apantallamiento del plasma o plasma *shielding*, fenómeno que provoca que el plasma se vuelva opaco a la radiación láser cuando la densidad electrónica sobrepasa un valor crítico [27]. Este efecto hace que la parte final del pulso láser sea absorbida o reflejada por el plasma producido y, por consiguiente, una parte de la radiación láser no llegue a alcanzar la superficie del material. Durante el plasma *shielding* se produce una interacción de los electrones libres con los fotones del láser incidentes justo después de la ablación. Se genera así un calentamiento de los electrones debido a la absorción de los fotones por parte de los electrones libres, es decir, el llamado *Bremsstrahlung* inverso y la reflexión parcial del haz láser [22], [28]. El mecanismo de plasma *shielding* influirá en la cantidad de masa del sólido que se convierten en vapor y en las propiedades del vapor, dando como resultado una reducción de la cantidad de masa ablacionada por pulso y de la intensidad de las líneas de emisión [27]. Las condiciones experimentales (presión y tipo de gas ambiental) así como las propiedades de muestra influyen en la magnitud del efecto producido por el plasma *shielding* [9]. Una de las variables que más influyen en el efecto de apantallamiento

del plasma es la longitud de onda del láser, siendo más absorbidas por el plasma las longitudes de onda mayores, mientras que para láseres ultravioletas el haz llega más eficientemente a la superficie de la muestra [29].

La forma del cráter que se origina al utilizar pulsos de nanosegundos se ve influenciada por los fenómenos térmicos que se producen. El proceso de solidificación del material fundido durante los mecanismos térmicos hace que se forme un borde levantado alrededor del cráter [23].

Después de esta primera fase de ignición se produce la expansión y enfriamiento del plasma. Al finalizar el pulso laser, la pluma de plasma experimentará una expansión y a su vez, la temperatura y la densidad electrónica del plasma sufrirán cambios. Este proceso se ve influenciado por las propiedades iniciales del plasma una vez que termina el pulso láser (la cantidad de masa ablacionada y la energía inicial de la pluma de vapor), la cantidad de energía absorbida por la muestra, el tamaño del haz láser y el medio circundante y sus condiciones [6]. Por normal general, los espectros LIBS se registran en tiempos que oscilan entre cientos de nanosegundos hasta varios microsegundos después del pulso láser. Por esto, entender como se produce a expansión del plasma en estos instantes es crucial para optimizar las medidas LIBS. Cuando el pulso láser llega a su fin, electrones, átomos e iones abandonan la muestra. Si la ablación ocurre en condiciones de vacío, la expansión del material se produce de manera adiabática y se puede describir por las ecuaciones de Euler de la hidrodinámica, expresando la conservación de la energía, el momento y la densidad de masa [30]. Por otro lado, si la ablación se produce en un medio gaseoso o líquido, la masa expulsada de la muestra provoca la compresión del medio que lo rodea, produciendo ondas de choque [31]. En esta situación la pluma del plasma está formada por una mezcla de átomos e iones procedentes de la vaporización de la muestra y del gas circundante. La interacción del plasma con el medio que le rodea provoca la ralentización de la expansión del plasma. Una vez que la presión de la pluma es igual a la presión del medio circundante, la expansión del plasma se detiene. El tiempo que tarda el plasma en parar su expansión está en el rango de los microsegundos. Los espectros LIBS suelen medirse algunos microsegundos después

del pulso láser, momento en el que la expansión de la pluma de plasma se ha detenido [6].

En la última fase de la ablación láser se produce la eyección de partículas y la condensación y formación de nanopartículas. En la fase de eyección, una porción de la masa ablacionada no se excita en forma de vapor o plasma, sino que esa cantidad de material es expulsada en forma de partículas. Estas partículas se forman a partir del vapor condensado, de la eyección de muestras líquidas y de la exfoliación de muestras sólidas. La masa que es ablacionada en forma de partículas no produce emisión a menos que se vuelva a evaporar y a excitarse por la acción de la pluma de plasma [32]. Esta formación de partículas en el proceso de ablación es importante en análisis de LA-ICP (*Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma*) sin embargo, para análisis LIBS estas fases de explosión y eyección de partículas son contraproducentes, ya que parte de la masa ablacionada no puede ser utilizada para el análisis [6]. Cuando la pluma de plasma se enfría y su temperatura desciende por debajo del punto de ebullición del material, los átomos comienzan a condensarse y recombinarse produciéndose la formación de nanopartículas cuyo tamaño dependerá de la densidad del plasma y del tiempo de enfriamiento. Este mecanismo es de gran importancia para aplicaciones de nanotecnología [33], por el contrario, para LIBS las partículas generan una disminución de la señal emitida. A pesar de ello, conocer cómo se produce el proceso de formación de partículas es de utilidad a la hora de establecer los parámetros del láser que conduzcan a una mínima pérdida de masa y así obtener una mayor sensibilidad en los análisis LIBS [6].

2.2.2.1. Dinámica del plasma y el espectro de emisión

El plasma, una vez se ha generado por los mecanismos comentados anteriormente, evoluciona en el tiempo debido a la interacción de las especies que lo forman entre sí y con el ambiente circundante. Existen numerosos factores que influyen en cómo el plasma evoluciona a través del tiempo hasta su extinción. Entre ellos se encuentran

las propias características del plasma, como su temperatura y densidad electrónica [22].

La dinámica del plasma es fuertemente dependiente del entorno en el que se forma y posteriormente se expande [22]. Por esto, las características del medio, como su composición, el estado de agregación en el que se encuentra y la presión, son aspectos importantes a tener en cuenta si se desea obtener una explicación detallada del desarrollo temporal del plasma. Sin embargo, es posible desarrollar una descripción más reducida a de la dinámica del plasma sin especificar las condiciones experimentales. De Giacomo et al. [22] sugieren una simplificación relacionando el comportamiento del plasma con su densidad electrónica. Siguiendo este razonamiento, se puede reducir la evolución del plasma a tres momentos definidos [22]:

- Valores de $N_e > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$: Estos valores de densidad electrónica se alcanzan en los instantes inmediatamente posteriores a producirse la ablación. Esta situación se da al principio de la formación del plasma cuando la ablación ocurre a condiciones atmosférica o en entornos de altas presiones. La presión elevada del medio circundante impide que se produzca una gran expansión del plasma haciendo que éste quede confinado en una pequeña región espacial. En este primer momento de la vida del plasma, que dura unas decenas de nanosegundos después del final del pulso láser, el grado de ionización es tan alto que la información acerca de la emisión atómica e iónica del plasma es prácticamente inexistente haciendo que el espectro obtenido se encuentra formado mayoritariamente por un continuo de radiación [34]. Esto es debido principalmente a los mecanismos de interacción de electrones libres, como son la recombinación radiativa o el efecto Bremsstrahlung. La elevada densidad electrónica que favorece los procesos de recombinación entre las especies del plasma y las partículas del gas, provoca un descenso rápido de la temperatura del plasma. En esta primera fase únicamente puede vislumbrarse alguna línea ancha además del continuo de radiación, que impide en gran medida su estudio espectroscópico. Las líneas de emisión iónicas principalmente pero también

atómicas, comienzan a surgir del continuo espectral cuando han transcurrido unas decenas de nanosegundos.

- Valores de N_e comprendidos entre 10^{16} cm^{-3} y 10^{19} cm^{-3} . Estas condiciones se dan generalmente después de unos cientos de nanosegundos desde el inicio de la ablación y formación del plasma. En esta fase temporal de la evolución plasmática, se produce un decaimiento progresivo de la densidad electrónica principalmente causado por la expansión del plasma. Como consecuencia la temperatura del plasma también disminuye con el tiempo y las líneas de emisión comienzan a volverse más estrechas y numerosas [34]. De manera general podemos observar que en la mayor parte del tiempo de evolución del plasma las líneas iónicas son más intensas que las de los átomos, debido al alto grado de ionización que ocurre en los tiempos más tempranos. Sin embargo, al final de la evolución temporal del plasma, cuando el plasma está más frío, las intensidades de las líneas atómicas son las que prevalecen, mientras que se produce la desaparición de las líneas iónicas. Bajo estas condiciones el plasma se encuentra bajo equilibrio termodinámico local (LTE) y la población de las especies emisoras del plasma sigue la función de distribución de Boltzmann. Es en esta fase cuando se alcanza la intensidad máxima de las líneas espectrales coincidiendo con el momento de mayor población del plasma. El espectro obtenido en esta fase temporal es el que se utiliza generalmente para el análisis elemental con la técnica LIBS.

- En la última fase del plasma los valores de la densidad electrónica son aproximadamente $N_e < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Bajo estas condiciones de densidad electrónica no podemos considerar que el plasma se encuentre bajo LTE. En esta etapa última de la expansión del plasma es cuando la densidad de electrones y la temperatura han descendido fuertemente. La interacción entre las partículas que forman el plasma y las especies que componen el entorno gaseoso cobra un papel importante en esta fase. Las reacciones químicas que se producen entre plasma y entorno originan especies moleculares cuyas bandas de emisión son perfectamente detectables en el espectro.

Como se ha ido explicando durante esta sección, la emisión del continuo depende principalmente la temperatura y densidad de electrónica, propiedades del plasma cuyos valores son especialmente altos en los primeros momentos de su evolución es decir, en la fase de ignición [35]. Para la adquisición de espectros y obtener información analítica relevante es conveniente evitar la captura de la emisión del continuo. Para láseres de nanosegundos, la emisión atómica se produce unos cientos de nanosegundos después del pulso láser y la molecular comienza por lo general después de varios microsegundos, cuando las especies ha empezado a recombinarse (Fig. 2.3.).

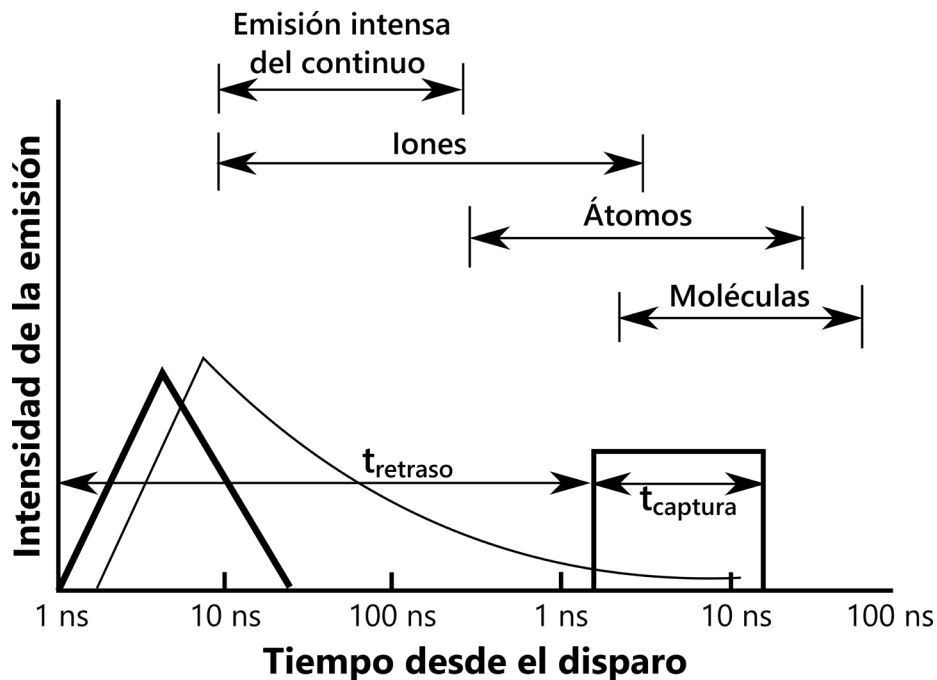


Figura 2.3. Evolución de emisiones para láser de nanosegundos.

Los espectros LIBS obtenidos con láseres de pulsos de duración de femtosegundos muestran una emisión de *background* relativamente baja. Además, se ha observado que existe un descenso de la intensidad de la línea atómica más rápido en comparación con la de los pulsos de nanosegundos [36].

En función del interés del experimento, y de las líneas o especies que se deseen estudiar, es de vital importancia ajustar el tiempo de retraso que tarda el espectrómetro en adquirir la señal, así como el tiempo de integración, es decir, el

tiempo de captura de la señal. El material, sus propiedades físico-químicas, el tipo de láser y sus parámetros como la longitud de onda, o la intensidad hacen que cada elección de ventanas temporal sea específica para experimento y en ocasiones sea necesario llegar a una situación de compromiso entre la sensibilidad de espectrómetro para cada línea y su relación señal/ruido.

2.3. Instrumentación LIBS y principales parámetros.

Un sistema experimental de análisis mediante LIBS es relativamente sencillo y no es necesario que contenga muchos componentes. Los principales elementos necesarios para el desarrollo de esta técnica se nombrarán a continuación y se detallarán más adelante a lo largo de esta sección. Lo primero que se necesita en un sistema experimental LIBS es un láser que genere pulsos de suficiente energía como para poder provocar la formación de un plasma. Para dirigir ese pulso láser al objetivo a analizar, se necesita un sistema óptico compuesto por lentes y espejos que enfoquen el láser sobre la muestra. Una vez formado el plasma sobre la superficie de la muestra se necesita también algún sistema de recogida de la luz que puede componerse de fibras ópticas y lentes que dirijan la emisión al espectrómetro. Un espectrómetro será imprescindible para el montaje LIBS ya que es el responsable de captar la luz y descomponerla en longitudes de onda. Esa luz deberá ser captada por un detector que permitirá medir y detectar la intensidad de cada longitud de onda. Por último, se necesita un ordenador y un software que permita analizar el espectro obtenido y procesarlo para su análisis. A continuación, se detallarán las funciones y características de los componentes principales de un sistema experimental LIBS.

2.3.1. Láseres

El componente principal del sistema experimental LIBS es el láser. La palabra laser viene de sus siglas en inglés "*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*"

(amplificación de luz por emisión estimulada de radiación). De manera muy sencilla, el láser está compuesto por una cavidad óptica resonante con dos espejos entre los cuales circula la luz; por un medio activo que permite la amplificación óptica y que puede ser tanto gaseoso, líquido o sólido, y por un sistema de bombeo que aporta la energía para amplificar la radiación y producir la excitación del medio activo. El tipo de láseres usados típicamente en la técnica LIBS son láseres de estado sólido, y más especialmente, el láser pulsado conmutado en Q (*Q-Switched*) de Nd:YAG ("*Neodymium-doped yttrium aluminium garnet*"). Este tipo de láser usa como medio activo un cristal de granate de Ytrio ($Y_3Al_5O_{12}$) dopado con iones de neodimio Nd^{+3} . Tienen pulsos de duración de entre 5 y 20 nanosegundos y una de las principales razones de su uso tan habitual es que son una fuente fiable, compacta y fácil para la producción de pulsos de alta energía necesarios para esta técnica [37], [38]. Estos láseres de Nd:YAG emiten a una longitud de onda fundamental de 1064 nm, pero pueden fácilmente emitir en longitudes de onda más corta (532, 355 y 266 nm) mediante generación de armónicos [37]. A pesar de ser el láser de Nd:YAG el más usado, existen otros tipos de láser que también se usan para análisis con la técnica LIBS. Entre ellos destacan el láser pulsado de CO_2 con una longitud de onda de 10,6 μm , es decir, el lejano IR, o los láseres de tipo excímero que emiten en el UV, con longitudes de onda típicamente de 193, 248 y 308 nm. En cualquiera de los tipos recientemente nombrados se usan como medio activo un gas (CO_2 , ArF, KrF y XeCl respectivamente).

2.3.1.1. Parámetros del láser: energía y longitud de onda

Además de la duración del pulso, los parámetros del láser que influyen principalmente en la formación del plasma y por tanto en el desempeño de la técnica LIBS son la longitud de onda del láser y la energía del pulso.

En cuanto a la longitud de onda del láser, desde un punto de vista de la interacción láser-material, las longitudes de onda más cortas proporcionan una mayor energía del fotón para la ruptura de enlaces y la ionización [6]. Cuando la energía de fotón

es mayor que la energía de enlace, se favorece la foto-ionización y los procesos no térmicos de ablación. También ocurre que para láseres UV la penetración óptica del haz es menor, por lo que se concentra mayor energía por unidad de volumen, provocando mayor tasa de ablación y menor fraccionamiento elemental cuanto menor sea la longitud de onda del láser [39]. La longitud de onda también influye en la ignición del plasma y sus propiedades. Con láseres de nanosegundos el inicio de la formación del plasma viene dado por dos mecanismos principales, uno es la absorción Bremsstrahlung inversa en la que los electrones adquieren energía del láser y de las colisiones entre átomos e iones de la muestra; y el otro es la foto-ionización de las especies excitadas y a una intensidad de láser suficientemente alta, la ionización multifotónica de los átomos excitados o en estado fundamental [6]. Cabalín y Laserna [40] estudiaron el efecto de la longitud de onda en el umbral de formación del plasma en muestras metálicas mediante la comparación de láseres de tres longitudes de onda (1064 nm, 532 nm y 266 nm). Encontraron que el umbral de fluencia para la formación de plasma fue mayor para 266 nm comparado con 532 y 1064 nm, lo que concordaba con la idea de que el efecto Bremsstrahlung inverso está favorecido por longitudes de onda largas ya que es proporcional a λ^3 [6]. Por otro lado, en longitudes de onda cortas (266 nm, 213nm y 157 nm) el mecanismo de foto-ionización y de ionización multifotónica cobran importancia debido a que la energía del fotón es mayor en estos láser UV [6]. Esto se apoya en el estudio de Russo et al. [41], en el que se observó que a menor longitud de onda, se necesita menor fluencia para iniciar el proceso de ablación. Además, encontraron que los láseres con longitudes de onda más cortas favorecen una tasa de ablación más controlada y reproducible.

Por otra parte, la energía del láser es otro factor que influye en el proceso de análisis LIBS. Parámetros como la fluencia del láser (energía por unidad de área) y la irradiancia (energía por unidad de área y de tiempo) influyen en la relación láser-materia. Aún con todo, el efecto de la energía del láser es difícil de cuantificar por sí solo, ya que la irradiancia además de la energía depende de la duración del pulso y también del tamaño del foco. Sin embargo, cuando estas dos características son

iguales, generalmente la cantidad de materia ablacionada aumentan con la energía del láser [6]. Así, Eland et al. investigaron el efecto de la energía del láser en la intensidad de la emisión para un láser de femtosegundos, observando un incremento de intensidad al incrementar la energía del láser, resultado que parece estar relacionado con una mayor cantidad de material ablacionado [42]. La intensidad de la emisión y la energía del láser suelen estar linealmente relacionadas hasta que la señal de emisión alcanza la saturación al aumentar la energía del láser, hecho atribuido a la autoabsorción de la emisión por el plasma en la muestra o a la falta de acoplamiento del láser debido al efecto de apantallamiento del plasma [43]. La irradiancia necesaria para producir plasma y así llevar a cabo un análisis LIBS es dependiente del material, sin embargo, los umbrales típicos de irradiancia para muestras gaseosas están en torno a 10^{11} W/cm² mientras que para líquidos y sólidos tiene un valor típico de 10^{10} W/cm². Sin embargo, estos valores dependen de las condiciones de operación y de la naturaleza de la muestra [32].

2.3.1.2. Secuencias de pulsos: LIBS de doble pulso

A pesar de las múltiples ventajas que ofrece LIBS, la sensibilidad y precisión de la técnica no llegan a ser tan buenas como en otras técnicas de espectroscopía atómica, además de tener señales de fondo relativamente altas [44]. Con el objetivo de mejorar la sensibilidad de la técnica diversos estudios han llevado a la investigación del uso de LIBS con pulso múltiple [45]. La técnica conocida como LIBS de doble pulso (DP-LIBS) utiliza un par de pulsos láser consecutivos. Los primeros en utilizar esta técnica fueron Cremers et al. quienes usaron doble pulso para la detección de elementos disueltos en agua, usando el primer pulso para crear una burbuja y el segundo para provocar el plasma. Consiguieron un aumento en 15 veces el límite de detección del boro [46]. En cuanto a las disposiciones geométricas de los haces láser, estos pueden ser co-lineales u ortogonales (Fig. 2.4).

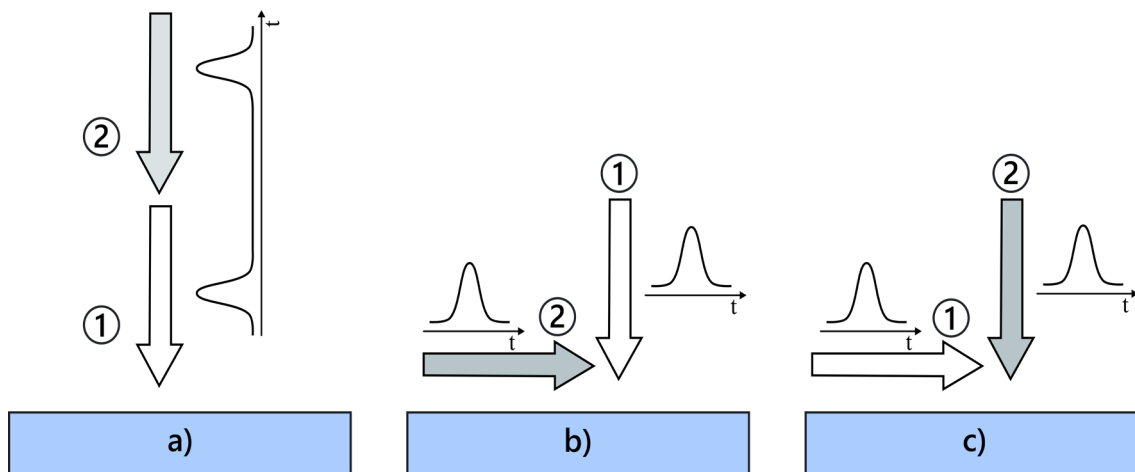


Figura 2.4. Configuraciones espaciales típicas para medida con DP-LIBS.

En el caso de los pulsos co-lineales, el primer pulso se emite para provocar la ablación del material mientras que el segundo pulso se encarga de excitar aún más el plasma resultante [47]. Por otro lado, en el caso de la disposición espacial ortogonal, además de esta opción, existe la posibilidad de utilizar el primer pulso para formar un plasma en el aire a pocos milímetros por encima de la muestra varios microsegundos antes de la ablación [48].

Respecto a la configuración instrumental existen principalmente dos opciones. Para la emisión de pulsos co-lineales ambos dos pulsos son típicamente emitidos por el mismo láser, sin embargo, si los pulsos adquieren una configuración ortogonal, los pulsos suelen venir de dos láseres diferentes. Esta última opción la que ofrece mayor cantidad de posibilidades de uso. El uso de dos láseres independientes puede ajustarse para que los pulsos ocurran simultáneamente o que haya un intervalo temporal entre ellos. También ofrece la posibilidad de que ambos pulsos sean configurados con dos energías de pulso diferentes e incluso diferentes longitudes de onda. Este es el caso de St-Onge et al. que obtuvieron mejoras de 35 y 100 veces en la intensidad de líneas de Si y Al respectivamente, al utilizar una combinación de pulsos de nanosegundos a longitudes de 266 nm y de 1064 nm, respecto al uso de solamente el láser IR, usando en ambos casos la misma energía de pulso total [49]. Respecto a la combinación de láser femtosegundo y nanosegundo, Scaffidi et al. [50] estudiaron todas las combinaciones posibles de dos pulsos ortogonales de

femtosegundo y nanosegundo, encontrando el mayor aumento de la emisión en cobre utilizando un pulso de ablación de fs seguido de un pulso de recalentamiento de ns, obteniendo una mejor de 30 veces respecto a la emisión de un solo pulso de femtosegundos. A pesar de que la mayor intensificación del espectro de emisión se ha demostrado con una configuración de pre-ablación ortogonal, la configuración más usada en estudios de LIBS de doble pulso es el doble pulso co-lineal, ya que desde el punto de vista práctico es la configuración más sencilla y eficaz de la técnica de doble pulso, ya que proporciona un fácil acceso a la superficie del objetivo y si se usa el mismo láser, no es necesario el alineamiento de los dos haces [51].

El LIBS de doble pulso ha demostrado mejorar la relación señal/ruido para muestras sólidas [52] y líquidas [53]. Si se utilizan dos pulsos de duración de nanosegundos se produce una mejora en la intensidad de la señal que, dependiendo de la configuración y la muestra a analizar, puede ser de moderada a grande [54]. El hecho de que el ruido pueda reducirse también con esta técnica, combinado con el incremento en la intensidad de la señal, hacen que la relación señal/ruido y señal/background mejoren significativamente. Además se ha visto que el doble pulso es capaz de reducir significativamente el límite de detección en algunas aleaciones metálicas [55].

En cuanto a las implicaciones del uso del doble pulso en el plasma, se pueden concretar en varios efectos. El volumen de la pluma de plasma es mayor en este caso si se compara con el obtenido con un solo pulso, además la zona espacial que tiene mayor temperatura también tiene un mayor tamaño al aplicar el doble pulso. Mediante el uso del doble pulso, debido a un menor efecto de apantallamiento del láser ("*plasma shielding*") se crea un cráter de mayor volumen como consecuencia de una mayor cantidad de masa ablacionada, lo que provoca una mayor intensidad de las líneas espectrales. Este efecto intensificador hace que mejoren los límites de detección de los elementos y, por tanto, hace más fácil el análisis de elementos traza presentes en la muestra. En algunas configuraciones de doble pulso se obtiene una mayor proporción de líneas de emisión iónicas, el comportamiento de la intensidad de estas líneas varía según la separación entre ambos pulsos y de las ventanas

temporales de captura y observación [7]. Por último, el uso del doble pulso produce una clara prolongación de la duración del plasma. Piñon y Anglos [56] compararon la temperatura del plasma obtenida y la duración de la vida del plasma, usando la configuración de un solo pulso y de doble pulso, concluyendo que esta última produce un plasma más caliente y de mayor duración.

2.3.2. Espectrómetros

El proceso de transferencia de la radiación emitida por el plasma hacia el detector es un paso fundamental en la técnica LIBS, proceso que se lleva a cabo mediante el espectrómetro [57]. Este dispositivo recibe la luz que emite el plasma y la descompone en diferentes longitudes de onda. Los espectrómetros de Echelle y los espectrómetros Czerny-Turner son los más extendidos. A pesar de su extendido uso existen más variedades, como los Paschen-Runge [58] o como los compactos, que se han popularizado debido a la necesidad cada vez mayor de equipos portátiles para poder ser usados en diferentes situaciones, que sean robustos, que mantengan sus características y de tamaño reducido [59], [60].

Los espectrómetros de tipo Czerny-Turner, son los más utilizados en LIBS. La radiación que emite el plasma generado por el láser es proyectada sobre la rendija de entrada. La luz atraviesa la rendija y alcanza un espejo donde es colimada y dirigida hacia una red de difracción [10]. La red de difracción separa la luz del plasma en diferentes ángulos en función de la longitud de onda. Esta luz incide en un segundo espejo que proyecta la radiación en forma de espectro en una rendija de salida que la conduce hacia el detector. Este recoge la luz conservando la distribución de la luz a lo largo del plano focal [38]. Los espectrómetros Czerny-Turner suelen estar equipados con varias redes de difracción que permiten adaptarse el rango espectral y la sensibilidad en función del objetivo [61]. Esta característica de este tipo de espectrómetro supone una desventaja ya que están intrínsecamente limitados en cuanto a resolución o ventana espectral [47]. En el caso de usar redes de difracción con un gran número de líneas se obtendrá una alta resolución, a cambio de disminuir

el rango espectral. Por otro lado, el uso de redes de difracción con pocas líneas permiten rangos espectrales [11]. En la Fig. 2.5. representa el esquema de un espectrómetro de tipo Czerny-Turner.

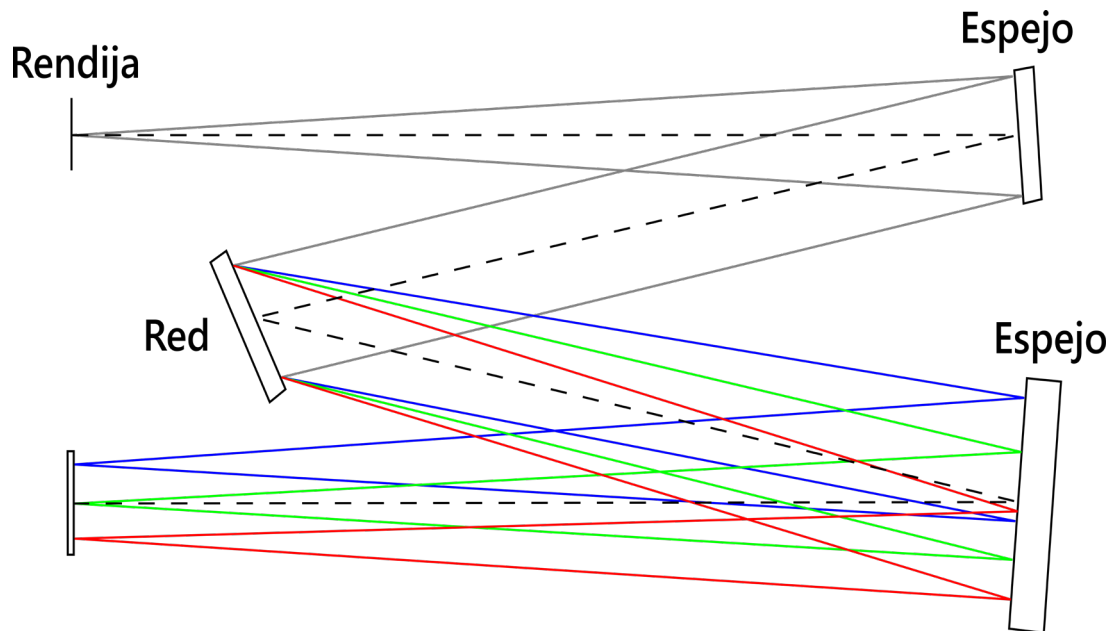


Figura 2.5. Esquema de espectrómetro de tipo Czerny-Turner

Los espectrómetros de tipo Echelle han ido ganando popularidad a lo largo de los últimos años [62]. Estos espectrómetros son conocidos por abarcar un intervalo de longitudes de onda muy amplio, de varios cientos de nanómetros, además de tener una excelente resolución espectral. Esta característica es especialmente recomendada para detección de múltiples elementos a la vez [61]. El inconveniente de estos dispositivos es que sufren de alteraciones de la calibración siendo muy sensibles a los cambios de temperatura, los cuales no sólo alteran la calibración del eje espectral, sino que también alteran la función de respuesta del aparato [62]. Este tipo de espectrómetros consta de una red de difracción colocada en un ángulo alto que produce una amplia dispersión en un rango de longitudes de onda en cada orden. Debido al solapamiento de órdenes, normalmente se requiere algún tipo de filtrado para separarlos, siendo habitual el uso de un prisma (Fig. 2.6). Los órdenes se apilan verticalmente en el plano focal. Por esta razón, los dispositivos Echelle necesitan un detector de tipo bidimensional [63].

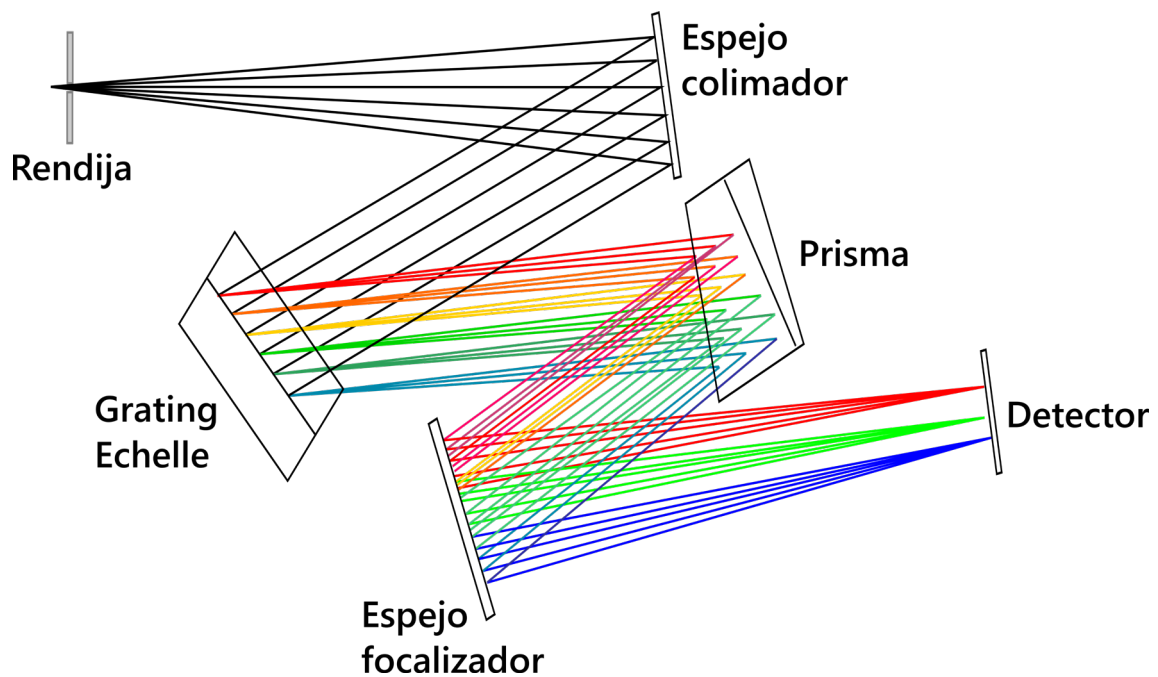


Figura 2.6. Esquema simplificado de un espectrómetro Echelle.

A pesar de ser la mejor opción para el análisis de alta resolución y gran ventana espectral, los espectrómetros Echelle tienen varias desventajas, como su coste, la falta de robustez y el bajo rendimiento general de la luz [64]. Una posible solución a este problema es la combinación de varios espectrómetros Czerny-Turner, la cual puede proporcionar la ventana espectral tan amplia como se desee a base de combinar los canales que se necesiten, pero manteniendo la resolución de cada espectrómetro por separado. Para capturar y poder analizar la luz del plasma simultáneamente en cada uno de los canales, se suele utilizar un haz de fibras, en el que en un extremo de la fibra óptica tiene un número de fibras igual al número de espectrómetros individuales que haya. Cada una de las fibras conduce la luz a su propio extremo de fibra óptica (Fig. 2.7.), alimentando a un espectrómetro de múltiples unidades [64]. Este tipo de espectrómetros se llaman también espectrómetros multicanal.



Figura 2.7. Foto del espectrómetro multicanal usado en esta Tesis.

2.3.3. Detectores de la radiación

Una vez que la emisión del plasma ha sido separada por el espectrómetro, el detector se encarga de medir la intensidad de cada longitud de onda. Los detectores de acoplan a la salida del espectrómetro, excepto en el caso de los espectrómetros compactos que ya llevan el detector en su interior. A lo largo de la historia se han utilizado diferentes tipos de detectores. En sus inicios, se utilizaba una placa fotográfica, pero poco a poco este tipo de detectores fueron sustituyéndose por detectores de emisión con resolución espectral, como los tubos fotomultiplicadores (PMT), matriz de fotodiodos (PDA) o dispositivos de carga acoplada (CCD), que proporcionan mediciones rápidas y precisas[47]. En los análisis LIBS los detectores que se usan principalmente son los CCD y los CCD intensificados (ICCD).

Los detectores CCD son dispositivos que integran temporalmente la luz, es decir, recogen la luz incidente durante un periodo de tiempo, del orden de microsegundos. Los fotones inciden sobre el material semiconductor que lo compone y son transformados en electrones que se acumulan y, posteriormente, se lee la carga recogida en el dispositivo. Estos dispositivos son dispositivos de matriz en los que las

señales almacenadas en cada píxel se leen secuencialmente, al ser necesario leer toda la matriz, la velocidad con la que se puede leer se ve limitada así como el tiempo para prepararla para la siguiente medición [37].

El desarrollo de detectores ópticos sensibles, como el CCD intensificado (ICCD), ha mejorado enormemente la capacidad de la LIBS para determinar elementos en muy pequeñas concentraciones o elementos traza [65]. Un ICCD es un CCD con un intensificador acoplado. La luz llega al fotocátodo que se encarga de transformar los fotones incidentes en electrones, estos son multiplicados y chocan con el revestimiento de fósforo para producir de nuevo fotones que son dirigidos y detectados por el CCD. El intensificador está controlado y el tiempo entre el pulso del láser y la apertura de la placa intensificadora puede ajustarse con una precisión superior a 5 ns [11]. Por esto, los detectores ICCD se utilizan generalmente para controlar de manera precisa el tiempo de exposición del detector, control necesario para el análisis LIBS. Las desventajas de estos equipos se centran en su relativa complejidad, su fragilidad y su elevado coste [66]. Los CCD proporcionan un menor ruido de fondo o background, sin embargo, los ICCD tienen un mejor rendimiento aumentando la relación señal/ruido ampliamente y mejorando la resolución temporal respecto a los CCD [67], [68].

2.3.4. Óptica y fibras

La conducción de la luz en la técnica LIBS puede tener lugar en dos momentos concretos del proceso analítico. En primer lugar, el haz del láser debe ser dirigido hacia la muestra para que se produzca el plasma en la superficie del material. Para este fin, lo más común es el uso de espejos y/o lentes que conduzcan el haz y lo enfoquen sobre la muestra. En general los haces láseres tienen un diámetro demasiado grande para conseguir un nivel de irradiancia suficiente como para producir plasma. Por esta razón, se utilizan lentes que, al reducir el foco y el tamaño

del spot, incrementan la irradiancia y permiten obtener medidas con mayor precisión y resolución espacial.

Normalmente, se utilizan lentes esféricas para enfocar el haz láser que, en el caso de un láser Nd:YAG, suele ser radialmente simétrico. El resultado es un punto circular enfocado en la muestra que da lugar al plasma, que también es radialmente simétrico con respecto al eje óptico del haz láser incidente [38]. Las distancias focales típicas para las mediciones in situ oscilan entre 50 y 150 mm con diámetros de lente de 25 o 50 mm. El diámetro del haz láser de la mayoría de los láseres de estado sólidos están en el orden de 6-8 mm, adecuado para las lentes más pequeñas [38]. La optimización del punto de enfoque del láser sobre la muestra es muy importante y ha sido ampliamente estudiado [69]–[71]. Uno de los fenómenos que pueden ocurrir es que la alta intensidad del láser puede llegar a provocar plasma en el aire antes del punto focal de la lente [43]. Para evitarlo y producir una ablación estable, a la vez que se maximiza el área de interacción, es recomendable que la distancia entre la lente de enfoque y el objetivo sea un poco menor que la distancia focal de la lente, ya que se reduce el efecto de apantallamiento del láser [70]. En cualquier caso las lentes deben ser de un material que tenga la máxima transmisión a la longitud de onda del láser y que tengan recubrimiento anti reflectante para evitar los reflejos que puedan dirigirse hacia el láser o a los alrededores (que normalmente son del 4% pero pudiendo llegar hasta el 8%) [38]. Sustituyendo las lentes de enfoque por un objetivo de microscopio se pueden realizar análisis de micro-LIBS donde los cráteres generados llegan a tener pocas micras de diámetro y obtener una alta resolución espacial que permite obtener mapas elementales en 2D [72].

Para la captura y conducción de la luz hacia el espectrómetro se pueden usar lentes sencillas que dirijan la luz del plasma y la enfoquen en él o en una fibra óptica que transporte la luz al espectrómetro. La captura en muchas ocasiones se hace de forma axial, es decir, perpendicular a la superficie de la muestra (Fig. 2.8.a). Otras muchas veces se captura la luz en la dirección perpendicular al eje del láser (Fig. 2.8.b). Una configuración clásica de captura de luz es el uso de dos lentes. La primera se encarga de colimar la luz del plasma para que la luz se focalice mejor en la segunda lente que

luego dirigirá la luz a una fibra óptica (Fig. 2.8.c). Esta configuración puede adaptarse a las características de las instalaciones o del entorno añadiendo o quitando lentes al montaje [32].

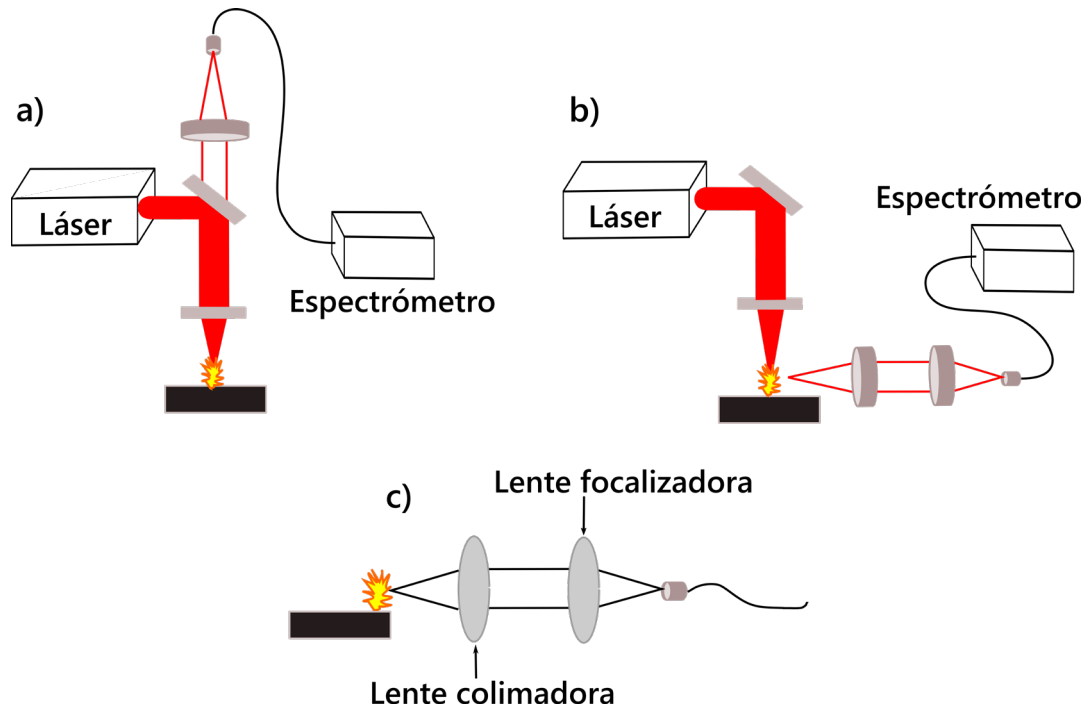


Figura 2.8. a) captura axial de la luz, b) captura perpendicular, c) configuración de lentes clásica.

La captura de la luz a través de una fibra óptica puede realizarse después de capturar la luz con una lente o un conjunto de ellas o enfocado la fibra directamente hacia la pluma de plasma. Una de las técnicas utilizadas para la captura del plasma es la colocación de una fibra óptica cerca de la pluma, a pocos milímetros de distancia para evitar que se dañe por el exceso de calor y para alcanzar un ángulo de captura que permita recoger la luz de un volumen grande de plasma [43]. Las fibras ópticas más usadas para la captura del plasma son de sílice fundida y los diámetros pueden estar entre $50\ \mu\text{m}$ a 1mm [38]. También es posible usar un haz o *bundle* de fibras que recogen a luz y se bifurcan en diferentes fibras. Este tipo de fibras es útil para el uso de espectrómetros multicanal, en el que cada una de las bifurcaciones de la fibra llevan la luz a los diferentes canales. También es usado para adquirir simultáneamente la emisión desde distintos puntos del plasma [14]. A pesar de que el uso más común de las fibras ópticas es la de capturar la emisión del plasma,

también se utilizan para conducir el pulso del láser [73], incluso se ha estudiado el uso de la misma fibra para conducir el pulso láser y para capturar la emisión del plasma [74].

2.4. Análisis elemental mediante LIBS

Uno de los principales objetivos de la técnica LIBS es el de llevar a cabo un análisis químico, a nivel elemental. A través de las líneas de emisión características de cada tipo de átomo y mediante la aplicación de algoritmos y técnicas de calibración, se obtiene la información necesaria para que se pueden realizar análisis tanto de tipo cualitativo como cuantitativo. Los análisis de tipo cualitativo nos permiten saber si un material contiene determinados elementos o, en función de su espectro y de los elementos que lo forman, poder hacer una clasificación del tipo de material. Los análisis cuantitativos permiten obtener las concentraciones de un elemento en el material objetivo de análisis.

2.4.1. Análisis cualitativo: algoritmos de clasificación

La capacidad de detectar la presencia o no de un elemento químico a través de la observación de las líneas de emisión características, hacen de LIBS una técnica adecuada para el análisis cualitativo. Este tipo de análisis cualitativo también es llamado cribado o *screening* y son sistemas de análisis rápidos. Este análisis consta de la monitorización de la intensidad de las línea de emisión de una determinada especie química, observando si superan o no un umbral de intensidad prefijado [75]. Sin embargo, el hecho de no observar ningún pico de emisión en las líneas características del analito, no significa que se pueda descartar la presencia del mismo en la muestra, ya que puede estar presente, pero en un nivel de concentración no detectable con LIBS.

Por otro lado, los métodos quimiométricos son una herramienta muy extendida en el análisis mediante LIBS. Estos algoritmos son métodos de análisis multivariante que se usan para distinguir o clasificar entre diferentes clases de muestras, o para estimar la concentración de un analito. Normalmente se parte de espectros brutos obtenidos con LIBS que son procesados para, posteriormente, ser clasificados por los diferentes algoritmos. La variedad de algoritmos aplicados a LIBS es muy extensa. Algunos de ellos necesitan de un gran número de datos, en este caso de espectros, para llevar a cabo un entrenamiento y obtener un modelo que permita hacer una clasificación precisa. Las máquinas de soporte vectorial (SVM) [76], el método de vecinos más próximos (KNN) [77] y las cada vez más usadas redes neuronales (ANN) [78] pertenecen a este tipo de algoritmos.

Uno de los problemas que tienen los datos que se obtienen con LIBS es que los espectros tienen una gran cantidad de variables (longitudes de onda) lo que hace que se maneje mucha información redundante [32]. Para ello se utilizan algoritmos que reducen la cantidad de variables a manejar para considerar solo las que proporcionan información más relevante. Algoritmos como el análisis discriminante lineal (LDA)[79] o K-medias (K-means) [80] permiten reducir la dimensión de variables. Sin embargo, uno de los algoritmos de clasificación más usados para análisis LIBS es el análisis de componentes principales (PCA) [81]. El PCA reduce la dimensión del conjunto de datos a través de la descripción de nuevas variables que son ordenadas por su varianza y contienen la principal información del espectro. Este algoritmo permite agrupar y encontrar similitudes y diferencias entre el conjunto de muestras de manera gráfica [82].

La experiencia de la mano humana en el uso de la tecnología LIBS y la obtención de datos de calidad junto a los métodos quimiométricos suponen los tres pilares del desarrollo de LIBS de alto nivel y por ello están en constante evolución [78].

2.4.2. Análisis cuantitativo

Uno de los principales objetivos de LIBS es el análisis cuantitativo, es decir, la determinación de la cantidad relativa de un elemento en una muestra. Los análisis cuantitativos con LIBS han sido ampliamente reportados en numerosos estudios, si bien la técnica LIBS presenta diferentes inconvenientes que dificultan la realización de un análisis cuantitativo. Algunos de estos inconvenientes son consecuencia de sus ventajas. LIBS permite realizar muestras localizadas ablacionando una pequeña porción de masa de la muestra, por ello, la precisión de la medida depende de la homogeneidad de la muestra [54]. Igualmente, el hecho de no necesitar preparación de la muestra hace que ésta pueda contener contaminantes en su superficie que puedan alterar la medida. La cuantificación con LIBS se basa en la intensidad de la emisión del plasma, y esta a su vez no depende solamente de la concentración del analito en la muestra, sino que también es dependiente de las propiedades del propio plasma que a su vez dependen de las características del láser, las propiedades físicas y químicas de la muestra así como las condiciones que lo rodean [54]. Por ello, la reproducibilidad y robustez del método depende entre otras cosas del montaje experimental y del tipo de muestra. Es por esto que en los últimos tiempos se ha hecho un esfuerzo para mejorar la precisión y la robustez del análisis cuantitativo con LIBS [83]. Un fenómeno muy típico que afecta a la precisión de los análisis cuantitativos con LIBS son los efectos matriz. Estos efectos pueden ser físicos que están relacionado con las propiedades físicas de la muestra, como la dureza, la densidad o el tamaño de grano que afectan a los parámetros de ablación afectando a la cantidad de masa vaporizada y por ende a la emisión que ese plasma provoca. Los efectos de matriz químicos ocurren cuando la presencia de un elemento produce alteración en la emisión de otro [32].

Uno de los métodos de cuantificación más usados en la mayoría de las técnicas analíticas son las curvas de calibración. La curva de calibración relaciona la intensidad de una línea de emisión de un elemento con la composición de ese elemento. Este método usa un conjunto de muestras estándar de concentración conocidas para

trazar la curva. A partir de esa curva se puede predecir la concentración que tendrá determinado elemento en una muestra desconocida a partir de la medición con LIBS de la intensidad de la línea. Para evitar los efectos matriz, la curva de calibración ha de hacerse con un material que tenga la matriz lo más parecida posible a la de la muestra que se va a analizar.

2.4.2.1. Calibration-Free LIBS

El método Calibration-Free LIBS (CF-LIBS) permite la cuantificación de la concentración de un elemento sin necesidad de usar métodos de calibración y evitando los efectos matriz. Este método propuesto por primera vez por Ciucci et al. [84] evita la necesidad de realizar curvas de calibración que, en ocasiones, pueden ser complejas debido a la dificultad de encontrar patrones que se ajusten a la muestra a analizar. Esto reduce la complejidad y el tiempo de análisis ya que se evitan las medidas de los patrones que forman la curva de calibración. Este método se basa en el cálculo de los dos principales parámetros del plasma que son la temperatura y la densidad electrónica. Para usar CF-LIBS es necesario asumir que se ha producido una ablación estequiométrica, que el plasma está en equilibrio local termodinámico (LTE) y que el plasma es ópticamente fino.

Es fundamental que los cálculos de la temperatura y de la densidad electrónica del plasma sean lo más exactos posibles para poder obtener una concentración ajustada a la realidad, lo que a su vez exige asumir y verificar que el plasma está en LTE. Cuando esto ocurre la temperatura la intensidad integrada de la línea de emisión correspondiente a los niveles de transición E_k y E_i de una especie atómica s se describe en la ecuación 1:

$$I^{ki} = FC_s A_{ki} \frac{g_k e^{-(E_k/k_B T)}}{U_s(T)} \quad (1)$$

Donde I^{ki} representa la intensidad de la línea integrada que se mide; F es un factor experimental; C_s es la concentración de la especie atómica emisora s ; A_{ki} es la probabilidad de transición para la línea medida; g_k es la degeneración del nivel energético superior (k); K_B es la constante de Boltzmann; T es la temperatura del plasma, y $U_s(T)$ es la función de partición para la especie emisora a la temperatura del plasma.

Aplicando el logaritmo a la ecuación (1), obtenemos

$$\ln \frac{I^{ki}}{g_k A_{ki}} = -\frac{E_k}{k_B T} + \ln \frac{C_s F}{U_s(T)} \quad (2)$$

La ecuación (2) puede escribirse como una ecuación lineal de la siguiente forma:

$$y = mx + q_s$$

donde $y = \ln \frac{I^{ki}}{g_k A_{ki}}$, $x = E_k$, $m = -\frac{1}{k_B T}$, $q_s = \ln \frac{C_s F}{U_s(T)}$ (3)

Utilizando las definiciones anteriores y los parámetros de cada línea obtenidos de una base de datos como la del *National Institute of Standard and Technology* (NIST) de Estados Unidos [85], se puede construir el gráfico de Boltzmann (Fig. 2.9). Cada línea medida se representa como un punto en el plano 2D de Boltzmann, que es el espacio identificado por las coordenadas x e y de la ecuación (2). Cada especie atómica puede representarse como una línea paralela. Cuanto mayor sea el número de líneas espectrales que se representen, más precisos serán los resultados obtenidos [86].

La pendiente (m) de las líneas obtenidas del gráfico de Boltzmann es inversamente proporcional a la temperatura del plasma T , mientras que la ordenada en el origen (q_s) está relacionada logarítmicamente con la concentración C_s de la especie s . A

partir del valor de la ordenada en el origen, la concentración de la especie correspondiente puede calcularse como sigue a continuación:

$$C_s = \frac{1}{F} U_s(T) e^{q_s} \quad (4)$$

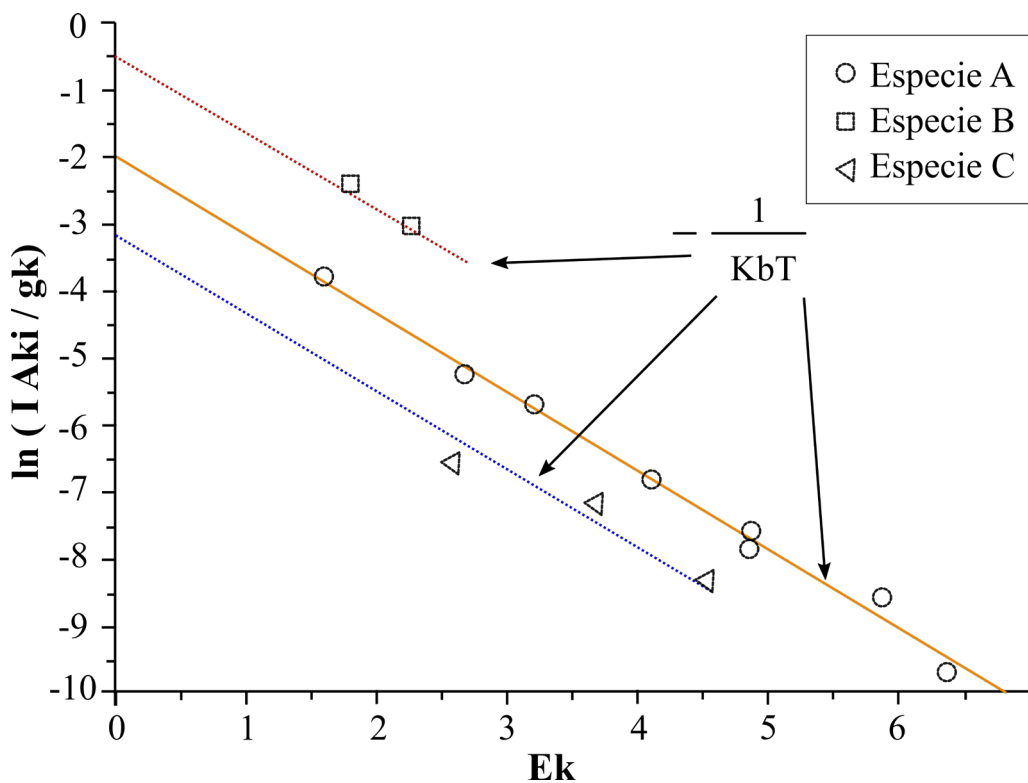


Figura 2.9. Representación de un gráfico de Boltzmann para tres especies distintas (A,B y C) [87]

El factor experimental F se puede obtener normalizando la suma de la concentración de todas las especies a uno:

$$\sum_s C_s = 1 \quad (5)$$

El ajuste lineal de cada uno de los elementos debe tener pendientes muy similares, lo que significa que todos los elementos tienen la misma temperatura, y el plasma está en LTE. Los resultados serán más ajustados a la realidad cuanto mayor sea el número de líneas de emisión usado para el cálculo de la pendiente [86].

Para obtener el valor de la temperatura del plasma con mayor exactitud, se debe utilizar un gráfico de Saha-Boltzmann (combinación de la distribución de Boltzmann de excitación y la distribución de ionización de Saha). En este método, las líneas de

emisión de átomos e iones del mismo elemento se incluyen en la regresión lineal. La ecuación de ionización de Saha (ec. 6) muestra la relación entre las concentraciones de especies neutras e iónicas para el mismo elemento.

$$\frac{C_{S II F}}{C_{S I F}} = 2 \frac{U_{S II}(T)}{U_{S I}(T)} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{N_e h^3} e^{-(E_{ion}/k_B T)} \quad (6)$$

Donde N_e es la densidad electrónica; E_{ion} representa la energía de ionización y m_e es la masa del electrón. A partir de esta ecuación podemos obtener las representaciones de Saha-Boltzmann que se pueden definir como:

$$x = \begin{cases} E_k^I & \text{para especies neutras} \\ E_k^{II} + E_{ion} & \text{para especies iónicas} \end{cases} \quad (7)$$

$$y = \begin{cases} \ln \frac{I^{ki}}{g_k A_{ki}} & \text{para especies neutras} \\ \ln \frac{I^{ki}}{g_k A_{ki}} - \ln \left(\frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{N_e h^3} \right) & \text{para especies iónicas} \end{cases} \quad (8)$$

Se representan en el mismo gráfico las especies neutra e iónica para obtener una representación semejante a la que se obtiene por la ecuación de Boltzmann. En esta ocasión, sin embargo, el eje de abscisas y ordenadas es diferente para las especies iónicas y neutras. La ordenada en el origen para especies iónicas incluye un término que depende de la temperatura ($T^{3/2}$), por ello para obtener la temperatura del plasma es necesario iterar hasta alcanzar la estabilidad de la pendiente.

En cuanto a la densidad electrónica, debe tener un valor mínimo que garantice el requisito LTE, es decir, que las colisiones electrónicas son las que provocan la excitación de los átomos y no los procesos radiactivos. Éste es el llamado criterio de McWhirter [88], para el que existe una densidad electrónica mínima a partir de la cual

los procesos de colisiones electrónicas son diez veces superiores a los procesos radiativos, y la condición de valor mínimo se expresa como:

$$N_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3 \text{ cm}^{-3} \quad (9)$$

Donde T es la temperatura y ΔE la diferencia de energía entre los niveles de transición.

El valor de la densidad electrónica puede obtenerse de diferentes formas, como el desplazamiento Stark o el ensanchamiento Stark [38]. Este último es el principal método de cálculo de la densidad electrónica. Las especies emisoras del plasma se ven influidas por campos eléctricos provocados por electrones en rápido movimiento e iones de movimiento lento [16]. Las interacciones que se producen entre el átomo y el campo eléctrico se describen mediante el efecto Stark, que provoca el ensanchamiento y desplazamiento de la línea de emisión. El ensanchamiento Stark expresada como a anchura a mitad del máximo (FWHM) en nanómetros se expresa como:

$$\Delta\lambda_{FWHM}^{Stark} = 2w \frac{N_e}{N_{ref}} + 3.5A \frac{N_e}{N_{ref}} [1 - BN_D^{-1/3}] w \frac{N_e}{N_{ref}} \quad (10)$$

El primer término de la ecuación (10) expresa la contribución de las interacciones electrónicas al ensanchamiento mientras que el segundo término es el generado por las interacciones iónicas. Para las típicas condiciones de operación con LIBS la contribución del ensanchamiento iónico es despreciable [54], por lo que el ensanchamiento Stark de una línea se relaciona con la densidad electrónica, en cm^{-3} , mediante la siguiente expresión aproximada [89]:

$$\Delta\lambda_{FWHM}^{Stark} \approx 2w \frac{N_e}{N_{ref}} \quad (11)$$

Asumiendo que otras fuentes de ensanchamiento, como el efecto Doppler, son despreciables, se puede derivar el valor de la densidad electrónica a partir de esta ecuación, sabiendo que w es un parámetro de Stark independiente de la densidad electrónica y la densidad electrónica de referencia (N_{ref}) es 10^{16} cm^{-3} para átomos y 10^{17} cm^{-3} para iones.

La última condición que se asume para aplicar CF-LIBS es que el plasma tiene que ser ópticamente fino, es decir, que no sufra de auto-absorción. Para ello es recomendable evitar las líneas de emisión que involucren el estado fundamental, y las líneas de emisión con intensidad elevada [90].

2.5. Aplicaciones LIBS

LIBS es una técnica de análisis elemental que se aplica a numerosos campos debido a la rapidez del análisis, y la capacidad de detección de prácticamente todos los elementos químicos. La última parte de este capítulo está dedicada a hacer un repaso de algunas de las aplicaciones del análisis LIBS más importantes.

2.5.1. LIBS en biomedicina y alimentación

El uso de LIBS en el campo de la biomedicina es relativamente reciente y está usándose cada vez con más frecuencia en este ámbito. La técnica LIBS es capaz de analizar la composición elemental de tejidos biológicos. Se ha utilizado para analizar la composición de cálculos biliares y renales, así como para entender el método de formación de estos cálculos [91], [92]. También se ha aplicado LIBS en salud bucodental, en este caso se usó para la identificación y diferenciación a tiempo real, entre el tejido que compone una caries y las partes sanas del diente con una alta resolución espacial [93], [94]. El análisis de la composición de las uñas con LIBS permite distinguir a pacientes alcohólicos o bajo el uso de sustancias dopantes[95], así como identificar sujetos con enfermedad tiroidea [96]. LIBS también se ha

utilizado para la detección de microorganismos causantes de enfermedades [97]–[99]. En cuanto a la aplicación de esta técnica en la lucha contra el cáncer, LIBS se ha usado para discriminar entre muestras de sangre de ratones con cáncer de ovario [100], para observar las diferencias elementales entre tumores de mama y colorrectales [101] o para identificar con precisión el límite de infiltración de un tipo de cáncer cerebral [102]. En el futuro, la quimiometría aplicada a las medidas con LIBS, tendrá un papel clave en la detección de enfermedades [103].

En cuanto a los objetivos principales de la aplicación de LIBS en alimentación podemos destacar el análisis de contaminantes, la trazabilidad de productos o el análisis de adulteraciones. Entre los contaminantes, se analizaron los metales pesados presentes en pescado [104], o la presencia de contaminantes biológicos [105]. En cuanto a la adulteración, se ha investigado la adición de otros aceites de menor valor al aceite de oliva [106] o la adulteración de carnes [107].

2.5.2. LIBS en la industria y medioambiente

La aplicación de LIBS en la industria es una de las más numerosas y antiguas de todas las que se llevan a cabo. La adecuación de esta técnica para el análisis en industria es muy alta ya que las medidas pueden realizarse a distancia y así pueden monitorizarse procesos que podrían ser peligrosos por las condiciones de fabricación (alta temperatura, radiación, materiales peligrosos, etc.). Además, al ser una herramienta de análisis rápido, permite llevar a cabo tareas de control de calidad casi de modo instantáneo. LIBS es muy interesante en la medida de coladas de metales fundidos, ya que permite la monitorización del proceso en línea utilizando una lanza que se aproxima a la colada fundida [108], [109]. En metalurgia se ha aplicado para análisis de escorias [110], en la mejora de los límites de detección de elementos para control de procesos y corrección de aleaciones [111]

En cuanto a la detección de material peligrosos, gracias a su capacidad de realizar análisis a distancia, LIBS se ha utilizado para analizar acero contaminado en centrales nucleares [112], para detección y caracterización de partículas sólidas en el aire en

industria metalúrgica [113] y para detección de residuos explosivos [114]. A la hora de gestión y análisis de residuos industriales, LIBS puede ser útil para analizar elementos tóxicos en lodos [115], o para la clasificación automática de chatarra [116]. El análisis de residuos puede ayudar a que su reciclado o reutilización sea más eficiente y así reducir el impacto medioambiental del proceso industrial.

En la vigilancia y monitorización del medio ambiente y su contaminación el análisis LIBS es una técnica destacada debido a su rapidez y la simultánea detección de múltiples elementos. LIBS se ha aplicado a diversas situaciones de análisis ambiental, por ejemplo, en el análisis de plomo en el entorno de una mina histórica [117], la detección de metales pesados en suelos [118] o en la detección de metales pesados en plantas [119].

2.5.3. LIBS en arqueología y patrimonio cultural

La técnica LIBS ha supuesto una revolución en la forma de analizar materiales y objetos del patrimonio cultural y arqueológico. A pesar de que el carácter microdestructivo de LIBS impida en ocasiones el análisis de algunas piezas valiosas, el LIBS ofrece ventajas únicas que permiten elegir esta técnica como la adecuada. LIBS ofrece un método de medición in situ, además es una técnica rápida y sensible sin necesidad de preparación de la muestra, que permite obtener medidas con resolución espacial e incluso realizar un análisis en profundidad [120]. Los objetivos arqueológicos o culturales pueden ofrecer dificultades a la hora de analizarlos. Algunas de las muestras pueden ser difíciles de trasladar y su medida en laboratorios es imposible, pero gracias a los dispositivos portátiles de análisis LIBS estas medidas pueden llevarse a cabo en el lugar donde se encuentra el objeto en cuestión. Además, al ser un análisis sin contacto, el uso de LIBS impide que se ocasionen grandes daños a la muestra, más allá de unos cráteres del orden de micras que son prácticamente invisibles a los ojos [32]. LIBS en este campo se ha aplicado en materiales y objetos de toda clase, por ejemplo, en análisis de capas de pinturas [121], en pigmentos de esculturas de piedra [122], en murales y frescos [123], en aleaciones metálicas como

monedas antiguas o artefactos de metal [124] o en cerámicas [125]. LIBS permite obtener información cualitativa y cuantitativa de los distintos elementos en las aleaciones y los elementos traza presentes en los pigmentos, en las piedras y cerámicas para clasificar e identificar su origen, sus técnicas de fabricación e incluso su datación [126]. En cuanto a las muestras biológicas obtenidas en yacimientos arqueológicos su discriminación es más compleja, ya que los elementos que los forman son prácticamente los mismos y sus concentraciones varían muy ligeramente. Por ello para analizar este tipo de muestras se utilizan las relaciones de intensidades de líneas de emisión del plasma de diferentes elementos en lugar de la búsqueda de un elemento concreto, por ejemplo, C/N y Mg/Ca. Este tipo de muestras biológicas se analizan en busca de datos sobre el tipo de dieta de las poblaciones antiguas [127] o para analizar la posibilidad de utilizarlos como registros paleoclimáticos [128]. El futuro de la técnica LIBS pasa por desarrollar cada vez mejores equipos portátiles y más baratos que ayuden a obtener más capacidad de análisis in situ, con mayor precisión y rapidez. Además, un reto para el análisis de patrimonio cultural sería la construcción de equipos portátiles híbridos como las combinaciones LIBS-XRF o LIBS-Raman, para complementar las características positivas de la técnica y compensar sus puntos débiles.

2.5.4. LIBS en rocas, minerales y el espacio

El análisis de rocas y minerales con LIBS es común tanto para el análisis cualitativo de las muestras geológicas como para su análisis cuantitativo. Para comprender la complejidad de las rocas y minerales se puede aplicar LIBS a este tipo de muestras para crear un mapa químico y observar la distribución de los elementos en la matriz [129]. También es una buena herramienta para la identificación y discriminación de geomateriales mediante el criterio de "huella geoquímica" [130] y para el análisis de composición de meteoritos [131]. LIBS se aplica en minería para el análisis cuantitativo automatizado en tiempo real de minerales [132] o para la determinación en campo de concentraciones, como en el caso de la minería de oro [133].

Sin embargo, una de las aplicaciones más nuevas y sorprendentes de la técnica LIBS es la adición de un equipo de medición LIBS en el robot *Curiosity* en su expedición a Marte. En concreto se añadió un conjunto de instrumentos de detección remota llamado ChemCam a la estructura del rover *Curiosity*. En su andadura en 2012, la ChemCam proporcionó las composiciones químicas de las rocas y los suelos marcianos mediante LIBS a distancia [134]. Desde 2020 ha sido sustituida por la SuperCam a bordo del rover *Perseverance* que tratará de buscar signos de vida biológica además de seguir analizando y coleccionando rocas y suelos del planeta [135].

Bibliografía

- [1] J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B. W. Smith, and N. Omenetto, "Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: Special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, no. 9, pp. 1061–1083, 2004.
- [2] S. C. Wilschefski, M. R. Baxter, S. Wilschefski, and S. C. Au, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects," *Clin Biochem Rev*, vol. 40, no. 3, pp. 2019–115.
- [3] C. G. Novaes, M. A. Bezerra, E. G. P. da Silva, A. M. P. dos Santos, I. L. da S. Romão, and J. H. Santos Neto, "A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES)," *Microchem. J.*, vol. 128, pp. 331–346, Sep. 2016.
- [4] W. B. Lee, J. Wu, Y. I. Lee, and J. Sneddon, "Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: A review of material approaches," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 27–97, 2004.
- [5] K. Song, Y. I. Lee, and J. Sneddon, "Applications of laser-induced breakdown spectrometry," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 32, no. 3, pp. 183–235, 1997.
- [6] R. E. Russo, X. L. L. Mao, J. H. Yoo, and J. J. J. Gonzalez, "Laser ablation," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier B.V., 2020, pp. 41–70.
- [7] D. W. Hahn and N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields," *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, no. 4, pp. 347–419, 2012.
- [8] B. Kearton and Y. Mattley, "Laser-induced Breakdown Spectroscopy. Sparking new applications.," 2008.
- [9] J. M. Vadillo, J. M. Fernández Romero, C. Rodríguez, and J. J. Laserna, "Effect of Plasma Shielding on Laser Ablation Rate of Pure Metals at Reduced Pressure," *Surf. INTERFACE Anal. Surf. Interface Anal*, vol. 27, pp. 1009–1015, 1999.
- [10] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Second Edition*. 2013.
- [11] S. N. Thakur and J. P. Singh, "Fundamentals of LIBS and recent developments," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, 2020, pp. 3–22.
- [12] J. M. Anzano, M. A. Villoria, A. Ruíz-Medina, and R. J. Lasheras, "Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological

- materials: Effects of the matrix and simultaneous determination," *Anal. Chim. Acta*, vol. 575, no. 2, pp. 230–235, Aug. 2006.
- [13] T. Takahashi and B. Thornton, "Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in LIBS signals of solids," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 138, pp. 31–42, 2017.
- [14] R. Krasniker, V. Bulatov, and I. Schechter, "Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 609–618, Jun. 2001.
- [15] S. S. Harilal, B. E. Brumfield, N. L. Lahaye, K. C. Hartig, and M. C. Phillips, "Optical spectroscopy of laser-produced plasmas for standoff isotopic analysis," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 5, no. 2, p. 21301, 2018.
- [16] S. N. Thakur, "Atomic emission spectroscopy," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2020, pp. 23–40.
- [17] J. A. Bittencourt, *Fundamentals of Plasma Physics*, 3rd ed. New York: Springer-Verlag, 2004.
- [18] N. G. Semaltianos, "Nanoparticles by laser ablation," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 35, no. 2, pp. 105–124, 2010.
- [19] D. Stern, R. W. Schoenlein, C. A. Puliafito, E. T. Dobi, R. Birngruber, and J. G. Fujimoto, "Corneal Ablation by Nanosecond, Picosecond, and Femtosecond Lasers at 532 and 625 nm," *Arch. Ophthalmol.*, vol. 107, no. 4, pp. 587–592, Apr. 1989.
- [20] R. E. Russo, X. L. Mao, C. Liu, and J. Gonzalez, "Laser assisted plasma spectrochemistry: Laser ablation," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, no. 9, pp. 1084–1089, 2004.
- [21] R. E. Russo, X. L. Mao, and S. S. Mao, "The physics of laser ablation in microchemical analysis," *Anal. Chem.*, vol. 74, no. 3, pp. 70–77, 2002.
- [22] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, R. Gaudioso, S. Amoroso, and O. De Pascale, "Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 78, pp. 1–19, Dec. 2012.
- [23] R. E. Zeng, X., Mao, X., Greif, R., Russo, "Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 80, pp. 237–241, 2005.
- [24] R. E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, and S. S. Mao, "Laser ablation in analytical chemistry - A review," *Talanta*, vol. 57, no. 3, pp. 425–451, May 2002.

- [25] N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, and E. E. Campbell, "Fast electronic transport and coulomb explosion in materials irradiated with ultrashort laser pulses," *Springer Ser. Opt. Sci.*, vol. 129, pp. 17–36, 2006.
- [26] R. E. Russo, "Short-pulse LIBS: fundamentals and applications," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, V. P. and I. S. Andrzej W. Miziolek, Ed. 2018, pp. 477–489.
- [27] J. A. Aguilera, C. Aragón, and F. Peñalba, "Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 127–129, pp. 309–314, May 1998.
- [28] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels, and A. Vertes, "Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling?," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 58, no. 11, pp. 1867–1893, Nov. 2003.
- [29] X. L. Mao, O. V. Borisov, and R. E. Russo, "Enhancements in laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry based on laser properties and ambient environment," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 5, pp. 731–739, May 1998.
- [30] L. Balazs, R. Gijbels, and A. Vertes, "Expansion of laser-generated plumes near the plasma ignition threshold," *Anal. Chem.*, vol. 63, no. 4, 1991.
- [31] R. E. Russo, X. L. Mao, J. H. Yoo, and J. J. Gonzalez, "Laser Ablation," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2007, pp. 49–82.
- [32] F. Anabitarte, A. Cobo, J. M. Lopez-Higuera, H. J. Byrne, and G. Louarn, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges," *Int. Sch. Res. Netw. ISRN Spectrosc.*, vol. 2012, p. 12, 2012.
- [33] A. Pereira *et al.*, "Surface nanostructuring of metals by laser irradiation: Effects of pulse duration, wavelength and gas atmosphere," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 79, no. 4–6, pp. 1433–1437, 2004.
- [34] M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, and A. De Giacomo, "Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 59, no. 3, pp. 271–289, Mar. 2004.
- [35] A. Ciucci *et al.*, "Trace pollutants analysis in soil by a time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy technique," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 63, no. 2, pp. 185–190, 1996.
- [36] S. M. Angel, D. N. Stratis, K. L. Eland, T. Lai, M. A. Berg, and D. M. Gold, "LIBS using dual- and ultra-short laser pulses," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 369, no. 3, pp. 320–327, 2001.
- [37] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, "History and fundamentals of LIBS," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*, vol. 9780521852, A. W. Miziolek, V.

- Palleschi, and I. Schechter, Eds. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, pp. 1–39.
- [38] L. J. Cremers, David A. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2006.
- [39] G. Abdellatif and H. Imam, "A study of the laser plasma parameters at different laser wavelengths," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 7, pp. 1155–1165, Jul. 2002.
- [40] L. M. Cabalin and J. J. Laserna, "Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 5, pp. 723–730, May 1998.
- [41] R. E. Russo, X. L. Mao, O. V. Borisov, and L. Haichen, "Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 15, no. 9, pp. 1115–1120, 2000.
- [42] K. L. Eland, D. N. Stratis, D. M. Gold, S. R. Goode, and S. M. Angel, "Energy dependence of emission intensity and temperature in a LIBS plasma using femtosecond excitation," *Appl. Spectrosc.*, vol. 55, no. 3, pp. 286–291, 2001.
- [43] V. N. Rai and S. N. Thakur, "Physics and dynamics of plasma in laser-induced breakdown spectroscopy," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier B.V., 2020, pp. 71–106.
- [44] L. J. Radziemski and D. A. Cremers, *Laser-induced plasmas and applications*. United States: Marcel Dekker Inc, 1989.
- [45] J. Pender, B. Pearman, J. Scaffidi, S. R. Goode, and S. M. Angel, "Laser-induced breakdown spectroscopy using sequential laser pulses," *Laser Induc. Break. Spectrosc. Fundam. Appl.*, vol. 9780521852, pp. 516–538, 2006.
- [46] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, and T. R. Loree, "Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark," *Appl. Spectrosc.*, vol. 38, no. 5, pp. 721–729, 1984.
- [47] V. N. Rai and S. N. Thakur, "Instrumentation for LIBS and recent advances," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2020, pp. 107–136.
- [48] D. N. Stratis, K. L. Eland, and S. M. Angel, "Dual-pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission," *Appl. Spectrosc.*, vol. 54, no. 9, pp. 1270–1274, 2000.
- [49] L. St-Onge, V. Detalle, and M. Sabsabi, "Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 1, pp. 121–135, Jan. 2002.

- [50] J. Scaffidi *et al.*, "Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with combinations of femtosecond and nanosecond laser pulses," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 30, p. 6099, 2003.
- [51] V. I. Babushok, F. C. DeLucia, J. L. Gottfried, C. A. Munson, and A. W. Miziolek, "Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, no. 9, pp. 999–1014, Sep. 2006.
- [52] E. Tognoni and G. Cristoforetti, "Signal and noise in Laser Induced Breakdown Spectroscopy: An introductory review," *Opt. Laser Technol.*, vol. 79, pp. 164–172, 2016.
- [53] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, and M. Capitelli, "From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 8, pp. 721–738, Aug. 2007.
- [54] E. Tognoni *et al.*, "From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: A complex route to quantitative analysis," in *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, vol. 9780521852, 2006, pp. 122–170.
- [55] M. A. Ismail Gabriele Cristoforetti Stefano Legnaioli Lorenzo Pardini Vincenzo Palleschi Azenio Salvetti Elisabetta Tognoni Mohamed A Harith, "Comparison of detection limits, for two metallic matrices, of laser-induced breakdown spectroscopy in the single and double-pulse configurations," *Anal Bioanal Chem*, vol. 385, pp. 316–325, 2006.
- [56] V. Piñon and D. Anglos, "Optical emission studies of plasma induced by single and double femtosecond laser pulses," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 10, pp. 950–960, Oct. 2009.
- [57] D. W. Hahn and N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: Review of basic diagnostics and plasmaparticle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community," *Appl. Spectrosc.*, vol. 64, no. 12, pp. 335–366, 2010.
- [58] R. Noll *et al.*, "Laser-induced breakdown spectroscopy—From research to industry, new frontiers for process control," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 10, pp. 1159–1166, Oct. 2008.
- [59] J. Rakovský, P. Čermák, O. Musset, and P. Veis, "A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 101, pp. 269–287, Nov. 2014.

- [60] Q. Y. LIN and Y. X. DUAN, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: From Experimental Platform to Field Instrument," *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 45, no. 9, pp. 1405–1414, Sep. 2017.
- [61] L. Jolivet, M. Leprince, S. Moncayo, L. Sorbier, C. P. Lienemann, and V. Motto-Ros, "Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 151, pp. 41–53, Jan. 2019.
- [62] A. Taleb *et al.*, "Echelle spectrometer calibration by means of laser plasma," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 178, p. 106144, Apr. 2021.
- [63] C. H. Palmer and E. Loewen, *Diffraction Grating Handbook*, 6th ed., vol. 46, no. 1. Newport Corporation New York, 2005.
- [64] J. Lucchi, M. Martinez, and M. Baudelet, "Homogenization of Plasma Emission Collection for Multichannel Spectrometers," *Appl. Spectrosc.*, vol. 73, no. 10, pp. 1228–1236, 2019.
- [65] Z. H. Khan *et al.*, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Trace Element Detection: A Review," 2022.
- [66] D. Body and B. L. Chadwick, "Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 725–736, Jun. 2001.
- [67] J. E. Carranza, E. Gibb, B. W. Smith, D. W. Hahn, and J. D. Winefordner, "Comparison of nonintensified and intensified CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 30, p. 6016, 2003.
- [68] M. Sabsabi, R. Héon, and L. St-Onge, "Critical evaluation of gated CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy analysis," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 1211–1216, Aug. 2005.
- [69] R. A. Multari, L. E. Foster, D. A. Cremers, and M. J. Ferris, "Effect of Sampling Geometry on Elemental Emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 50, no. 12, pp. 1483–1499, 1996.
- [70] C. Aragón, J. A. Aguilera, and F. Peñalba, "Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd:YAG laser," *Appl. Spectrosc.*, vol. 53, no. 10, pp. 1259–1267, 1999.
- [71] J. Wang, X. Li, H. Li, X. Li, and Z. Li, "Lens-to-sample distance effect on the quantitative analysis of steel by laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 25, p. 255203, Jun. 2020.
- [72] B. Busser, S. Moncayo, J. L. Coll, L. Sancey, and V. Motto-Ros, "Elemental imaging using laser-induced breakdown spectroscopy: A new and promising approach for

- biological and medical applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 358, pp. 70–79, Mar. 2018.
- [73] B. J. Marquardt, B. M. Cullum, T. J. Shaw, and S. M. Angel, "Fiber-optic probe for determining heavy metals in solids based on laser-induced plasmas Brian," *Chem. Biochem. Environ. Fiber Sensors IX*, vol. 3105, pp. 203–212, 1997.
- [74] A. K. Rai, H. Zhang, F. Y. Yueh, J. P. Singh, and A. Weisburg, "Parametric study of a fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy probe for analysis of aluminum alloys," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 12, pp. 2371–2383, Dec. 2001.
- [75] A. Tarifa and J. R. Almirall, "Fast detection and characterization of organic and inorganic gunshot residues on the hands of suspects by CMV-GC-MS and LIBS," *Sci. Justice*, vol. 55, no. 3, pp. 168–175, May 2015.
- [76] Y. Chu *et al.*, "Half-life determination of inorganic-organic hybrid nanomaterials in mice using laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Adv. Res.*, vol. 24, pp. 353–361, Jul. 2020.
- [77] Z. Cao *et al.*, "Rapid classification of coal by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) with K-nearest neighbor (KNN) chemometrics," *Instrum. Sci. \& Technol.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–9, 2022.
- [78] L. N. Li, X. F. Liu, F. Yang, W. M. Xu, J. Y. Wang, and R. Shu, "A review of artificial neural network based chemometrics applied in laser-induced breakdown spectroscopy analysis," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 180, p. 106183, Jun. 2021.
- [79] E. Bellou, N. Gyftokostas, D. Stefas, O. Gazeli, and S. Couris, "Laser-induced breakdown spectroscopy assisted by machine learning for olive oils classification: The effect of the experimental parameters," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 163, p. 105746, Jan. 2020.
- [80] S. Müller, J. A. Meima, and D. Rammlmair, "Detecting REE-rich areas in heterogeneous drill cores from Storkwitz using LIBS and a combination of k-means clustering and spatial raster analysis," *J. Geochemical Explor.*, vol. 221, p. 106697, Feb. 2021.
- [81] P. Pořízka, J. Klus, E. Képeš, D. Prochazka, D. W. Hahn, and J. Kaiser, "On the utilization of principal component analysis in laser-induced breakdown spectroscopy data analysis, a review," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 148, pp. 65–82, Oct. 2018.
- [82] R. Bro and A. K. Smilde, "Principal component analysis," 2014.

- [83] J. Guezenoc, A. Gallet-Budynek, and B. Bousquet, "Critical review and advices on spectral-based normalization methods for LIBS quantitative analysis," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 160, p. 105688, Oct. 2019.
- [84] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni, "New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 53, no. 8, pp. 960–964, 1999.
- [85] NIST Atomic Spectra Database, "NIST Atomic Spectra Database."
- [86] J. A. Aguilera and C. Aragón, "Multi-element Saha–Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 4, pp. 378–385, Apr. 2007.
- [87] S. Legnaioli, B. Campanella, S. Pagnotta, F. Poggialini, and V. Palleschi, *Self-calibrated methods for LIBS quantitative analysis*, 2nd ed. Elsevier B.V., 2020.
- [88] R. W. P. McWhirter, "Plasma diagnostic techniques," in *Plasma diagnostic techniques*, RH Huddleston and S. Leonard, Eds. New York: Academic Press, 1965.
- [89] H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, vol. 3, no. 1. Cambridge university press, 1997.
- [90] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, S. Longo, and M. Capitelli, "Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 12, pp. 1606–1611, Dec. 2007.
- [91] V. K. Singh, "Biomedical applications of laser induced breakdown spectroscopy," *Horizons World Phys.*, vol. 287, no. March 2015, pp. 25–67, 2016.
- [92] V. K. Singh, A. K. Rai, P. K. Rai, and P. K. Jindal, "Cross-sectional study of kidney stones by laser-induced breakdown spectroscopy."
- [93] O. Samek, H. H. Telle, and D. C. S. Beddows, "Laser-induced breakdown spectroscopy: a tool for real-time, in vitro and in vivo identification of carious teeth," *BMC Oral Health*, vol. 9, pp. 1–9, 2001.
- [94] V. K. Singh and A. K. Rai, "Potential of laser-induced breakdown spectroscopy for the rapid identification of carious teeth."
- [95] Z. Hosseinimakarem and S. H. Tavassoli, "Analysis of human nails by laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Biomed. Opt.*, vol. 16, no. 5, pp. 1–9, 2011.
- [96] M. Bahreini and S. H. Tavassoli, "Possibility of Thyroidism Diagnosis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy of Human Fingernail," *J. Lasers Med. Sci.*, vol. 3, no. 3, 2012.
- [97] S. Morel, N. Leone, P. Adam, and J. Amouroux, "Detection of bacteria by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 30, p. 6184, 2003.

- [98] S. J. Rehse, "A review of the use of laser-induced breakdown spectroscopy for bacterial classification, quantification, and identification," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 154, pp. 50–69, Apr. 2019.
- [99] V. K. Singh, J. Sharma, A. K. Pathak, C. T. Ghany, and M. A. Gondal, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a novel technology for identifying microbes causing infectious diseases."
- [100] N. Melikechi, Y. Markushin, D. C. Connolly, J. Lasue, E. Ewusi-Annan, and S. Makrogiannis, "Age-specific discrimination of blood plasma samples of healthy and ovarian cancer prone mice using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 123, pp. 33–41, Sep. 2016.
- [101] A. El-Hussein, A. K. Kassem, H. Ismail, and M. A. Harith, "Exploiting LIBS as a spectrochemical analytical technique in diagnosis of some types of human malignancies," *Talanta*, vol. 82, no. 2, pp. 495–501, Jul. 2010.
- [102] G. Teng *et al.*, "Discrimination of infiltrative glioma boundary based on laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 165, p. 105787, Mar. 2020.
- [103] J. P. Singh, F. Y. Yueh, and C. R. Bhatt, "Scope of future development in LIBS," in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Elsevier, 2020, pp. 581–590.
- [104] L. V. Ponce, T. Flores, M. Sosa-Saldaña, F. C. Alvira, and G. M. Bilmes, "Laser-induced breakdown spectroscopy determination of toxic metals in fresh fish," *Appl. Opt.*, vol. 55, no. 2, p. 254, 2016.
- [105] R. A. Multari, D. A. Cremers, J. M. Anne Dupre, and J. E. Gustafson, "Detection of Biological Contaminants on Foods and Food Surfaces Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)," 2013.
- [106] J. O. Caceres, S. Moncayo, J. D. Rosales, F. J. Manuel De Villena, F. C. Alvira, and G. M. Bilmes, "Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and Neural Networks to Olive Oils Analysis."
- [107] G. Bilge, H. M. Velioglu, B. Sezer, K. E. Eseller, and I. H. Boyaci, "Identification of meat species by using laser-induced breakdown spectroscopy," *Meat Sci.*, vol. 119, pp. 118–122, Sep. 2016.
- [108] L. Peter, V. Sturm, and R. Noll, "Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 30, pp. 6199–6204, Oct. 2003.
- [109] S. W. Hudson, J. Craparo, R. De Saro, and D. Apelian, "Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in Molten Metal Processing," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 48, no. 5, pp. 2731–2742, 2017.

- [110] H. K. Sanghavi *et al.*, "Analysis of slags using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 115, pp. 40–45, 2016.
- [111] W. T. Y. Mohamed, "Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera," *Opt. Laser Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 30–38, 2008.
- [112] A. Lang *et al.*, "Analysis of contaminated nuclear plant steel by laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Hazard. Mater.*, vol. 345, pp. 114–122, Mar. 2018.
- [113] D. Girón, T. Delgado, J. Ruiz, L. M. Cabalín, and J. J. Laserna, "In-situ monitoring and characterization of airborne solid particles in the hostile environment of a steel industry using stand-off LIBS," *Measurement*, vol. 115, pp. 1–10, Feb. 2018.
- [114] J. L. Gottfried, F. C. De Lucia, C. A. Munson, and A. W. Miziolek, "Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects."
- [115] R. Kumar, A. K. Rai, D. Alamelu, and S. K. Aggarwal, "Monitoring of toxic elements present in sludge of industrial waste using CF-LIBS."
- [116] M. Cho, S. Park, E. Kwon, S. Jeong, and K. Park, "A waste metal sorting system using LIBS classification; A waste metal sorting system using LIBS classification," 2019.
- [117] J. Kwak, K.-W. Kim, M. Park, J. Kim, and K. Park, "Environmental Technology Determination of lead in soil at a historical mining and smelting site using laser-induced breakdown spectroscopy Determination of lead in soil at a historical mining and smelting site using laser-induced breakdown spectroscopy," *Environ. Technol.*, vol. 33, no. 18, pp. 2177–2184, 2012.
- [118] T. Wang *et al.*, "Multi-element analysis of heavy metal content in soils using laser-induced breakdown spectroscopy: A case study in eastern China," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 149, pp. 300–312, Nov. 2018.
- [119] A. Jabbar *et al.*, "On the detection of heavy elements in the: Euphorbia indica plant using laser-induced breakdown spectroscopy and laser ablation time of flight mass spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 34, no. 5, pp. 954–962, 2019.
- [120] V. Detalle and X. Bai, "The assets of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the future of heritage science," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 191, p. 106407, May 2022.
- [121] D. Syvilay *et al.*, "Evaluation of the standard normal variate method for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy data treatment applied to the discrimination of painting layers," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 114, pp. 38–45, Dec. 2015.

- [122] Z. E. Papliaka, A. Philippidis, P. Siozos, M. Vakondiou, K. Melessanaki, and D. Anglos, "A multi-technique approach, based on mobile/portable laser instruments, for the in situ pigment characterization of stone sculptures on the island of Crete dating from Venetian and Ottoman period," *Herit Sci*, vol. 4, p. 15, 2016.
- [123] Y. Yin *et al.*, "Influence of particle size distribution of pigments on depth profiling of murals using laser-induced breakdown spectroscopy," *J. Cult. Herit.*, vol. 47, pp. 109–116, Jan. 2021.
- [124] S. Awasthi, R. Kumar, G. K. Rai, and A. K. Rai, "Study of archaeological coins of different dynasties using libs coupled with multivariate analysis," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 79, pp. 29–38, Apr. 2016.
- [125] P. Singh, E. Mal, A. Khare, and S. Sharma, "A study of archaeological pottery of Northeast India using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)," *J. Cult. Herit.*, vol. 33, pp. 71–82, Sep. 2018.
- [126] L. Caneve, A. Diamanti, F. Grimaldi, G. Palleschi, V. Spizzichino, and F. Valentini, "Analysis of fresco by laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 8, pp. 702–706, Aug. 2010.
- [127] G. Darwish Al-Khafif and R. El-Banna, "Reconstructing Ancient Egyptian Diet through Bone Elemental Analysis Using LIBS (Qubbet el Hawa Cemetery)," 2015.
- [128] A. García-Escárczaga *et al.*, "Mg/Ca profiles within archaeological mollusc (*Patella vulgata*) shells: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy compared to Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 148, no. June, pp. 8–15, 2018.
- [129] A. Nardecchia, C. Fabre, J. Cauzid, F. Pelascini, V. Motto-Ros, and L. Duponchel, "Detection of minor compounds in complex mineral samples from millions of spectra: A new data analysis strategy in LIBS imaging," *Anal. Chim. Acta*, vol. 1114, pp. 66–73, Jun. 2020.
- [130] R. S. Harmon *et al.*, "LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals," *Appl. Geochemistry*, vol. 24, no. 6, pp. 1125–1141, Jun. 2009.
- [131] M. Dell'Aglio, M. López-Claros, J. J. Laserna, S. Longo, and A. De Giacomo, "Stand-off laser induced breakdown spectroscopy on meteorites: calibration-free approach," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 147, no. May 2018, pp. 87–92, 2018.
- [132] S. Rosenwasser *et al.*, "Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 707–714, Jun. 2001.

- [133] and M. L. A. Harhira, P. Bouchard, K. Rifai, J. El Haddad, M. Sabsabi, A. Blouin, "Advanced laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) sensor for gold mining," in *COM2017 | THE CONFERENCE OF METALLURGISTS hosting World Gold & Nickel Cobalt Proceedings*, 2017, no. August.
- [134] R. C. Wiens *et al.*, "Improving ChemCam LIBS long-distance elemental compositions using empirical abundance trends," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 182, p. 106247, Aug. 2021.
- [135] R. C. Wiens *et al.*, "The SuperCam Instrument Suite on the NASA Mars 2020 Rover: Body Unit and Combined System Tests," *Sp. Sci Rev.*, vol. 217, p. 4, 2021.

CAPITULO 3:

Objetivos

Este trabajo de Tesis se centra en el uso de la técnica LIBS y sus fundamentos para el análisis elemental en dos campos de aplicación diferentes. Los objetivos específicos son:

1. Aplicar la técnica LIBS en gestión de residuos mediante análisis de metales en resinas quelantes. Estudiar el grado de idoneidad de esta técnica para la cuantificación de la concentración de metales adsorbidos en las resinas desarrollando rectas de calibración de níquel y cobre. Evaluar la posible influencia, en la cuantificación de un metal, de los efectos matriz provocados por la presencia de otro elemento.
2. Estudiar y aplicar la técnica LIBS para el análisis paleoclimático de moluscos marinos. Comprobar si la relación Mg/Ca en conchas de lapas de diferentes especies medidas con LIBS sigue una evolución paralela a la temperatura del mar.
3. Validar y comprobar la robustez del método de análisis LIBS comparando los resultados obtenidos con otras técnicas de análisis. Comparar los ratios obtenidos de Mg/Ca en conchas obtenidos con LIBS con los mismos ratios obtenidos con ICP-OES.
4. Aplicar el algoritmo de cuantificación sin calibración conocido como Calibration-Free LIBS en estudios paleoclimáticos. Obtener las concentraciones molares de Mg y Ca en moluscos marinos y comprobar su

validez mediante comparación con los resultados obtenidos con la técnica LA-ICP-MS.

5. Desarrollar un programa para automatizar los cálculos de concentraciones mediante la aplicación del método Calibration-Free LIBS.

CAPITULO 4:

LIBS aplicado al análisis de metales en resinas quelantes

4.1.Introducción a la problemática de las resinas quelantes

El siglo XX se ha convertido en uno de los siglos con un mayor desarrollo social, económico e industrial. Esto ha supuesto un rápido incremento en el desarrollo del comercio, la industria y la agricultura modernas, por lo que la generación y el tratamiento de residuos ha pasado a ser una cuestión importante a tener en cuenta. Para evitar el deterioro del medio ambiente debido a la constante generación de residuos y la sobreexplotación y agotamiento de los recursos naturales, en contraposición al modelo de economía lineal y tradicional consistente en "extraer del medio – fabricar - consumir– tirar al medio", surge un nuevo concepto que promueve la toma de medidas que nos lleven a la reducción al mínimo de la generación de residuos y es conocido como Economía Circular. La Economía Circular es un modelo de producción y consumo que implica la reutilización, la reparación, el reacondicionamiento, la renovación y el reciclaje de los materiales y productos existentes para mantener los materiales dentro de la economía siempre que sea posible. Una economía circular implica que los residuos se conviertan en un recurso, minimizando así la cantidad real de residuos. Lo que antes era considerado como residuo puede ahora convertirse en un recurso valioso. La economía circular no va en contra del crecimiento económico, sino que propone cerrar los ciclos de energía y materiales (Fig. 4.1.) para hacer un uso intensivo de los recursos que ya tenemos

disponibles, en lugar de aumentar su explotación y ampliar los daños ambientales [1].

En marzo de 2020 la Comisión Europea adoptó un nuevo Plan de Acción de Economía Circular, uno de los principales pilares del Pacto Verde Europeo, la nueva agenda europea para el crecimiento sostenible. Este Plan de Acción para la Economía Circular proporciona una agenda orientada al futuro para lograr una Europa más limpia más limpia y competitiva en co-creación con los con los agentes económicos, los consumidores, los ciudadanos y las organizaciones de la sociedad civil [2].

. DIAGRAMA DEL SISTEMA DE ECONOMÍA CIRCULAR

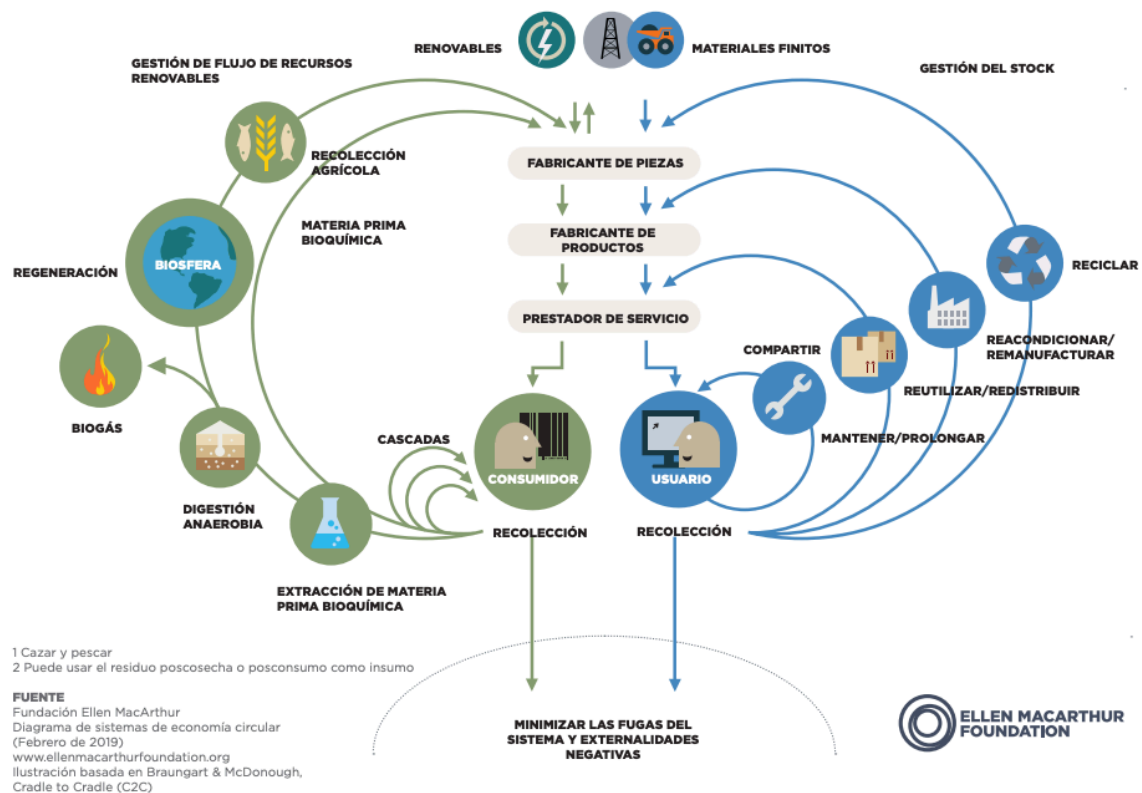


Figura 4.1. Esquema de la Economía Circular [3] (Fuente: Ellen Macarthur Foundation)

Cada año se genera y se vierte una enorme cantidad de aguas residuales industriales contaminadas con compuestos tóxicos como los metales pesados. Las principales industrias generadoras de este tipo de residuos son la industria metalúrgica y la galvanoplastia, la minería, la fabricación de plaguicidas, etc. [4]–[6] Basándonos en

los principios de la economía circular, la recuperación de compuestos potencialmente valorizables a partir de residuos industriales puede proporcionar beneficios económicos y medioambientales. En concreto, la recuperación selectiva de metales procedentes de aguas residuales es una estrategia importante para minimizar el consumo de materias primas y recursos naturales, así como para evitar la contaminación ambiental. Un tipo común de aguas residuales industriales son los baños ácidos agotados, originados principalmente en industrias del sector metalúrgico y de mecanizado en las que se usan para tratamiento superficial. Estos efluentes industriales son considerados residuos peligrosos debido a la presencia de altas concentraciones de ácidos y metales de transición, como son el níquel y el cobre. La recuperación selectiva de los metales es complicada en la mayoría de los casos debido a que los metales están disueltos junto con grandes cantidades de hierro en diferentes niveles de concentración. Las principales tecnologías de tratamiento que se han venido utilizando en la reducción del contenido de metales de los residuos industriales incluyen los procesos de filtración con membranas [7]–[9], los métodos electrolíticos [10], [11], la extracción con disolventes [12], la precipitación química [13], el intercambio de iones [14] y la adsorción [15]–[18]. La precipitación química ha sido tradicionalmente el método más utilizado para eliminar los metales de las corrientes industriales. El principal inconveniente de este método es que produce cantidades considerables de residuos sólidos tóxicos que al final del proceso se eliminarían como residuos peligrosos en vertederos, aumentando con ello los costes asociados [19]. Recientemente, los métodos de adsorción han recibido una atención considerable y el desarrollo de adsorbentes de alto rendimiento para la eliminación de iones de metales pesados de las aguas residuales se considera una prioridad de investigación en el ámbito medioambiental [5], [20].

Las resinas de intercambio iónico basadas en polímeros constituyen una tecnología bien establecida y respetuosa con el medio ambiente. Esta tecnología de adsorción ha encontrado una aplicación creciente en la última década dada su alta selectividad, la ausencia de producción de lodos y la recuperación de metales de interés. Además,

las resinas de intercambio iónico están disponibles comercialmente para casi cualquier proceso de separación [21], [22]. En hidrometalurgia, la tecnología de intercambio iónico se aplica para el tratamiento de aguas residuales, en la recuperación de uranio, en la separación de los metales del grupo del platino y en la eliminación de impurezas como el Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} de diferentes soluciones industriales [23].

Como se ha ido viendo hasta ahora, son varios los diversos métodos existentes para la eliminación de metales presentes en aguas industriales residuales. Sin embargo, no todos son capaces de recuperar los metales que han sido eliminados para poder reutilizarse posteriormente en la industria como materia prima. Los intercambiadores de iones quelantes son un subgrupo de las resinas de intercambio de iones. Estas resinas son materiales orgánicos microporosos compuestos por co-polímeros de coordinación que se han desarrollado especialmente para la separación de metales de transición, ya que sus grupos funcionales consisten en uno o más átomos donantes como el nitrógeno, el azufre y el oxígeno (base de Lewis) y actúan como ligandos ante la presencia de determinados tipos de cationes (ácidos de Lewis) [22], [24], [25]. Los grupos funcionales contenidos en la estructura polimérica de las resinas quelantes les confieren unas determinadas propiedades de selectividad y capacidad de adsorción que son las características más importantes de este tipo de resinas [26]. Estas resinas presentan una amplia gama de valores de selectividad hacia los metales de transición, que dependen de las diferentes estabilidades de los complejos metálicos en las condiciones de pH requeridas. Normalmente, las resinas de intercambio quelante facilitan mayores tasas de adsorción, eficiencias y áreas superficiales en comparación con las resinas de intercambio iónico [27], por lo que el tratamiento con resinas quelantes es uno de los métodos más eficaces y atractivos debido a la simplicidad del diseño y la facilidad de operación [28].

El seguimiento dinámico de los cambios en la composición de los metales adsorbidos por las resinas quelantes podría ser interesante para los procesos de tratamiento continuo de residuos. Se pueden utilizar diversas técnicas de espectroscopía para el

análisis elemental en muestras sólidas; sin embargo, en muchas de estas técnicas suele ser necesario un proceso previo de preparación de la muestra con su correspondiente tiempo adicional. Por lo tanto, una técnica de análisis elemental en tiempo real como LIBS sería una solución adecuada para monitorizar la adsorción de las resinas quelantes.

En este capítulo se va a aplicar la técnica LIBS a resinas quelantes usadas para adsorción de metales, con el fin de verificar la viabilidad de la medición de las concentraciones de cobre y níquel en aplicaciones medioambientales para el tratamiento de aguas residuales. Se va estudiar por primera vez, hasta nuestro conocimiento, la concentración de dos metales simultáneamente adsorbidos y su efectos matriz de tipo químico. La capacidad LIBS para estimar la concentración de los metales objetivo en las resinas quelantes puede resultar útil para posteriores estudios dinámicos del proceso de recuperación de cobre y níquel en soluciones de ácidos agotados.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Materiales y preparación de muestras

Los diferentes experimentos realizados se llevaron a cabo con disoluciones sintéticas. Para estudiar el comportamiento de las resinas en la adsorción tanto de uno, como de los dos metales objetivo, se prepararon disoluciones monocomponente (tanto de níquel como de cobre), así como disoluciones bicomponente de ambos iones metálicos.

Para su preparación se utilizaron los reactivos $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Scharlab, S.L.) y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) en agua desionizada. Para simular la composición de los ácidos gastados en términos de níquel y cobre se prepararon disoluciones en los rangos de concentración que se encuentran habitualmente en el residuo industrial (composición media en la Tabla 4.1.). Para simular las condiciones de operación de

un residuo industrial real procedente de un ácido agotado, fue necesario que el pH inicial de la solución se ajustase. Para el ajuste se utilizaron como reactivos H_2SO_4 (95-98%, Panreac) y una disolución de NaOH con una concentración de 5 mol/L ($\geq 97\%$, Panreac). Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

Tabla 4.1. Composición media de ácidos agotados basados en ácido sulfúrico

Ion	Concentration (ppm)	Ion	Concentration (ppm)
Al^{+3}	544,5	Sn^{+2}	< 10
Cr^{+6}	380,3	Sb^{+2}	306,7
Mn^{+2}	64,9	Pb^{+2}	59,8
Ni^{+2}	6564	Fe^{+2}	22450
Cu^{+2}	3367	SO_4^{-2}	159300
Zn^{+2}	384,4	Cl^-	4329
Cd^{+2}	< 10	NH_4^+	1880

Para la captación selectiva de los iones de cobre y níquel se buscó un tipo de resina cuya selectividad hacia estos metales sea elevada en las condiciones de trabajo (pH ácido). Se encontró que la bispicolilamina (Fig. 4.2.), grupo funcional característico de varias resinas comerciales, es donante de electrones y se comporta como una base débil según la teoría de los ácidos y bases de Lewis. Los cationes metálicos como el cobre o el níquel se comportan como ácidos débiles ya que son iones con alta electronegatividad.

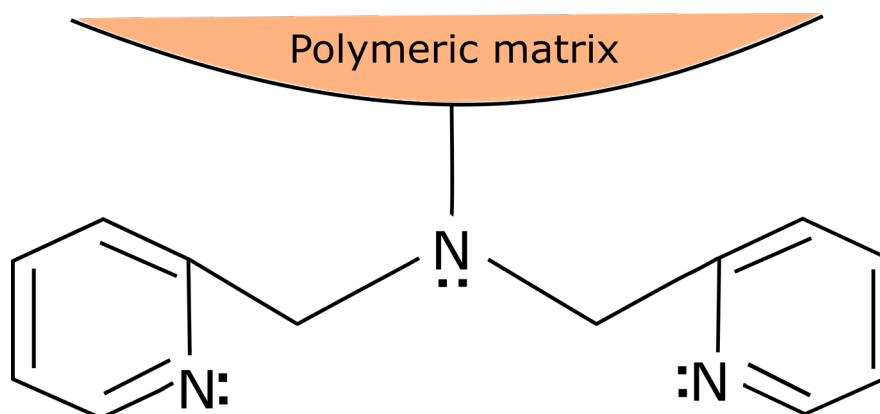


Figura 4.2. Estructura química del Bis-PMA.

Al ponerse en contacto la bispicolilamina (base de Lewis) y el metal (ácido de Lewis) los ligandos de la resina quelante donan sus pares de electrones libres a los iones metálicos y se forman enlaces covalentes también llamados enlaces de coordinación, dando lugar a compuestos de coordinación o complejos. Según el número de átomos donantes de electrones que haya disponibles en el grupo funcionales se forman los ligando mono-, bi- o polidentados. Cuanto mayor ser el número de electrones disponibles mayor fuerza de enlace y estabilidad tendrán los complejos formados y la adsorción de iones se verá favorecida. En este caso, el ligando bispicolilamina es tridentado ya que contiene tres átomos de nitrógeno donantes de electrones. Cuando reacciona el grupo funcional con el catión metálico se forma un complejo tal y como se muestra en la Fig. 4.3. [29]. Las resinas cuyo grupo funcional es la bispicolilamina son altamente selectivas para metales de transición como el níquel, el cobalto y el cobre, incluso a bajo pH, lo que las hace apropiadas para la eliminación de estos elementos de soluciones ácidas con alto contenido metálico [22], [29].

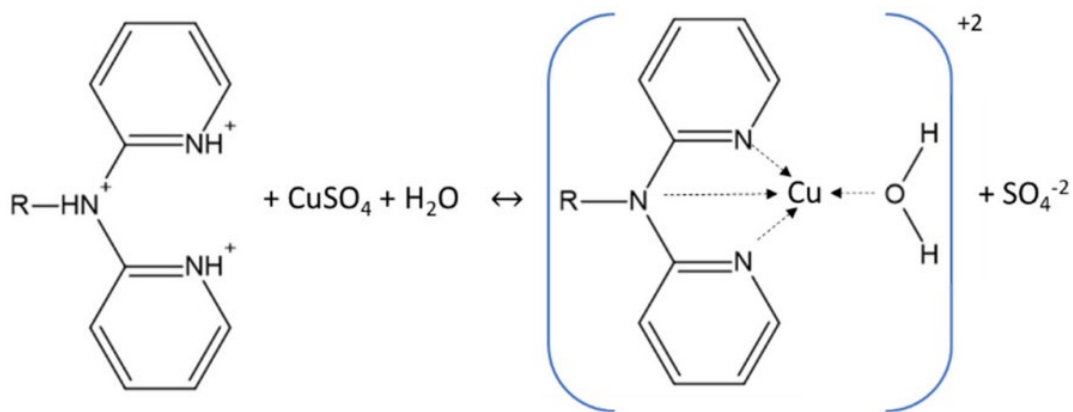


Figura 4.3. Formación del complejo resina quelante bispicolilamina- ion metálico níquel o cobre (M+2).

La resina quelante utilizada en este trabajo para la captación selectiva de cobre y níquel fue la resina comercial Puromet™ MTS9600. El grupo funcional característico de esta resina quelante es el grupo bispicolilamina (Bis-PMA)[30]. Este grupo funcional puede formar enlaces de coordinación con la mayoría de los iones

metálicos a través de interacciones ácido-base de Lewis. En concreto, se ha confirmado que esta resina comercial es un adsorbente eficaz para la eliminación de níquel y cobre, alcanzando porcentajes de eliminación de $\approx 99\%$ y $\approx 80\%$ respectivamente [5]. La resina Puromet™ MTS9600 está conformada por poliestireno reticulado con divinilbenceno, su tamaño de partícula se encuentra en el rango entre 425 y 1000 μm y la densidad de partícula es de 800 g/L.

Para evaluar el rendimiento de adsorción de níquel y cobre por parte de la resina quelante Puromet™ MTS9600, se utilizaron las soluciones sintéticas previamente preparadas. Los experimentos se llevaron a cabo en discontinuo, haciendo contactar las resinas y las disoluciones sintéticas en unos tubos tipo Falcon con 50 mL de capacidad que se agitaron de manera constante en un equipo agitador rotatorio (Fig. 4.4.). El contacto entre las fases sólida y líquida se produjo durante 3 h que es el tiempo necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio. Para preparar los tubos donde se produce la adsorción de los metales se pesa la resina, se añaden a los tubos Falcon y a continuación se añade el volumen de disolución sintética. En cuanto a las proporciones entre ambas fases, se pusieron en contacto 5 gramos de resina por cada 12,5 mL de fase líquida. Por último, se realizó un ajuste inicial del pH de los experimentos a un valor de 2,0.



Figura 4.4. Modelo de agitador rotatorio usado para poner en contacto continuo resinas y disoluciones.

Una vez alcanzado el equilibrio, la solución y la resina se separaron y el líquido sobrenadante se caracterizó en términos de concentración de metales. Se utilizó un instrumento de espectroscopia de emisión atómica de plasma por microondas modelo 4210 MP-AES (Agilent Technologies, Santa Clara, Ca, USA) para medir la concentración de los iones metálicos. Tras obtener la concentración de níquel y cobre en la fase líquida, se calculó la concentración en la fase sólida realizando un balance de masas. La fase sólida, es decir, las partículas de resina, se secó con papel secante y una corriente de aire caliente para asegurar la eliminación de la humedad, y luego se colocó en un portaobjetos de plástico con cinta adhesiva de doble cara. Después de pegar las partículas de resina, las muestras estaban listas para su posterior medición con el montaje LIBS.

4.2.2. Setup experimental

La configuración del sistema LIBS consta básicamente de una fuente láser pulsada para ablacionar la muestra y un espectrómetro para recoger y analizar los espectros de emisión atómica del plasma. La fuente láser utilizada para inducir el plasma es un láser Nd:YAG de doble pulso (Lotis LS-2134D) que funciona a una longitud de onda de 1064 nm. La tasa de repetición del láser en estos experimentos fue de 10 Hz. Debido a las características físicas de las muestras a medir (partículas pequeñas y esféricas tal y como se muestran en la Fig. 4.5.), las condiciones experimentales en términos de energía láser se han elegido cuidadosamente. Un exceso de energía en el pulso láser podría destruir fácilmente las partículas de resina tras un único disparo, por lo que tras varias pruebas se fijó en 40 mJ de energía por pulso siendo la duración del pulso de 16 ns. La irradiancia medida en la superficie de la muestra fue de 7,96 GW/cm².

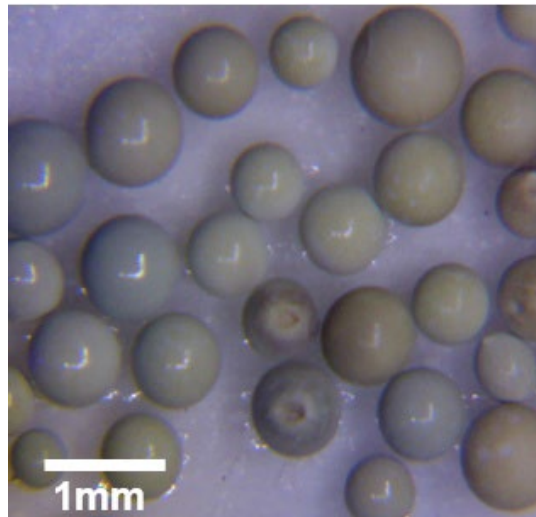


Figura 4.5. Imagen microscópica de una resina quelante cargada con níquel y cobre.

Se usó una lente de sílice fundida con una distancia focal de 75 mm para enfocar el láser sobre la muestra. El diámetro del punto del haz láser enfocado fue de 200 μm . La luz emitida por el plasma generado en la superficie de la muestra fue captada mediante una lente colimadora y conducida hasta el espectrómetro a través de un conjunto de dos fibras ópticas. Una de las fibras ópticas es de sílice fundida, resistente a la solarización, con un diámetro de núcleo de 1 mm. Acoplada a ésta, se encuentra la segunda fibra óptica que está formada por un conjunto o "bundle" de ocho fibras ópticas, cada una con un diámetro de núcleo de 200 micras, y un diámetro total para el haz de unas 800 micras (Fig. 4.6.).

El espectrómetro utilizado en este trabajo es un espectrómetro Avantes ULS2048-USB2-RM de ocho canales. Cada uno de los ocho canales comprende un intervalo espectral, abarcando un rango espectral total que va desde 178 a 889 nm con resolución variable (de entre 0,015 nm a 0,06 nm) dependiendo del canal y de la longitud de onda.

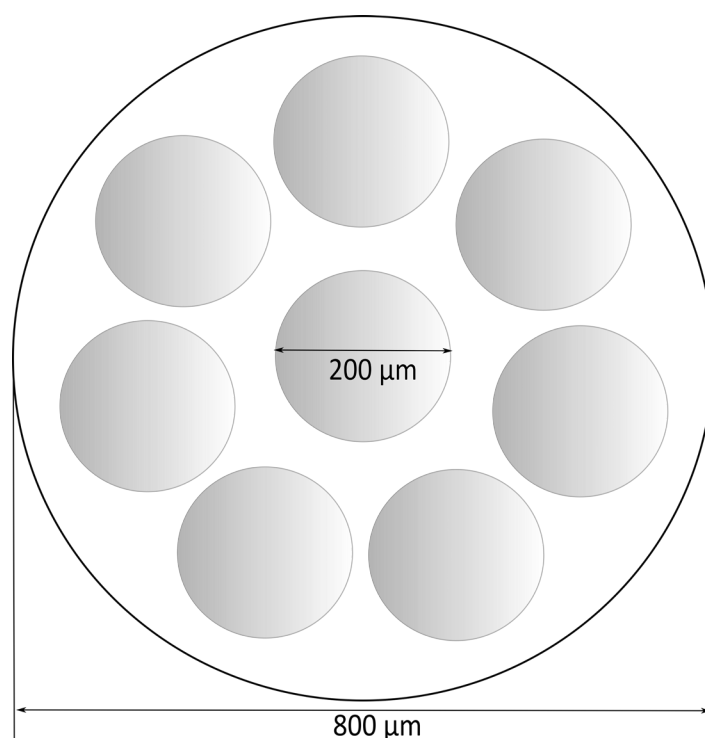


Figura 4.6. Representación esquemática del bundle de 8 fibras ópticas.

La configuración está totalmente automatizada con un posicionador XYZ con $0,5 \mu\text{m}$ de paso, con una cámara que proporciona imágenes de la muestra y un sistema de autoenfoco basado en el procesamiento de imágenes. Se utilizó una plataforma móvil para obtener mediciones en diferentes esferas de resina de la muestra. Gracias a este posicionador y a las imágenes obtenidas a tiempo real es posible controlar el lugar exacto donde se dispara. De esta manera se comprueba que la superficie superior de la esfera de resina está enfocada exactamente en el punto focal del sistema LIBS (Fig. 4.7.).

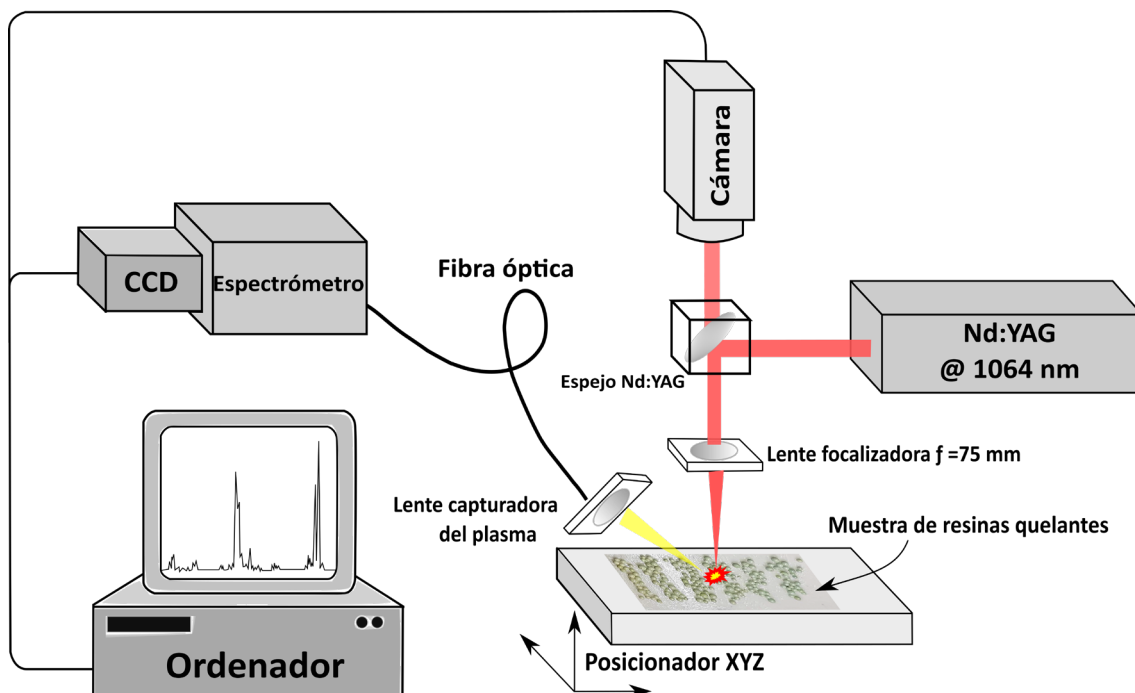


Figura 4.7. Diagrama esquemático de la configuración experimental de LIBS.

En este experimento, el retraso de captura se fijó varios microsegundos antes del pulso láser para garantizar que la emisión del plasma se capturara desde el principio de su formación. El tiempo de integración fue de 1ms (ventana de captura mínima para este espectrómetro). Con esta configuración, se capturó toda la duración de la emisión del plasma, lo que dio lugar a una medición más estable. Los espectros se tomaron en 10 partículas diferentes de cada muestra de resina, promediando 17 pulsos láser consecutivos por partícula. Cada una de las muestras fue medida dos veces.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Detección de elementos en resinas regeneradas

El proceso de eliminación de los metales de corrientes residuales industriales consta de varias etapas sucesivas. Tras poner las resinas y el residuo de ácidos agotados en

contacto y una vez las resinas han adsorbido los metales objetivo, en este caso el níquel y el cobre, se procede a desorber los metales para poder utilizarlos en otros procesos. El proceso de desorción de los metales también implica la regeneración de las resinas, es decir, las resinas eliminan los metales adsorbidos quedando de nuevo disponibles para volver a utilizarse en un nuevo proceso de adsorción.

En condiciones ideales todo el cobre y níquel adsorbido por las resinas se elimina en el proceso de regeneración y las resinas quedan completamente libre de metales. La realidad es que las resinas regeneradas no son capaces de eliminar todos los cationes que han adsorbido y se va perdiendo efectividad con los sucesivos ciclos de adsorción – desorción.

Para observar cómo se ven afectadas las resinas quelantes una vez sometidas a los distintos ciclos de regeneración, se midieron los espectros LIBS de muestras de resinas después de haber sido sometidas a un ciclo de adsorción-desorción y después de haber sido regeneradas diez veces [31]. Con el objetivo de observar y comparar las intensidades de los picos de níquel y cobre se midieron también muestras de resinas cargadas con residuo real de ácidos agotados y resina nueva sin haber sido puesta en contacto con ningún residuo ni haber sido sometida a ningún ciclo de regeneración.

Para analizar la cantidad residual de metales que pueden contener las resinas regeneradas se observó el rango espectral desde 350 a 353 nm donde aparecen dos picos de níquel a 351,5 nm y a 352,4 nm. Por otro lado, para analizar la presencia de cobre, se tomó el espectro con longitudes de onda que van desde 322 a 328 nm. En este rango del espectro aparecen dos picos de cobre, correspondientes a las longitudes de onda de 324,7 y 327,4 nm.

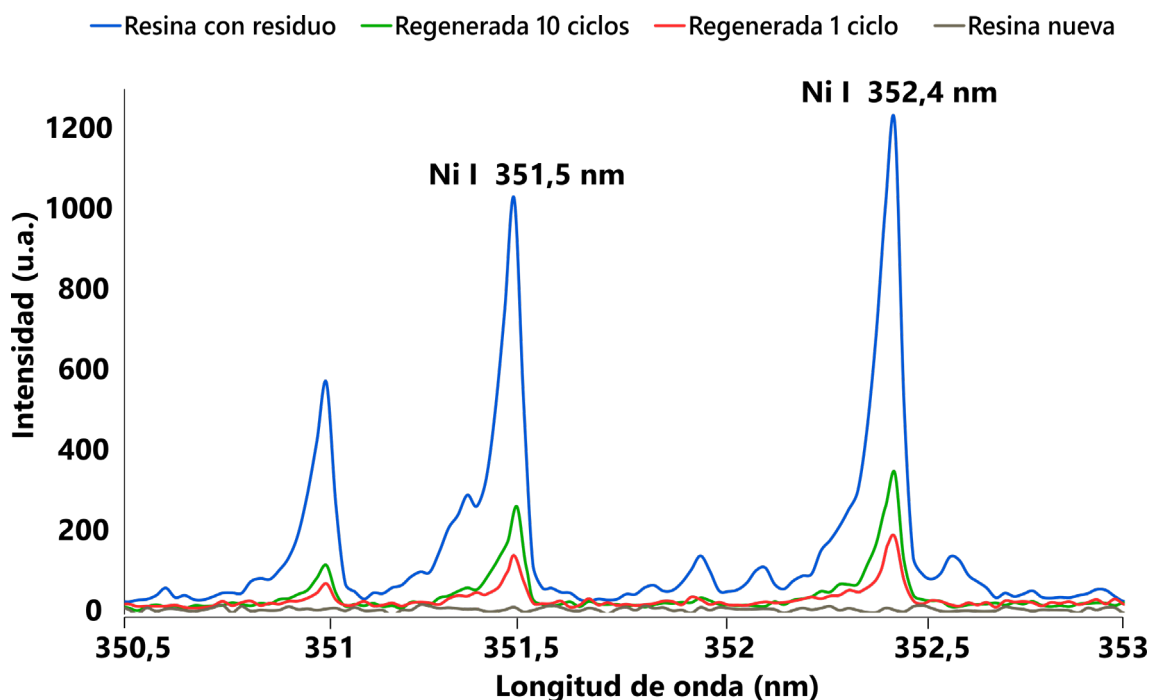


Figura 4.8. Intensidad de los picos de níquel en la resina nueva, cargada y regenerada 1 y 10 ciclos.

Analizando la Fig. 4.8., se observa que a pesar de que las resinas regeneradas han sido liberadas de los metales adsorbidos en el proceso, la señal del pico de níquel se puede apreciar en ambas resinas. La línea de color naranja representa la resina que ha pasado por 10 ciclos de regeneración y se percibe que la intensidad del pico de níquel es ligeramente mayor. Por lo que se puede concluir que el níquel retenido en la propia resina ha ido aumentando con los ciclos de adsorción-desorción.

En la Fig. 4.9. se muestran los picos de cobre emitidos por las diferentes muestras de resina. En el caso del cobre, la acumulación del metal en el interior de la resina quelante se hace más evidente. Con el paso de los ciclos de adsorción y regeneración de la resina el cobre se va acumulando progresivamente, siendo aproximadamente 3 veces mayor la intensidad de los picos de cobre cuando la resina se ha regenerado 10 veces que cuando solo ha completado un ciclo de adsorción-desorción de los metales.

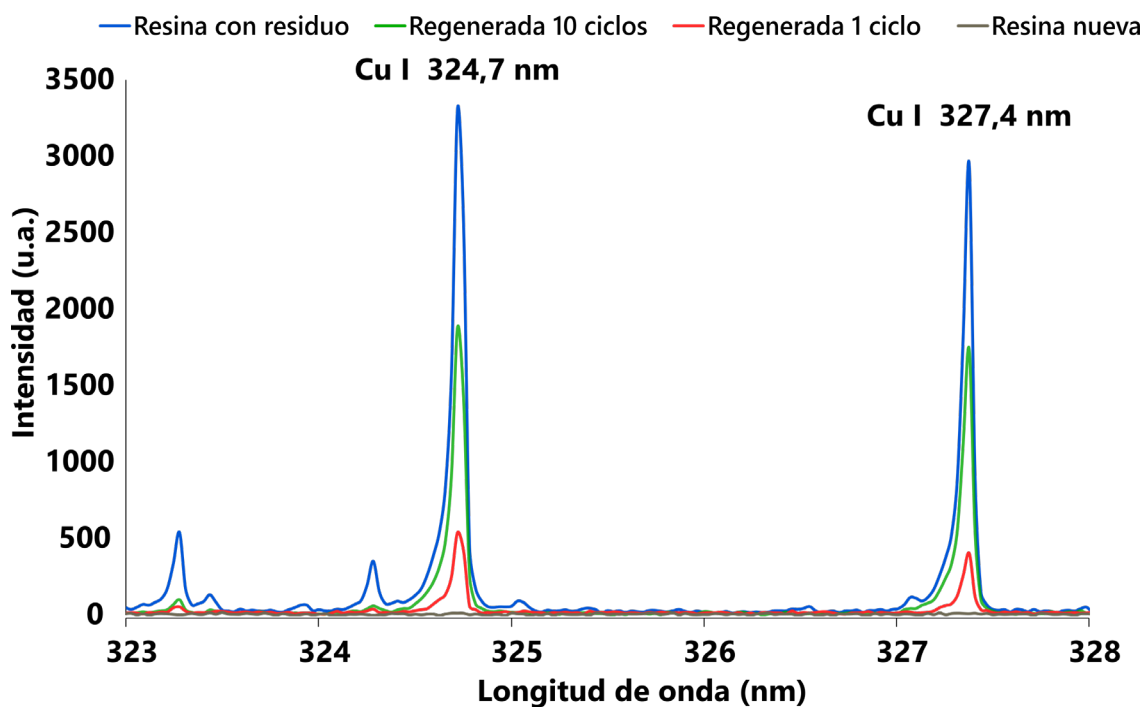


Figura 4.9. Intensidad de los picos de cobre en la resina nueva, cargada y regenerada 1 y 10 ciclos.

4.3.2. Cuantificación elemental de cobre y níquel en resinas quelantes

Para el análisis cuantitativo, se debe obtener una curva de calibración que permita relacionar las intensidades de las líneas espectrales medidas con la concentración de los elementos de interés en las muestras, en este caso, cobre y níquel [32].

Con el fin de seleccionar las líneas para los cálculos posteriores, se obtuvieron los espectros de las resinas cargadas de cobre y de níquel (tras la exposición a disoluciones sintéticas ácidas). Las resinas cargadas con cobre mostraron un pequeño número de picos de cobre en su espectro, así como picos de carbono, oxígeno y nitrógeno procedentes de la composición de la matriz de la resina. En los espectros de las resinas cargadas de níquel, aparecieron varios picos de níquel al mismo tiempo que los de la resina. Las líneas sensibles para los elementos mencionados se

identificaron utilizando los datos estándar publicados por el NIST para el análisis elemental. La Fig. 4.10. muestra las líneas seleccionadas en los espectros de resina.

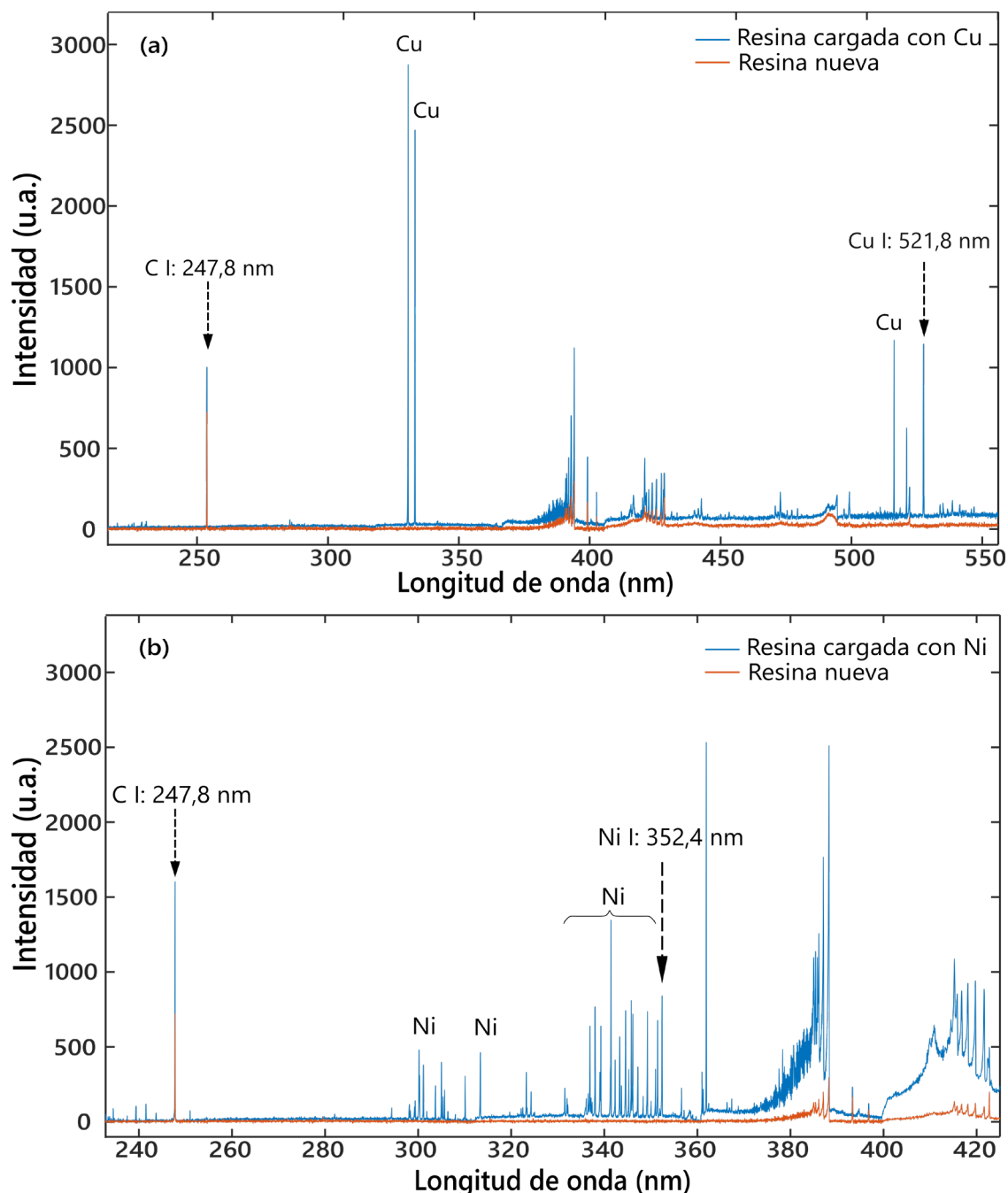


Figura 4.10. Espectros LIBS en bruto de la resina en blanco y (a) la partícula de resina cargada con Cu y (b) la resina cargada con Ni y los picos seleccionados para la cuantificación.

Para evitar fluctuaciones en los resultados debido a los cambios en las condiciones del plasma, es recomendable normalizar las intensidades de los elementos a medir

con respecto a un elemento matriz de la resina polimérica. En estos experimentos, se eligió el pico de Carbono a 247,8 nm (C I), presente en la composición de la resina, para la normalización y se seleccionaron para la cuantificación de los metales la línea de cobre (Cu I) a 521,8 nm y la línea de níquel (Ni I) a 352,4 nm. Por lo tanto, la cuantificación se llevó a cabo utilizando los ratios Cu/C y Ni/C.

Para la obtención de los ratios de las intensidades de los picos del metal y del carbono, se calcularon, una vez extraído el background, mediante la integración del área de los picos de emisión de ambos elementos.

4.3.2.1. Curvas de calibración del cobre y el níquel

Se analizaron los espectros LIBS de diferentes muestras de resina de Cu y Ni para calcular los valores de intensidad integrados de las líneas elementales seleccionadas. Las curvas de calibración se obtuvieron relacionando las relaciones de intensidad entre los picos de los elementos metálicos y el pico de carbono de la matriz con las concentraciones de las muestras. Una curva de calibración ajustada permitirá predecir la concentración de Cu y Ni de muestras desconocidas. En la Tabla 4.2., se muestran las concentraciones de cada muestra medida.

Tabla 4.2. Muestras para curva de calibración

Muestra	Concentración CuSO₄ (g/L)	Cu en resina (g Cu/ kg resina seca)	Muestra	Concentración NiSO₄ (g/L)	Ni en resina (g Ni/ kg resina seca)
1	0,5	2,78	1	1	5,56
2	1	5,56	2	3	16,67
3	1,5	8,33	3	5	27,78
4	2	11,11	4	7	38,89
5	2,5	13,89	5	9	40,4
6	3	16,67	6	11	44,35
7	7,5	42,03	7	20	63,28
8	8	43,94			
9	10	52,62			
10	12	62,22			

Se obtuvieron dos curvas de calibración diferentes, una para cada metal. Para cada concentración, se calculó la relación 352,4 nm/247,8 nm para el Ni, y 521,8 nm/247,8 nm para el cobre, y las curvas de calibración resultantes se muestran en la Fig. 4.11. El límite de detección (LOD) se calculó para ambos elementos según la ecuación 3.1. [33].

$$LOD = \frac{3 s_B}{b} \quad (3.1.)$$

Donde s_B corresponde a la desviación estándar del background y b es la magnitud de la pendiente asociada a la parte lineal de la curva de la calibración.

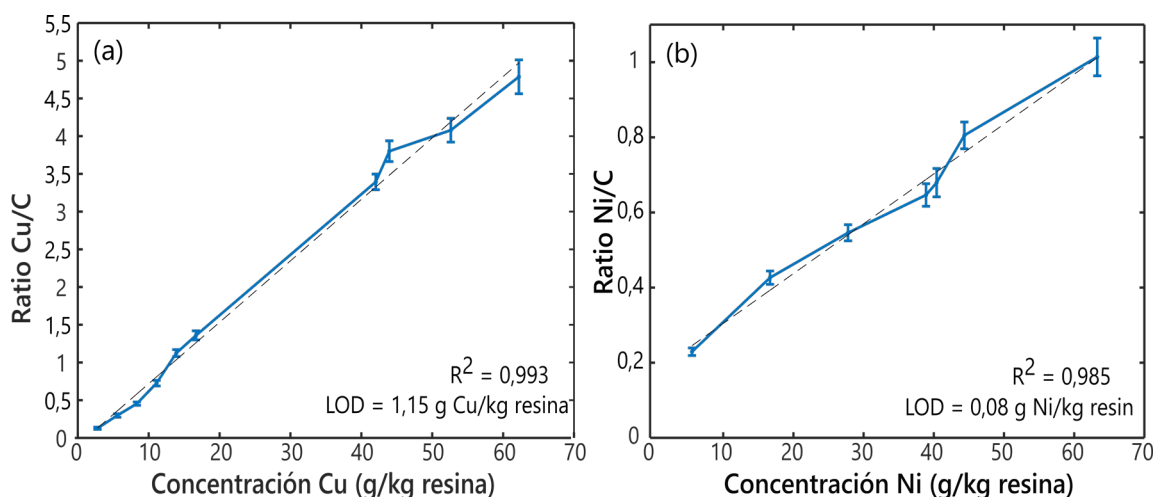


Figura 4.11. Curvas de calibración para el cobre (a) y el níquel (b). Las barras de error representan el error estándar de la media (SEM). A partir de las curvas de calibración, se ha calculado el límite de detección (LoD) tanto para el cobre como para el níquel. La RSD para ambos experimentos tiene un valor similar de 15,5%.

Los valores de R^2 para las curvas de calibración de Cu y Ni fueron calculados, obteniendo unos valores de 0,993 y 0,985 respectivamente. Estas curvas muestran una buena relación lineal entre la señal LIBS y el valor real de la concentración de Cu, siendo un poco menor para el Ni. A la luz de estos resultados, podría decirse que

queda demostrada la idoneidad de estas curvas de calibración para la medición de concentraciones de muestras de un solo componente.

4.3.2.2. Muestras bi-componente

Con el objetivo de observar cómo las intensidades de los picos de cobre y níquel se ven influidas por la presencia del otro elemento (es decir, los posibles efectos matriz), se prepararon muestras de resinas mixtas con ambos metales. Para ello, se prepararon 5 muestras variando la concentración de Cu con una concentración de Ni constante y, por otro lado, se fijó la concentración de Cu mientras se variaba la de Ni. En la Tabla 4.3. y la Tabla 4.4. se describen las concentraciones de las disoluciones mixtas de cobre y níquel en cada conjunto experimental de muestras de resina.

Tabla 4.3. Concentración de muestras bicomponentes para el estudio de la influencia de la presencia de níquel en las mediciones de cobre. Concentración de níquel fijada en 22,22 g/kg de resina.

Muestra	Concentración CuSO₄ (g/L)	Concentración NiSO₄ (g/L)	Cu en la resina (g Cu/ kg resina seca)	Ni en la resina (g Ni/ kg resina seca)
1	2	4	11,11	22,22
2	3	4	16,67	22,22
3	4	4	22,22	22,22
4	5	4	27,78	22,22
5	6	4	33,33	22,22

Para garantizar una misma concentración del elemento fijado, se procedió a la adsorción de los metales por separado. En un primer lugar se pusieron en contacto las resinas con la disolución del elemento con concentración 4 g/L. Una vez alcanzado el equilibrio se comprobó mediante balance de masas que la concentración del metal en la resina fue de 22,22 g/kg de resina seca.

Tabla 4.4. Concentración de muestras bicomponentes para estudiar la influencia de la presencia de cobre en las mediciones de níquel. Concentración de cobre fijada en 22,22 g/kg de resina.

Muestra	Concentración CuSO ₄ (g/L)	Concentración NiSO ₄ (g/L)	Cu en la resina (g Cu/ kg resina seca)	Ni en la resina (g Ni/ kg resina seca)
1	4	2	22,22	11,11
2	4	3	22,22	16,67
3	4	4	22,22	22,22
4	4	5	22,22	27,78
5	4	6	22,22	33,33

Después de este paso, se dividieron las resinas cargadas con un componente en 5 partes iguales y cada una de las cantidades de resina se pusieron en contacto con las diferentes disoluciones del segundo metal a adsorber. Por último y tras alcanzar el equilibrio por segunda vez con el segundo elemento, se midió la concentración real en el sólido y se procedió a medir las muestras de resina. Se puede observar en la Fig. 4.12. la evolución de la relación de intensidad del cobre con la concentración real de cobre en presencia de una concentración constante de níquel de 22,22 g/kg de resina seca. En la Fig. 4.12.a, esta relación es claramente lineal con un coeficiente de regresión de 0,98. La presencia de níquel en la muestra de resina no afecta a la correlación lineal entre la concentración de cobre y la relación de intensidad de Cu/C, como se esperaba.

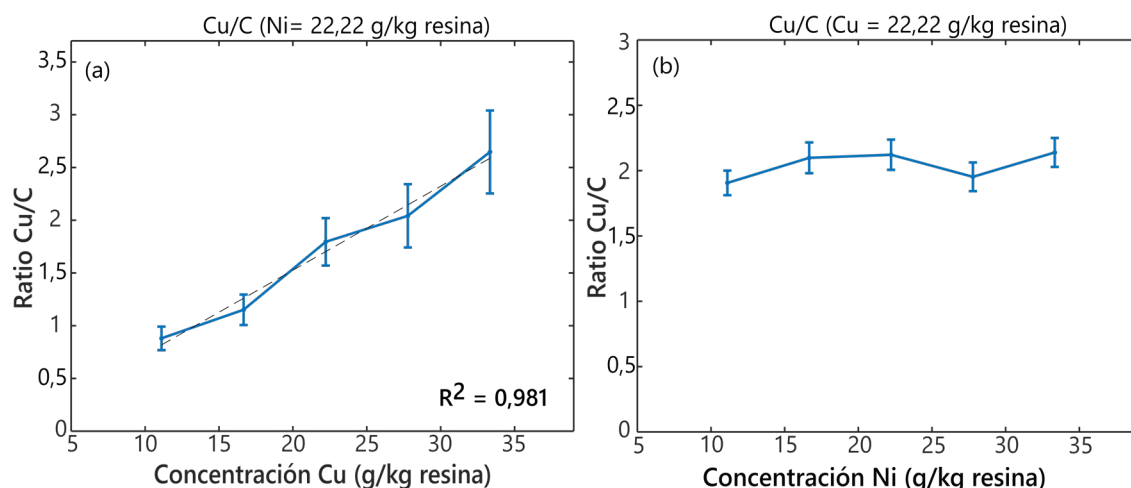


Figura 4.12. Relación entre la intensidad del ratio Cu/C y la concentración de Cu cuando la concentración de Ni es fija (a), cuando la concentración de Cu es fija y el Ni aumenta (b). Las barras de error representan el error estándar de la media (SEM). La RSD media de las mediciones fue del 47,8% (a) y del 18,1% (b)

Por otra parte, cuando la concentración de Cu es constante en 22,22 g/kg de resina, se observa que la intensidad de la relación del cobre no se ve afectada por la presencia creciente de níquel. Se supone que la relación Cu/C es constante a una concentración constante de cobre. Esta tendencia se exhibe en la Fig. 4.12.b, que muestra las relaciones Cu/C con una pequeña variación debida a la fluctuación intrínseca de la LIBS.

En el caso de la estimación de la concentración de níquel para una concentración fija de cobre, se puede observar que la relación de níquel depende linealmente de la concentración real de Ni. En la Fig. 4.13.a, la relación Ni/C aumenta cuando aumenta la concentración de níquel con un coeficiente de regresión de 0,97.

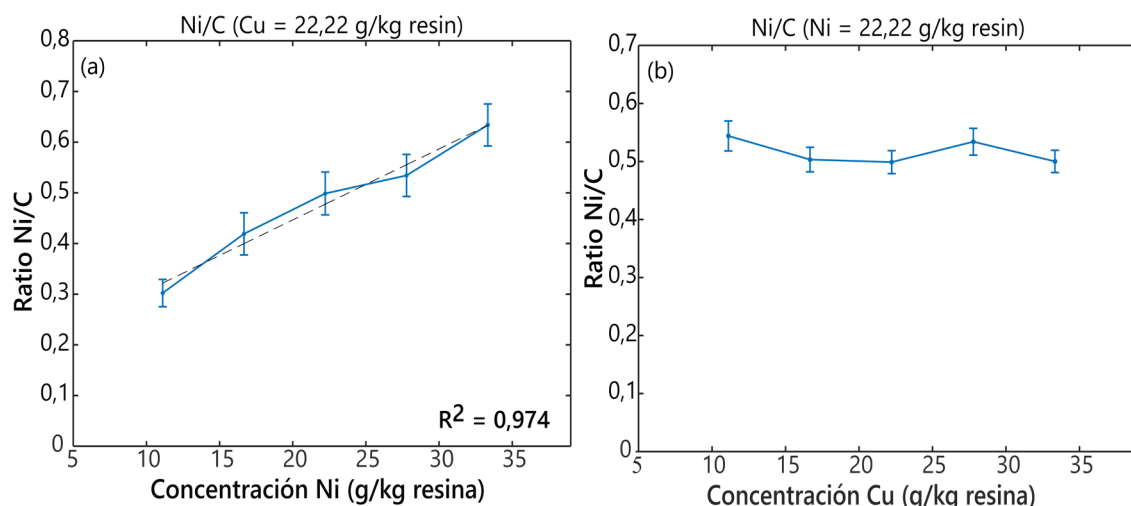


Figura 4.13. Relación entre la intensidad del ratio Ni/C y la concentración de Ni cuando la concentración de Cu es fija (a), cuando la concentración de Ni es fija y el Cu cambia (b). Las barras de error representan el error estándar de la media (SEM). La RSD media de las mediciones fue del 13,3% (a) y del 12,5% (b).

La Fig. 4.13.b muestra la evolución de la relación Ni/C a una concentración constante de Ni cuando la concentración de Cu aumenta. Como se ha indicado anteriormente en el caso de la relación de cobre, el valor de la relación Ni/C, cuando la concentración de níquel es constante, no debería variar con la concentración de cobre. En esta figura, la relación Ni/C presenta algunas pequeñas variaciones en torno a un valor constante alrededor de 0,5. Probablemente dichas variaciones se deban a la fluctuación intrínseca de la propia tecnología LIBS.

Tras observar el comportamiento de ambos metales, se puede concluir que la presencia de níquel no influye en el ratio de intensidad del cobre respecto al carbono y, a su vez, tampoco se puede apreciar que exista influencia en el cobre sobre el níquel. Por lo tanto, no se observaría ningún efecto matriz relacionado con la presencia de otro metal simultáneamente en la resina. Esto haría posible la predicción de la concentración de ambos metales con la recta de calibración individual.

4.3.2.3. Predicción de la concentración

Tras elaborar las curvas de calibración individuales de níquel y cobre, es necesario comprobar la exactitud de las predicciones para las muestras bi-componentes. Se probaron las mediciones de mezclas binarias dando los siguientes resultados.

Tabla 4.5. Concentración estimada de cobre en muestras bicomponentes con una concentración fija de níquel de 22,22 g/kg de resina seca

Muestra	Concentración real de cobre en la resina (g Cu/ kg resina seca)	Concentración estimada (g Cu/ kg resina seca)	Error relativo (%)
1	11,111	11,979	7,81
2	16,667	15,308	8,15
3	22,222	23,222	4,50
4	27,778	27,248	1,91
5	33,333	33,683	1,05
		Error medio (%)	4,69

En la Tabla 4.5., se muestra la concentración real de cobre en presencia de una concentración de níquel de 22,22 g/kg de resina junto con la concentración predicha basada en la curva de calibración individual de cobre. A primera vista, las concentraciones obtenidas empleando la curva de calibración son bastante precisas, mostrando un error medio de predicción del 4,69%.

En cuanto a la predicción de la concentración de níquel, mientras que la concentración de cobre se fija en 22,22 g/kg de resina, la Tabla 4.6. indica las concentraciones de níquel predichas obtenidas a partir de la curva de calibración individual de níquel aplicada a las muestras bi-componentes. El error medio de la predicción es del 7,98%.

Tabla 4.6. Predicción de la concentración de níquel en muestras bicomponentes con una concentración fija de cobre de 22,22 g/kg de resina seca.

Muestra	Concentración real de níquel en la resina (g Ni/ kg resina seca)	Concentración estimada (g Ni/ kg resina seca)	Error relativo (%)
1	11,111	9,812	11,69
2	16,667	18,584	11,50
3	22,222	24,577	10,60
4	27,778	27,255	1,88
5	33,333	34,742	4,22
		Error medio (%)	7,98

Se observa una tendencia a la reducción del error relativo cuando aumenta la concentración del metal, tanto para las concentraciones de cobre como de níquel. Las figuras 4.14. y 4.15. son gráficas de correlación que proporcionan una impresión visual de la precisión de la predicción de la concentración. Se presentan las concentraciones reales frente a las predichas para las predicciones de cobre y níquel. Se observa que las concentraciones predichas y las reales están muy correlacionadas (0,99 para el Cu, 0,98 para el Ni).

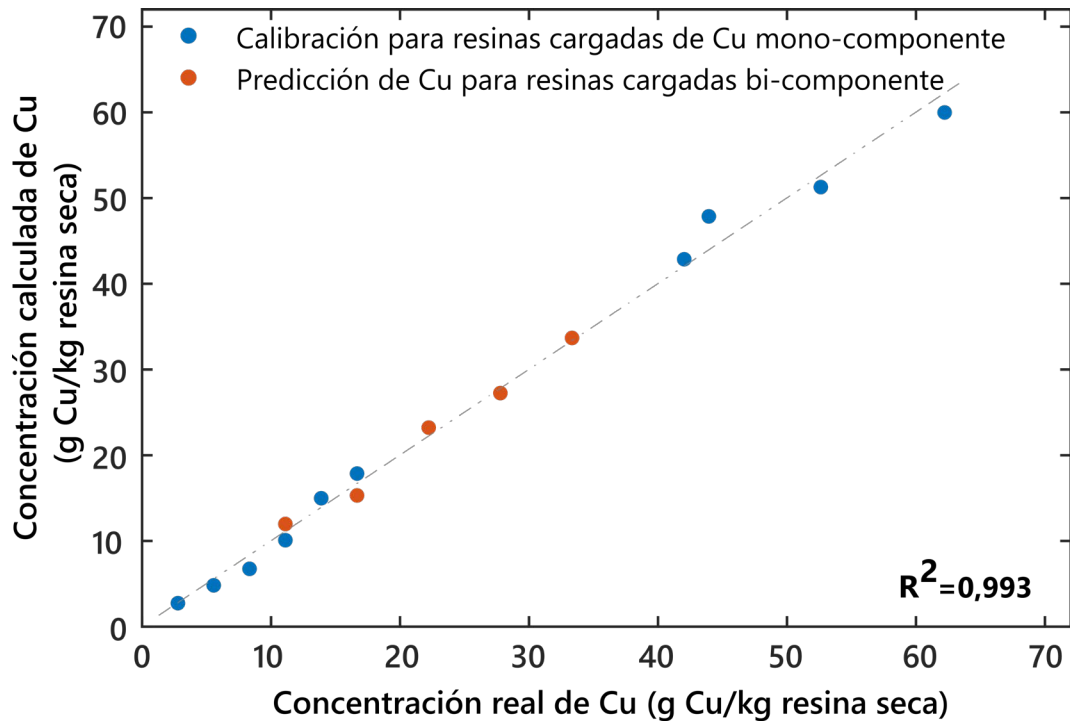


Figura 4.14. Correlación entre la concentración real y la concentración estimada de cobre.

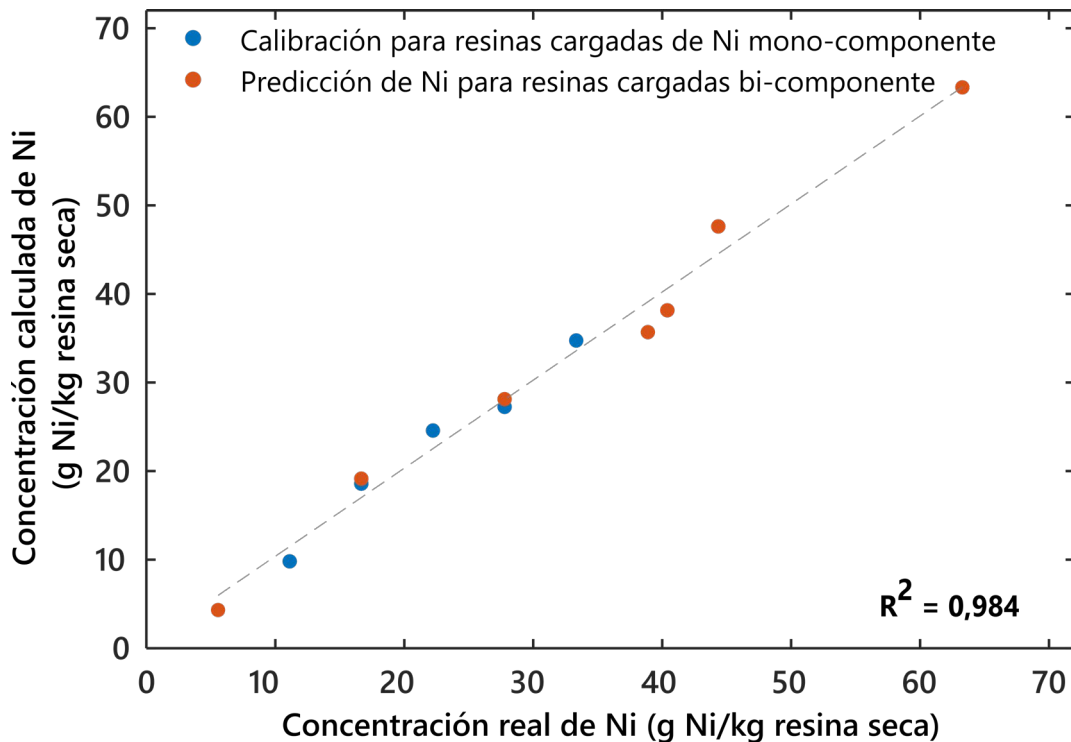


Figura 4.15. Correlación entre la concentración real y la concentración estimada de níquel.

4.4. Conclusiones

Este trabajo estudia por primera vez la idoneidad de la tecnología LIBS para medir la concentración de níquel y cobre en resinas quelantes selectivas para la recuperación de metales en aplicaciones de aguas residuales. Las curvas de calibración individuales de níquel y cobre muestran una alta correlación (0,99 y 0,98 respectivamente) entre la concentración real del metal adsorbido en la resina, y la relación entre las señales de intensidad de los picos de metal y carbono. Estos resultados hacen que las curvas sean adecuadas para predecir las concentraciones en resinas cargadas con un solo componente. También se ha estudiado la influencia de la presencia de otro metal adsorbido en la predicción de la concentración. La presencia de níquel en la concentración de cobre y viceversa no afecta a la forma en que las relaciones de intensidad dependen de la concentración. En cuanto a la precisión de la predicción, el error relativo medio de la predicción de la concentración de cobre fue del 4,69% y fue del 7,98% para la predicción del níquel. Las curvas de calibración para la resina de un solo componente proporcionan una buena predicción de la concentración basada en la intensidad de los picos de Cu y Ni cuando se mide la resina quelante cargada con dos componentes. La correlación entre la concentración predicha y la concentración real de cobre y níquel resultó ser lo suficientemente buena como para realizar el análisis de muestras de resina quelante desconocidas, con coeficientes de regresión de 0,99 para la concentración de cobre y de 0,98 para la de níquel.

Bibliografía

- [1] V. Prieto Sandoval, M. Jaca García, and M. Ormazabal, "Economía circular: relación con la evolución del concepto de sostenibilidad y estrategias para su implementación," *Mem. Investig. en Ing.*, vol. 15, no. 15, pp. 85–95, 2017.
- [2] Comisión Europea, "Circular Economy Action Plan," Bruselas, 2020.
- [3] Ellen Macarthur foundation, "Circular Economy System Diagram." [Online]. Available: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy/concept/infographic>. [Accessed: 05-Apr-2021].
- [4] F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 407–418, 2011.
- [5] L. Ulloa, E. Bringas, and M. F. San-Román, "Simultaneous separation of nickel and copper from sulfuric acid using chelating weak base resins," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 95, no. 7, pp. 1906–1914, 2020.
- [6] M. Monier, D. M. Ayad, Y. Wei, and A. A. Sarhan, "Preparation and characterization of magnetic chelating resin based on chitosan for adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions," *React. Funct. Polym.*, vol. 70, no. 4, pp. 257–266, 2010.
- [7] M. F. San Román, I. Ortiz Gándara, R. Ibañez, and I. Ortiz, "Hybrid membrane process for the recovery of major components (zinc, iron and HCl) from spent pickling effluents," *J. Memb. Sci.*, vol. 415–416, pp. 616–623, 2012.
- [8] M. F. San Román, E. Bringas, R. Ibañez, and I. Ortiz, "Liquid membrane technology: Fundamentals and review of its applications," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 85, no. 1, pp. 2–10, 2010.
- [9] R. S. Juang and R. C. Shiau, "Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration," *J. Memb. Sci.*, vol. 165, no. 2, pp. 159–167, 2000.
- [10] A. W. Bryson and K. A. Dardis, "Treatment of dilute metal effluents in an electrolytic precipitator," *WATER SA*, vol. 6, no. 2, pp. 85–87, 1980.
- [11] F. Akbal and S. Camci, "Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation," *Desalination*, vol. 269, no. 1–3, pp. 214–222, 2011.

- [12] J. E. Silva, A. P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha, and F. Castro, "Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge," *J. Hazard. Mater.*, vol. 120, no. 1–3, pp. 113–118, 2005.
- [13] N. Meunier, P. Drogui, C. Montané, R. Hausler, G. Mercier, and J. F. Blais, "Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate," *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 1, pp. 581–590, 2006.
- [14] S. Y. Kang, J. U. Lee, S. H. Moon, and K. W. Kim, "Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater," *Chemosphere*, vol. 56, no. 2, pp. 141–147, 2004.
- [15] M. I. Kandah and J. L. Meunier, "Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, no. 1–2, pp. 283–288, 2007.
- [16] M. Monier, D. M. Ayad, and A. A. Sarhan, "Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, and $\text{Ni}(\text{II})$ ions by modified natural wool chelating fibers," *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 348–355, 2010.
- [17] F. C. Wu, R. L. Tseng, and R. S. Juang, "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan," *Water Res.*, vol. 35, no. 3, pp. 613–618, 2001.
- [18] L. Zhou, Y. Wang, Z. Liu, and Q. Huang, "Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, and $\text{Ni}(\text{II})$ ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 2–3, pp. 995–1002, 2009.
- [19] S. Fernandes, I. S. Romão, C. M. R. Abreu, M. J. Quina, and L. M. Gando-Ferreira, "Selective separation of $\text{Cr}(\text{III})$ and $\text{Fe}(\text{III})$ from liquid effluents using a chelating resin," *Water Sci. Technol.*, vol. 66, no. 9, pp. 1968–1976, 2012.
- [20] C. C. Wang, C. Y. Chen, and C. Y. Chang, "Synthesis of chelating resins with iminodiacetic acid and its wastewater treatment application," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 84, no. 7, pp. 1353–1362, 2002.
- [21] F. D. Mendes and A. H. Martins, "Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 74, no. 1–4, pp. 359–371, 2004.
- [22] P. Littlejohn and J. Vaughan, "Selectivity of commercial and novel mixed functionality cation exchange resins in mildly acidic sulfate and mixed sulfate-chloride solution," *Hydrometallurgy*, vol. 121–124, pp. 90–99, 2012.

- [23] K. Sirola, M. Laatikainen, M. Lahtinen, and E. Paatero, "Removal of copper and nickel from concentrated ZnSO₄ solutions with silica-supported chelating adsorbents," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 88–100, 2008.
- [24] D. Kołodzyńska, "The effect of the novel complexing agent in removal of heavy metal ions from waters and waste waters," *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 3, pp. 835–845, 2010.
- [25] A. B. Botelho Junior, A. D. A. Vicente, D. C. R. Espinosa, and J. A. S. Tenório, "Recovery of metals by ion exchange process using chelating resin and sodium dithionite," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 4464–4469, 2019.
- [26] A. K. Sengupta, Y. Zhu, and D. Hauze, "Metal(II) Ion Binding onto Chelating Exchangers with Nitrogen Donor Atoms: Some New Observations and Related Implications," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 3, pp. 481–488, 1991.
- [27] J. Spencer, J. Stevens, C. Perry, and D. M. Murphy, "An EPR Investigation of Binding Environments by N-Donor Chelating Exchange Resins for Cu Extraction from Aqueous Media," *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 17, pp. 10857–10866, 2018.
- [28] X. Qiu, H. Hu, J. Yang, C. Wang, and Z. Cheng, "Removal of trace copper from simulated nickel electrolytes using a new chelating resin," *Hydrometallurgy*, vol. 180, no. February, pp. 121–131, 2018.
- [29] A. Wołowicz and Z. Hubicki, "The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolyamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions," *Chem. Eng. J.*, vol. 197, pp. 493–508, 2012.
- [30] "Purolite - Puromet MTS9600. Data sheet Puromet MTS9600." [Online]. Available: <https://www.purolite.com/product/es/mts9600>.
- [31] L. Ulloa, M. Martínez-Mincheró, E. Bringas, A. Cobo, and M. F. San-Román, "Split regeneration of chelating resins for the selective recovery of nickel and copper," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 253, no. June, p. 117516, 2020.
- [32] M. Martínez-Mincheró, L. Ulloa, A. Cobo, E. Bringas, M. F. San-Román, and J. M. López-Higuera, "Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of copper and nickel in chelating resins for metal recovery in wastewater," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 180, no. March, pp. 1–7, 2021.
- [33] D. W. Hahn and N. Omenetto, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields," *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, no. 4, pp. 347–419, 2012.

CAPÍTULO 5: LIBS aplicado al estudio del paleoclima

5.1. Motivación, contexto y antecedentes

El hallazgo de restos de conchas de moluscos marinos en numerosos yacimientos geológicos y arqueológicos ocurre de manera frecuente y se produce habitualmente en zonas cercanas al mar a lo largo de todo el planeta, desde bajas hasta altas latitudes [1]–[3]. Su presencia en dichos yacimientos se debe a la explotación de los recursos litorales llevados a cabo por los homínidos que habitaron estos lugares principalmente durante el Paleolítico Superior y el Mesolítico [4], [5]. Varios trabajos previos en el campo de la arqueología han demostrado que analizando los restos de conchas se pueden obtener importante información sobre patrones de comportamiento y movilidad humana o estrategias de subsistencia de las poblaciones prehistóricas [6], [7]. Además, las conchas también pueden considerarse como un “*proxy*” o archivo de información ambiental especialmente relevante en el contexto de la exploración de las condiciones marinas del pasado [8], ya que es inevitable que los componentes que conviven en un sistema estén influenciados por las condiciones climáticas que los rodean. Por ello, la composición elemental de las conchas que se encuentran en los distintos yacimientos, puede albergar información muy valiosa sobre las condiciones climáticas en el pasado. Las condiciones ambientales que requieren ciertas especies de moluscos marinos para vivir son muy específicas lo que las hace muy sensibles a los cambios climáticos. De hecho, el aumento actual en la temperatura del mar ya ha hecho cambiar los límites geográficos donde se encuentran ciertas especies marinas [9], [10]. La composición química de la concha durante el crecimiento del molusco podría ser dependiente de las condiciones ambientales del lugar en el que se encuentran, siendo especialmente influyente la temperatura del agua del mar. Además de los estudios taxonómicos en los que se observa cómo distintas especies cambian de hábitat debido a los cambios de

temperatura en su entorno, es importante llevar a cabo estudios esclerocronológicos que permitan interpretar las fluctuaciones intra-anales de temperatura en el pasado, lo que permitiría obtener conclusiones en materia de subsistencia y explotación de recursos marinos en los humanos de sociedades pasadas, así como de las condiciones climáticas en esas épocas [11]. La esclerocronología se puede definir como el estudio de la información conservada en las bandas de materiales esqueléticos que se van acumulando debido al crecimiento de los moluscos; con el objetivo de reconstruir perfiles de series temporales de datos, como pueden ser las variaciones térmicas, para así como de estudiar los patrones de crecimiento [12]. Aunque otros autores hacen distinción entre la esclerocronología, que es el estudio de la distribución física de los tejidos duros de crecimiento de los organismos (como puede ser la periodicidad de las líneas de crecimiento) y la escleroquímica que se usa para describir la aplicación de los análisis isotópicos o elementales a las series de crecimiento esclerocronológico [13], [14]. Para realizar estos análisis en las conchas, es importante conocer su estructura y composición. La mayor parte de las conchas de los moluscos están formadas principalmente por carbonato de calcio (CaCO_3). El CaCO_3 presente en las conchas puede aparecer en dos de sus formas polimórficas, es decir, que tienen la misma composición química pero diferente estructura cristalina, como son la calcita (estructura hexagonal) y el aragonito (estructura ortorrómbica)[15]. El uso de carbonatos biogénicos como el que forma parte de los moluscos, los foraminíferos o los corales, es fundamental para reconstruir las condiciones ambientales en el pasado en una amplia gama de escalas temporales. La utilidad de las conchas como archivos de información paleoclimática se debe a la manera en que los moluscos las forman. Las conchas se van formando mediante la precipitación de CaCO_3 en forma de incrementos de crecimiento a lo largo de su vida. De tal manera, que en su composición geoquímica poseen un registro temporal que refleja las condiciones ambientales durante su crecimiento. Por ejemplo, para conocer la estación de recogida de los moluscos, se puede deducir a partir de los valores obtenidos en los últimos incrementos de crecimiento. Estos últimos incrementos de carbonato se sitúan en el borde de la concha y son depositados

inmediatamente antes de que se produzca la muerte del molusco. Si se comparan los valores que se obtienen de estos bordes con los valores mínimos y máximos anuales que se registran a lo largo del crecimiento de la concha, se pueden obtener datos fiables acerca de su recogida.. Esta información es clave para comprender e interpretar las prácticas de búsqueda de alimentos y su disponibilidad en el pasado, así como los patrones de asentamiento en las comunidades prehistóricas.

Respecto a los análisis químicos llevados a cabo para obtener información paleoclimática, el más habitual es el análisis de isótopos estables de oxígeno. En este tipo de análisis se estudia la relación o ratio que existe entre dos isótopos estables de oxígeno, en concreto entre el más pesado ^{18}O y el más ligero ^{16}O cuya relación ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) se expresa como $\delta^{18}\text{O}$. La técnica utilizada para conocer la abundancia de relativa de estos isótopos se denomina Espectrometría de Masas de Relaciones Isotópicas (IRMS, de sus siglas en inglés). La relación de isótopos de oxígeno que se encuentra en el CaCO_3 de la concha ($\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}}$) es constante si la temperatura de la superficie del mar (TSM) o la relación isotópica del oxígeno del agua en el que habita el molusco ($\delta^{18}\text{O}_{\text{agua}}$) son constantes. Sin embargo, el ratio $\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}}$ puede sufrir una variación en el caso de que se produzca un cambio en alguno de estos parámetros. Por lo tanto, los moluscos que vivan en zonas donde la salinidad marina es normal, y suponiendo la $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua}}$ constante, verán su fraccionamiento isotópico controlado por los cambios de temperatura del agua circundante [16]. Cuanto menor sea la temperatura del medio, mayor cantidad de ^{18}O en el CaCO_3 que se forma, es decir, mayor $\delta^{18}\text{O}$ [17], [18].

Diversos estudios han realizado análisis de isótopos en carbonatos biogénicos resultando muy efectivos como paleotermómetros, ya que reflejan de manera fiable la temperatura a lo largo de la vida del molusco [14], [16], [19]. Los ratios de isótopos estables de oxígeno medidos en las conchas de moluscos marinos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}}$) han demostrado ser unos potentes registradores de las variaciones estacionales de la temperatura de la superficie del mar (TSM) a lo largo del año que se produjeron en épocas pasadas[11], [20]–[23]. A pesar de los prometedores resultados, existen diversas desventajas con el uso de este indicador para llevar a cabo análisis de reconstrucción

paleoclimática. Una de ellas es que el análisis del fraccionamiento isotópico de oxígeno es dependiente de la composición isotópica del agua del mar $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua}}$ [12], [24], [25]. Esto implica una gran limitación en los casos en los que no se conoce los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua}}$. Otra desventaja reseñable de este método se pone de manifiesto cuando se han de llevar a cabo estudios que requieren el análisis de un gran número de especímenes. Esto supondría un gran número de muestras a obtener de cada ejemplar a analizar, resultando en un procedimiento que implica un gasto elevado de tiempo y de recursos económicos.

Con el objetivo de evitar las limitaciones de los análisis isotópicos, se han buscado alternativas a este indicador. Se ha encontrado una variable que también podría verse influida por la temperatura del mar como es la concentración de elementos traza o minoritarios, como pueden ser el magnesio (Mg), el estroncio (Sr) o el litio (Li) en las conchas de los moluscos marinos. Estos elementos, en especial el Sr y el Mg se incorporarían a las conchas de ciertas especies mediante la sustitución del calcio en la red cristalina de la calcita o el aragonito [26]–[28]. De hecho, aunque ambos iones son capaces de sustituir al calcio, el grado de sustitución iónica difiere entre ambos polimorfos. La red cristalina del aragonito favorece la sustitución del calcio por iones con radios de tamaños superior, como es el estroncio, mientras que en la red cristalina de la calcita se favorece la sustitución por iones de radio más pequeño, como es el caso del magnesio [29]. Por otra parte, es necesario comprobar el grado de idoneidad de los indicadores ambientales usados para la reconstrucción paleoclimática y el estudio de los patrones de comportamiento prehistóricos. Para este fin, antes de aplicar estos métodos a las muestras arqueológicas, se han de llevar a cabo previamente estudios con muestras modernas, que hayan crecido en condiciones ambientales conocidas, para así comprobar si describen bien los cambios de temperatura anuales [11]. Los ratios de elementos traza en los carbonatos biogénicos, más comúnmente Mg/Ca y Sr/Ca, han sido ampliamente investigados como potenciales registros de temperatura o “proxies” para servir como complementos o alternativas al análisis de $\delta^{18}\text{O}$ en carbonatos [30], [31]. Habitualmente, los análisis de elementos traza se realizan mediante las

tradicionales técnicas espectrométricas como son, por ejemplo, la Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES, de sus siglas en inglés) [32], la Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) o la ICP-MS acoplada a un sistema que introduce la muestra en estado sólido mediante la Ablación Laser (LA-ICP-MS) [31]. Mediante estas técnicas es posible obtener concentraciones molares de los elementos minoritarios presentes en los carbonatos y obtener las relaciones molares entre dichos elementos y el calcio. Estas tecnologías han demostrado ser una buena alternativa a las medidas de isótopos de oxígeno para analizar tasas de crecimiento y los ciclos anuales de temperatura [33]. A pesar de los buenos resultados, hay estudios que sugieren que estas relaciones entre los elementos traza presentes en los carbonatos y la temperatura del mar es diferente según la especie o el lugar donde se produce el crecimiento de los moluscos [34], [35]. Por ello, es necesario el desarrollo de estudios en diferentes especies procedentes de diversos lugares para confirmar que estas relaciones elementales pueden ser utilizadas como indicadores paleoclimáticos. En cuanto a las especies de lapas, pertenecientes al género *Patella*, éstas son halladas frecuentemente en yacimientos de la costa cantábrica en el Norte de España. Debido a su alta disponibilidad en concheros de esta zona geográfica, es de interés conocer su idoneidad como archivos paleoclimáticos. Estudios previos analizaron la relación de isótopos de oxígeno en las variedades *P.depressa* y *P.vulgata* y demostraron su viabilidad como archivos paleoclimáticos [36], [37]. Asimismo, las relaciones elementales Mg/Ca y Sr/Ca con la temperatura del mar se han estudiado en concha de lapas diferentes trabajos. Ferguson et al.[11] observaron una regresión $R^2=0,79$ entre Mg/Ca medida con ICP-MS y la temperatura del agua en las capas de calcita de ejemplares de *P.caerulea* y *P.rustica*. Sin embargo, otros estudios obtuvieron una baja relación entre ambas variables en dos ejemplares de *P. vulgata* [35].

La principal desventaja de la aplicación de las habituales técnicas espectroscópicas como el ICP-OES, o ICP-MS, es la gran cantidad de tiempo que requiere su proceso de muestreo. Para medir un ejemplar de molusco es necesario la toma de micro-muestras de carbonato de la concha en diferentes puntos espaciales desde el ápice de la concha

hasta el borde, pudiendo abarcar varios centímetros de distancia este recorrido. El número de puntos de muestreo necesario es grande si se tiene en cuenta que típicamente se toman muestras cada 100-150 μm para tener una resolución temporal suficiente, incluso 50-100 μm para una alta resolución [38]. Además, cada una de estas muestras de material es sometido a un proceso de digestión en medio ácido previo a su medida, lo cual es un proceso tedioso que consume gran cantidad de tiempo debido al alto número de muestras a analizar por cada espécimen. La aplicación de la técnica LIBS para la obtención de relaciones elementales podría ser la solución de estas desventajas, ya que la preparación de las muestras es prácticamente despreciable. Esta técnica reduciría notablemente el tiempo de análisis, especialmente cuando el objetivo es analizar un gran número de ejemplares de una misma especie o un mismo yacimiento. La técnica LA-ICP-MS cumple con los requisitos previamente mencionados, ya que no es necesaria la preparación de las muestras, ni su digestión ácida previa a las medidas. Por el contrario, su instrumentación es considerablemente más compleja y costosa que el LIBS [39], [40]. El uso de LIBS para la medida de ejemplares de lapa reduce el tiempo de análisis de cada ejemplar en un factor de 20 veces respecto al tiempo necesario para medirlo con ICP-OES [41]. Debido a esto, LIBS se ha convertido en una herramienta a tener en cuenta para este tipo de análisis que involucran numerosas muestras.

Este trabajo se ha centrado en el uso de LIBS para obtener las relaciones Mg/Ca de moluscos marinos y, más concretamente, en diferentes especies de lapas. El objetivo de esta investigación es el desarrollo de la tecnología LIBS como un método alternativo para medir las relaciones elementales. En una primera aproximación se ha comprobado que las relaciones Mg/Ca medidas en calcita a lo largo de la línea de crecimiento de las lapas siguen una tendencia cíclica coincidente con los ciclos de temperatura del agua y con los obtenidos mediante el uso de la técnica ICP-OES. Posteriormente, y debido a que LIBS no proporciona relaciones molares entre elementos, se ha aplicado el algoritmo Calibration-Free LIBS (LIBS sin calibración) que permite calcular las concentraciones molares de los elementos a partir de los espectros medidos con la

técnica LIBS [42], [43]. Por último, se ha ajustado y validado la aplicación del algoritmo CF-LIBS en el carbonato biogénico de lapas *P. depressa* mediante la comparación de este método y una técnica ampliamente aplicada y aceptada para la obtención de concentraciones molares, como es la LA-ICP-MS.

5.2. Equipo experimental y método

Para la realización de los análisis elementales en conchas de lapas se han utilizado distintas configuraciones experimentales que se detallan a continuación.

5.2.1. Método de obtención de lapas modernas y preparación de muestras

Para la realización de este trabajo se han llevado a cabo medidas en lapas arqueológicas y lapas modernas. Los ejemplares de lapas arqueológicas fueron hallados en un conchero del yacimiento arqueológico de la cueva de El Mazo (Llanes, Asturias). Las lapas modernas fueron capturadas en la playa de Langre, en el litoral de la Costa Cantábrica (Fig. 5.1.) entre los años 2012 y 2015. Cada conjunto de conchas a analizar fue recogido en diferentes momentos del año para poder reflejar todas las estaciones. Una vez recolectadas las lapas se sumergieron en agua hirviendo para sacrificarlas, evitando de esta forma que siguieran depositando más carbonato cálcico en la concha. Para poder acceder al eje de crecimiento máximo de la concha (Fig. 5.2.) es preciso cortar la concha por dicho eje y obtener dos secciones que permitan ser medidas tanto con LIBS, como con ICP-OES o LA-ICP-MS.

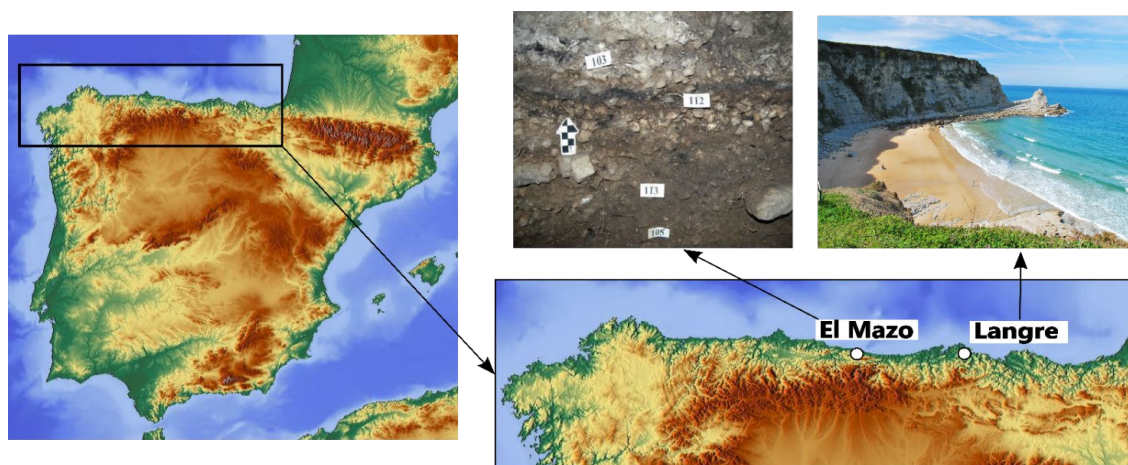


Figura 5.1. Situación geográfica de la playa de Langre y el yacimiento de El Mazo. (mapas de: <https://maps-for-free.com/>)

Antes de realizar el corte de las lapas, es necesario protegerlas de la posible rotura. Para evitarlo, las conchas se recubren de manera parcial con resina epoxi metálica a lo largo de su eje de crecimiento máximo. De esta manera, pueden cortarse y obtenerse dos secciones paralelas al eje máximo o bien dividir la lapa en dos mitades dejando accesible el eje máximo de crecimiento para su medición. A continuación, se realizaron los cortes con una sierra de baja velocidad (Buehler Isomet 1000) y un disco de diamante de 0,5 mm de ancho. La sección obtenida (de entre 1,5 mm y 3 mm de espesor) fue fijada posteriormente en un portaobjetos de vidrio utilizando la resina epoxi metálica previamente mencionada y, por último, fue pulida sobre plataformas de vidrio con grano de carburo de silicio (SiC) de tipo 600 y 800. Por último, se pulieron con polvo de diamante de 1 μ m hasta hacerse visibles las líneas de crecimiento. Para la medida de $\delta^{18}\text{O}$ o de Mg/Ca mediante ICP-OES se siguió la metodología propuesta por otros autores para las lapas [11], [38].

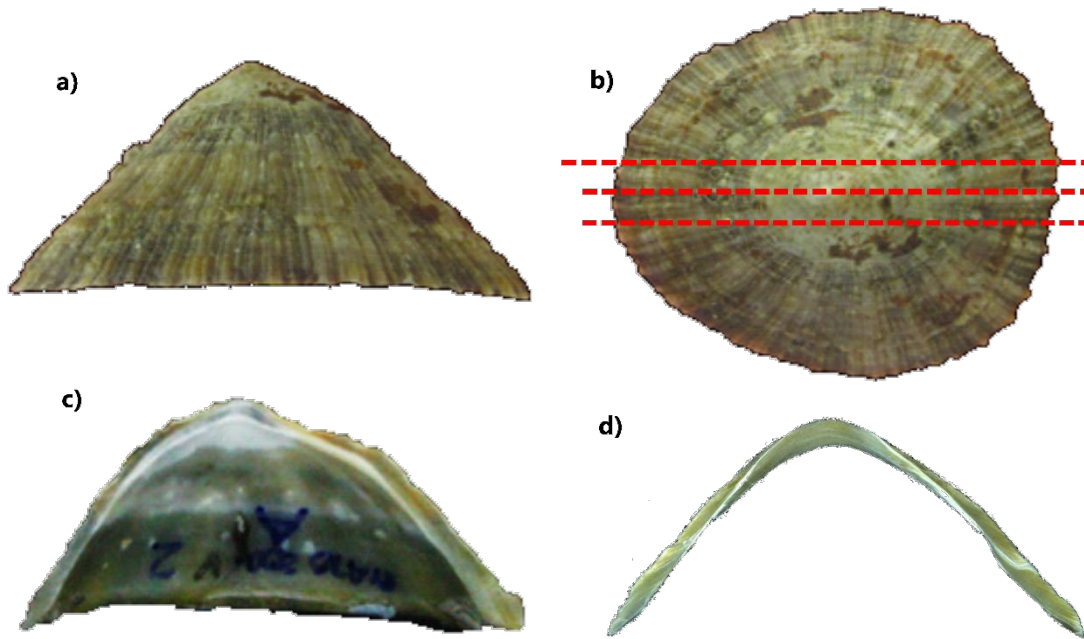


Figura 5.2. a) vista transversal de *Patella vulgata*. b) vista cenital mostrando las líneas de corte para obtención de las secciones paralelas al eje de crecimiento, o su división en dos mitades. c) mitad de una lapa lista para ser medida y d) sección de una lapa para ser adherida en un portaobjetos.

En un primer paso, es necesario extraer las micro-muestras de carbonato de la capa de calcita $m+2$ que se van analizar. Para este fin se utilizó un micro-taladro (New Wave MicroMill) con una broca de 1 mm. Las muestras se van tomando cada 100-200 μm siguiendo la dirección de crecimiento; empezando por la parte de carbonato que se depositó más recientemente, es decir, el borde de la concha, hacia el ápice. El mismo procedimiento de corte de lapas y toma de micro-muestras se sigue tanto para las lapas modernas recolectadas en vivo, como para las lapas arqueológicas halladas en algún yacimiento. Posteriormente, se realizaron las medidas con el montaje de LIBS.

5.2.2. Láser y espectrómetro Czerny-Turner con CCD intensificado

La primera configuración experimental se muestra en la Fig. 5.3. El láser utilizado es un láser de Nd:YAG pulsado Q-Switched (Lotis LS-2147) que emite a una longitud de onda

de 1064 nm. La duración de los pulsos es de 16 ns con una tasa de repetición regulable hasta 10 Hz. El haz láser de un diámetro de 8 mm es enfocado en la muestra mediante una lente de sílice fundida de 75 mm de focal. Una cámara CCD de visión industrial (AVT Guppy F-033) se sitúa de manera coaxial a la óptica de focalizado del láser, permitiendo el visionado en una pequeña ventana (7x5 mm) de la superficie de la concha alrededor del punto focal del láser.

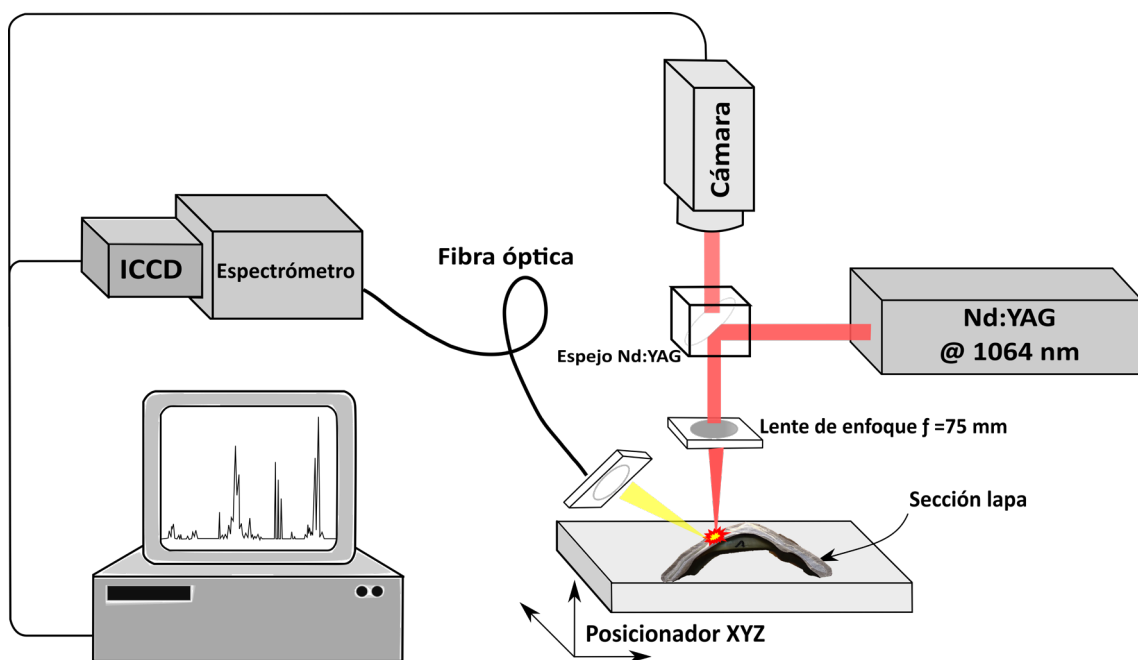


Figura 5.3. Equipo experimental.

El montaje cuenta con una plataforma motorizada con desplazamiento en los ejes XYZ con una resolución y precisión espacial menor a 1 micra. Esta plataforma permite automatizar con precisión el desplazamiento por la sección de la concha además de corregir la altura focal en tiempo real en el caso de que la muestra cuente con una superficie irregular. El plasma generado con el pulso láser fue recogido mediante una fibra óptica de 600 μm de diámetro acoplada a un espectrómetro de tipo Czerny-Turner modelo Acton SP-300i con un detector CCD intensificado PIMAX-3 de Princeton Instruments. Este tipo de espectrómetro permite tener varias redes de difracción (150, 1200 y 1800 líneas/mm) para poder utilizarlo según las diferentes necesidades

experimentales. Las redes de difracción con un gran número de líneas permiten tener alta resolución, pero un bajo rango espectral, sin embargo, las redes con menor número de líneas ofrecen un mayor rango del espectro a costa de perder resolución.

5.2.3. Láser de doble pulso y espectrómetro multicanal

El segundo montaje experimental comprende un láser de doble pulso de tipo Nd:YAG Q-switched (Lotis LS-2134D) operando a una longitud de onda de 1064 nm. La duración del pulso es de 16 ns y su frecuencia hasta 10 Hz. En esta configuración el espectrómetro multicanal utilizado para la captura de espectros es uno de tipo CCD con 8 canales, modelo Avantes ULS2048-USB2-RM. Este espectrómetro abarca un rango espectral desde 178 nm hasta 889 nm y tiene una resolución variable en cada canal variando entre 0,015 nm y 0,060 nm. El plasma formado en la superficie de la muestra es capturado por dos fibras consecutivas, la primera fibra puede ser de 800 μm o de 1mm de diámetro y se acopla a una segunda fibra que consta de un "bundle" de 8 fibras de 200 μm de diámetro de núcleo cada una, que conducen la luz a cada uno de los 8 canales del espectrómetro. El resto de los componentes del montaje, tanto el posicionador XYZ, la cámara de visionado de la muestra y las lentes focales, son iguales a la configuración de la sección 5.2.2.

5.2.4. Algoritmos aplicados

5.2.4.1. Calibration-Free LIBS

Uno de los objetivos de este estudio es obtener las relaciones molares de Mg y Ca en las conchas de las lapas a partir de los espectros obtenidos con LIBS. Para ello se ha implementado el algoritmo conocido como Calibration-Free LIBS. El procedimiento, explicado en la sección 4.2.1., se implementó mediante un script de Matlab en el que se siguen una serie de pasos que se describen a continuación:

1. Detección del número de espectros válidos. En primer lugar, el programa detecta el primer pulso válido de cada ráfaga de cada punto espacial, ya que hay un número de pulsos iniciales para los que no se activa el láser con el objetivo de conseguir una medida del ruido de fondo electrónico del espectrómetro. Con este dato y con el número de pulsos que se disparan en cada punto espacial se obtiene la Fig. 5.4., donde se muestra visualmente los espectros válidos en cada punto.

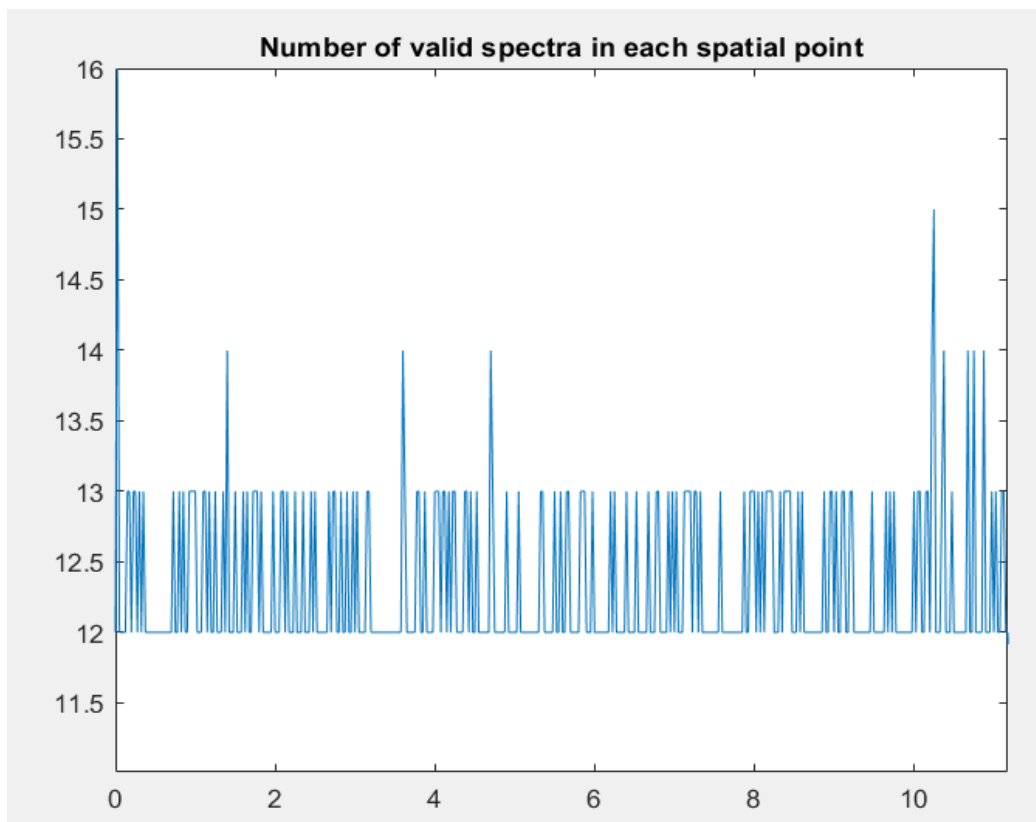


Figura 5.4. Cantidad de espectros válidos en cada punto espacial.

2. Cálculo y corrección del ruido electrónico. Con el valor medio de los espectros no válidos (ruido) se obtiene un espectro promedio. Este corresponde al espectro de ruido electrónico que se debe de restar a todos los espectros válidos.

3. Normalización de los espectros. En el caso de querer normalizar el espectro, hay una opción para normalizarlos, en la que se divide cada espectro entre su energía, estimada como la intensidad integrada para todas las longitudes de onda.
4. Corrección de la irradiancia. Este paso es primordial para la aplicación de CF-LIBS. Mediante el uso de lámpara calibrada en irradiancia se obtiene una variable que es la respuesta del espectrómetro. Cada uno de los espectros se divide por esta variable y de esta forma se corrige la irradiancia.
5. Eliminación de las líneas de emisión solapadas o en zonas de muy baja sensibilidad. Cuando se mide un nuevo tipo de muestra se seleccionan en el código qué líneas de emisión se quieren usar, a priori. Sin embargo, puede ocurrir que algunas de ellas estén solapadas. El programa considera que dos líneas están solapadas si la distancia entre ellas es menor que 3 veces la resolución FWHM del espectrómetro en esa longitud de onda. Además, en las longitudes de onda de los extremos de algunos canales, la sensibilidad es muy baja. Las líneas en esa zona pueden parecer exageradamente intensas debido a la corrección de la irradiancia. Este análisis avisa al usuario si alguna de las líneas está solapada o tiene baja sensibilidad para tomar la decisión de no contar con ella para el CF-LIBS.
6. Búsqueda de líneas de emisión saturadas o de muy baja intensidad. Se buscan y se marcan líneas muy poco intensas o saturadas, para poder descartar o bien algunas líneas para todo el análisis, o bien espectros completos. Este paso es fundamental para evitar que líneas saturadas sean consideradas para obtener el espectro promedio de una ráfaga de pulsos en un punto espacial.

7. Eliminación de la radiación de fondo (*baseline*). El programa ofrece la posibilidad de eliminar la radiación de fondo bien mediante el algoritmo propuesto por Yun et al (2009) o bien airPLS (Zhang, 2010).
8. Evaluación del ajuste y toma de referencias. En este paso el programa evalúa cómo de bueno es el *fitting* de los picos y se buscan las longitudes de onda exactas que abarca el pico. Esto se realiza sobre un espectro promedio de todos los que hayan quedado como válidos, o bien de un espectro de un punto espacial concreto. A partir de ese espectro, se buscan, para cada línea de emisión, las longitudes de onda que abarca cada pico/línea. Esta decisión se aplica luego para todos los puntos espaciales la misma, en caso de no aplicarlo, los valores de concentración obtenidos tienen más variabilidad a lo largo de una secuencia de puntos espaciales. Aquí el programa muestra el ajuste (Fig. 5.5.) que hace de cada uno de los picos que se están teniendo en cuenta para los cálculos mediante CF-LIBS.

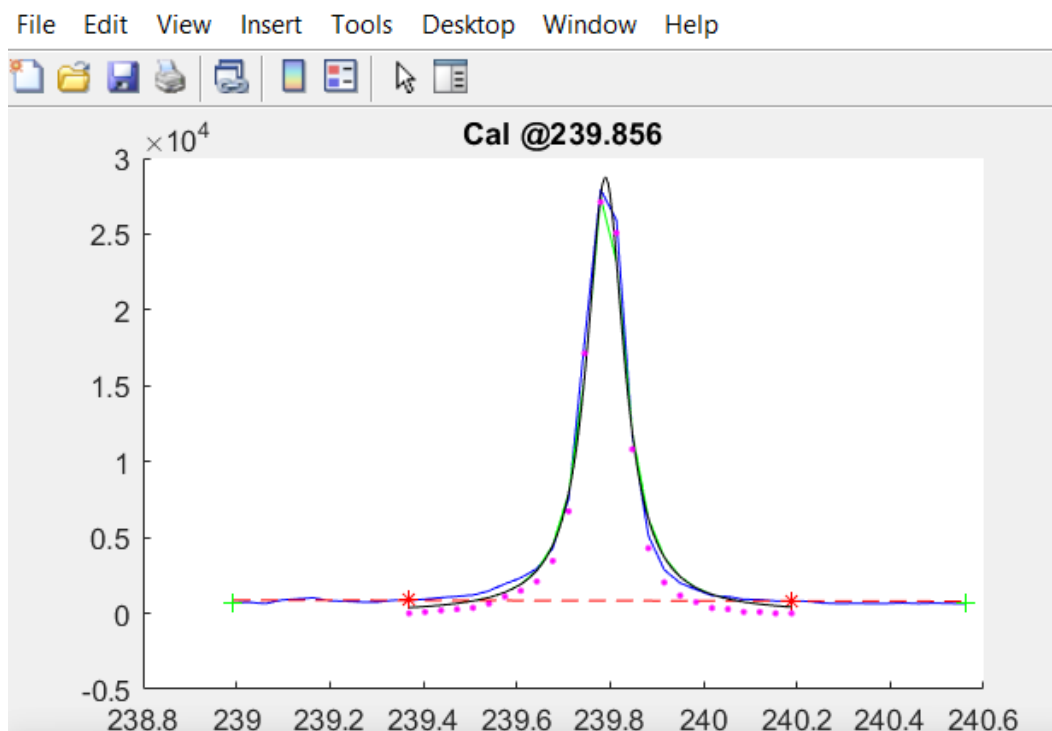


Figura 5.5. Ejemplo de ajuste de un pico de Ca en un espectro obtenido en lapas.

También se muestra una imagen del espectro con todas las líneas de emisión identificadas por cada elemento (Fig. 5.6.). Es conveniente mirar esta identificación de picos para cada nuevo tipo de muestra que se mide.

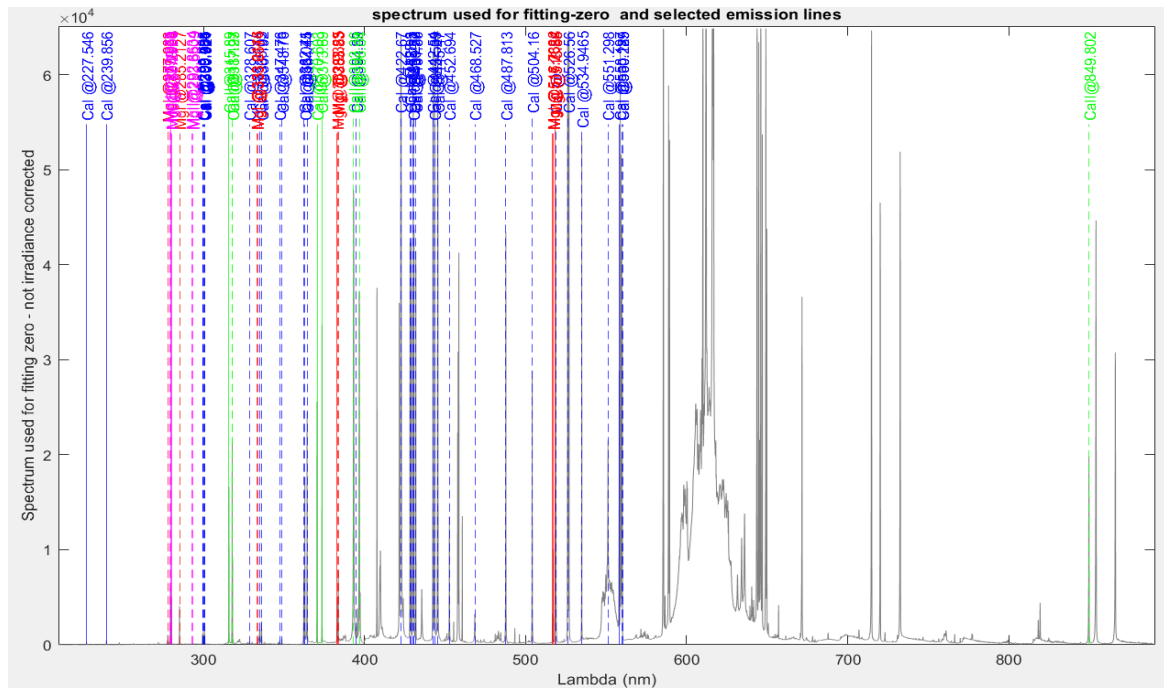


Figura 5.6. Identificación de líneas de emisión de cada elemento en el espectro.

9. Espectro promedio y ajuste de picos. En este momento se calcula el espectro promedio de cada punto espacial y se hace el ajuste de picos punto a punto. El programa emite un aviso en el caso de que el ajuste de un pico tenga un porcentaje de error demasiado elevado. También emite un aviso en el caso de que un pico sea demasiado ancho, estrecho o flojo y lo marca como no válido para no incluirlo en los Boltzmann-Plot. Además, muestra como es el porcentaje de error del ajuste de cada pico a lo largo de cada punto espacial (Fig. 5.7.).

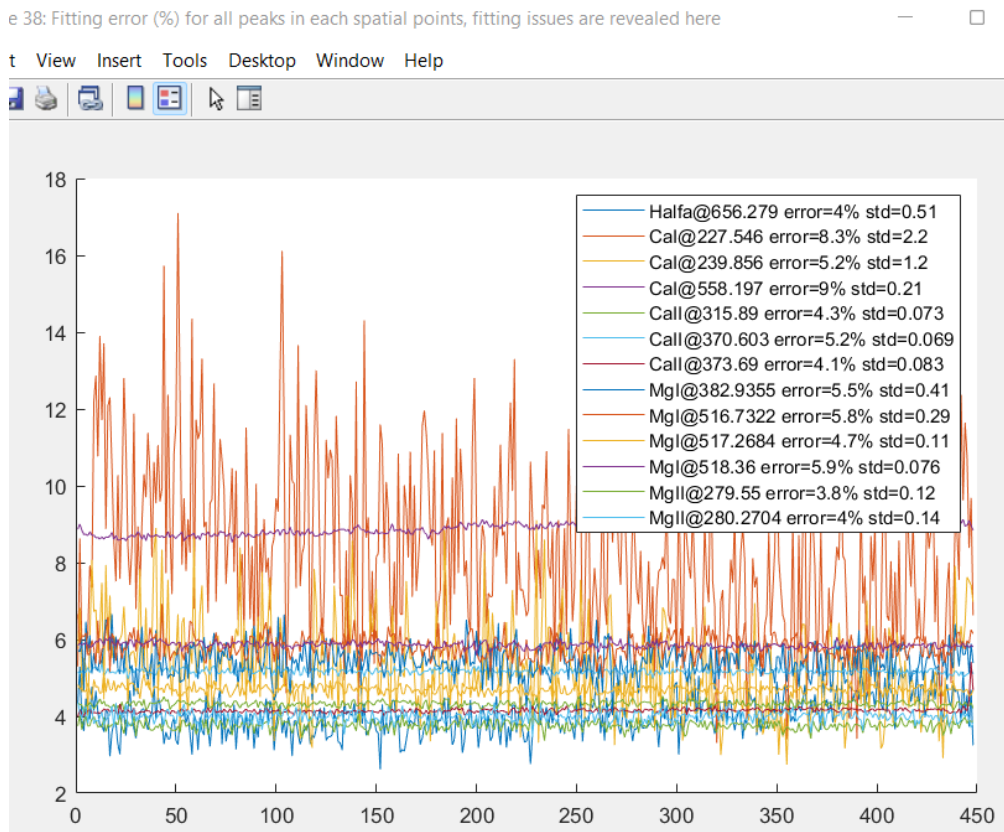


Figura 5.7. Porcentaje de error de ajuste de cada pico en cada punto espacial de la muestra.

10. Elaboración de los Boltzmann-plots. Se representan los gráficos de Boltzmann en cada punto espacial (Fig. 5.8.). De aquí se obtiene el valor de la temperatura del plasma (T_e) a través de la pendiente de la recta. El programa permite hacerlo de diferentes formas: tomando un valor de T_e para cada especie y luego calculando la media, o bien se hace un ajuste multiespecie único, es decir se hacen múltiples ajustes lineales restringidos a tener una única pendiente.
11. Cálculo de la densidad electrónica del plasma (N_e). Se calcula para todas las líneas de emisión de las que se disponga de su valor de la constante w de Stark, y también para el pico de H alfa.

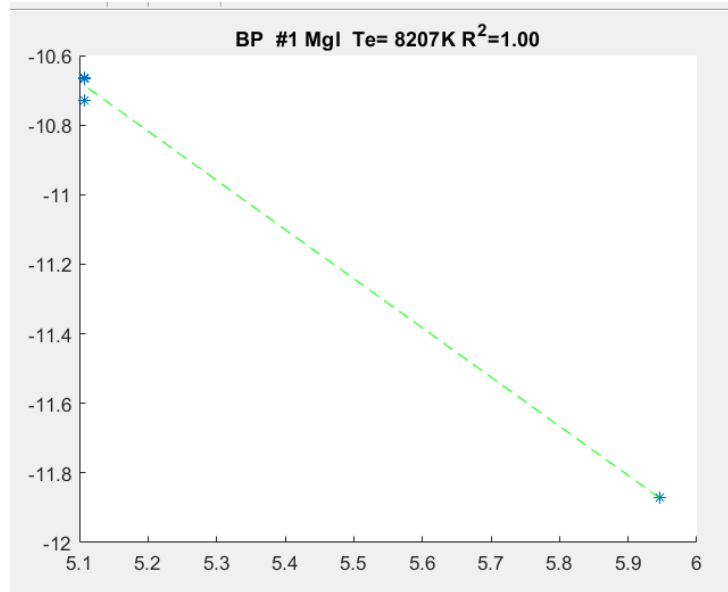


Figura 5.8. Ejemplo de Boltzmann plot para el Mg I para un punto espacial de una lapa.

12. Cálculo iterativo del Saha-Boltzmann plot (Fig. 5.9.). Partiendo de los valores de Te y Ne calculados previamente se produce una iteración hasta llegar a converger en un valor final de Te y Ne. También se calcula la ordenada en el origen del Saha-Boltzmann plot de donde sale la concentración de los elementos.

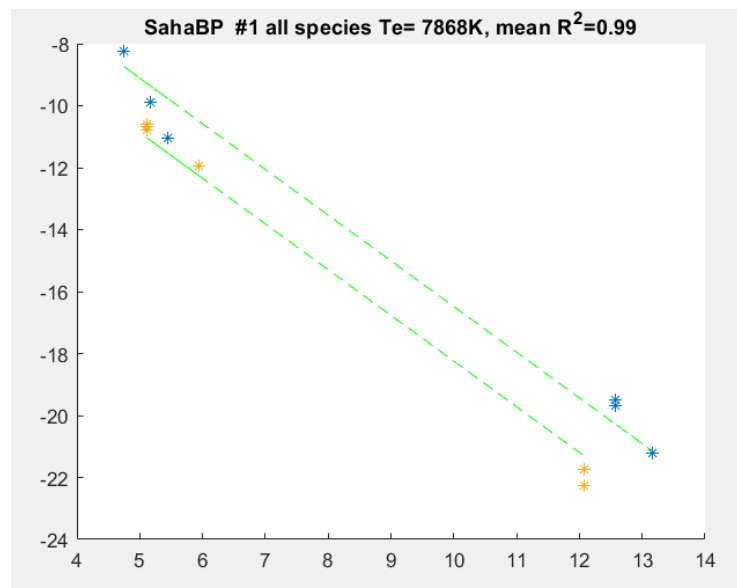


Figura 5.9. Ejemplo de Saha-Boltzmann plot de todas las especies de Ca y Mg.

13. Cálculo de las concentraciones. Las concentraciones se obtienen del SahaBP de una especie dada, o del SahaBP de todas las especies juntas. Además, también es posible extrapolar las concentraciones de los iones a partir de los elementos neutros usando la ecuación de Saha-Eggert.
14. Se genera la variable "ratio_to_export". Esta variable almacena los valores de las relaciones de las concentraciones en cada punto espacial. El programa permite elegir qué representa ese ratio de variables. Puede ser concentraciones molares, en peso o calculando la concentración de los iones a partir de los neutros (paso 13). Esta variable serán las concentraciones resultado.
15. Al finalizar se guarda una copia del programa ejecutado con una marca temporal en el nombre para que quede registro de cómo se ha hecho el procesado. Además, se guarda también un archivo "processing_output.txt" con todo lo que se ha impreso en pantalla al procesar, así se pueden analizar todos los avisos y las decisiones que se han ido determinando y los resultados intermedios que se van obteniendo.

5.2.4.2. Singular Spectrum Analysis SSA

Una desventaja de la aplicación de LIBS para el análisis elemental es la variabilidad observada en las series secuenciales de relaciones elementales Mg/Ca obtenidas mediante esta técnica. Aunque este impedimento no parece interferir en gran medida en la correcta estimación de la estación de captura de los moluscos, se ha utilizado un procedimiento con el objetivo de eliminar las variaciones a pequeña escala, pero conservando las oscilaciones de mayor temporalidad. Para ello se ha aplicado el Singular Spectrum Analysis (SSA), un método no paramétrico que descompone las series elementales en diferentes componentes. Descartando los componentes de mayor

frecuencia y utilizando solamente los que cuentan con una frecuencia baja, se consigue el suavizado de los perfiles generados [48], [49]. Este procedimiento fue inicialmente aplicado en investigaciones climáticas para eliminar variaciones de alta frecuencia (diarias, anuales...) en una escala temporal más amplia.

En esta investigación, se ha aplicado el algoritmo SSA desarrollado para Matlab por Ghil et al. (2002) (<http://research.atmos.ucla.edu/tcd//ssa/>). Las secuencias obtenidas tras la implementación del citado algoritmo muestran una suavización de las mismas.

5.3. Casos de estudio: Resultados y discusión

En el desarrollo de este trabajo, se han medido mediante técnica LIBS lapas tanto arqueológicas como modernas de las especies *Patella Depressa* y *Patella Vulgata*.

5.3.1. Perfiles Mg/Ca en muestras arqueológicas de *Patella Vulgata*. Comparativa LIBS con ICP-OES. Medida en capa convencional y validación en el ápice.

En este trabajo [50] se midió la relación elemental entre el Mg y el Ca en cuatro conchas arqueológicas de lapas de la especie *P.vulgata*. Para medir los perfiles Mg/Ca se han utilizado la técnica LIBS y la técnica ICP-OES usada habitualmente por ser una técnica ya establecida. El uso de LIBS para medir estas relaciones elementales resultaría de gran utilidad debido al menor tiempo necesario para realizar las medidas.

5.3.1.1. Materiales y condiciones experimentales

Las lapas que se midieron en este trabajo fueron halladas en el conchero del yacimiento arqueológico de El Mazo, en la localidad de Llanes (Asturias). Los especímenes aquí analizados corresponden al Holoceno temprano y están datados de entre 8400 y 7900 años antes del presente. El proceso de medida de estas lapas fue secuencia. En primer lugar, se midieron los 4 ejemplares mediante ICP-OES y posteriormente con LIBS. El

primer paso seguido para aplicar la técnica ICP-OES fue la toma de muestras a lo largo del eje de crecimiento, tal y como se explica en la sección 5.2.1. Una vez obtenidas las muestras y digeridas en medio ácido se midieron en la Manchester Metropolitan University (Reino Unido), mediante el equipo Thermo Scientific iCAP6300. Se utilizaron las líneas de emisión 317,9 nm para el Ca y 279,5 nm para el Mg.

Para la medida de las lapas con LIBS se utilizó la configuración instrumental previamente detallada en la sección 5.2.2. y las condiciones experimentales fueron ajustadas para estas medidas. La tasa de repetición fue de 10 Hz, la energía por pulso de 35 mJ y por cada punto espacial medido se dispararon 50 pulsos. Con estas condiciones, el cráter producido en la muestra fue de aproximadamente 100 μm de diámetro y una profundidad de aproximadamente 0,2 μm por pulso (Fig. 5.10.). La ventana temporal de captura del espectrómetro se estableció en 20 μs empezando a capturar 0,5 μs después del disparo del láser.

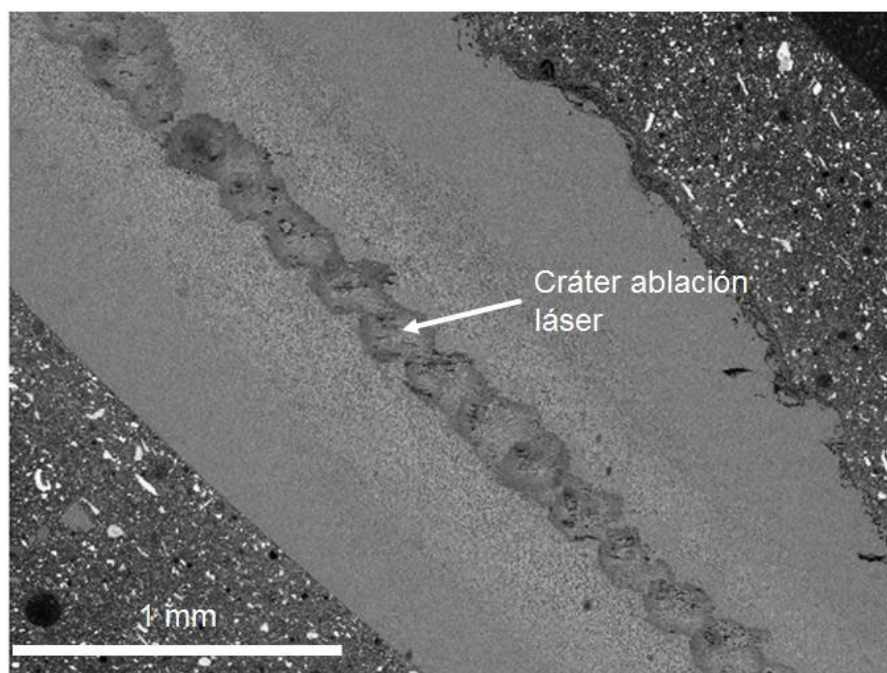


Figura 5.10. Imagen de los cráteres originados por las medidas LIBS en Patella Vulgata.

Las líneas de emisión elegidas para el cálculo de los ratios Mg/Ca fueron 285,2 nm para el Mg y 300,7 nm para el Ca. Se comprobó que las líneas seleccionadas no estuvieran saturadas ni auto-absorbidas.

Las medidas LIBS llevadas a cabo en este estudio fueron hechas con dos configuraciones del espectrómetro diferentes. Algunos de los experimentos se realizaron con una ventana espectral más "ancha" y otros con una ventana más "estrecha". La ventana ancha, que se estableció entre 277 y 563 nm, tiene un *grating* de 150 líneas/mm, por lo que la ventana se considera de baja resolución. La ventaja de usar esta configuración es que te permite observar y procesar líneas del mismo elemento que no estén en una región espectral próxima e incluso estudiar la presencia de otros elementos simultáneamente, como el Sr o el Li que podrían ser de utilidad en el estudio de estos moluscos. Por otro lado, la ventana estrecha cuenta con un *grating* de 1200 líneas/mm, lo que permite tener una gran resolución, pero poco rango espectral, que en este caso se configuró desde 274 a 306 nm, ventana que permite observar las líneas previamente seleccionadas para calcular los ratios elementales.

Con el fin de explorar distintos métodos de obtención de secuencias de ratios elementales, las medidas se realizaron en dos áreas diferentes (Fig. 5.11.) de la sección transversal de las conchas de *P.vulgata*:

1) Se siguió una trayectoria desde el borde de la lapa (el material depositado más recientemente) en dirección al ápice, pasando por el centro de la capa de calcita $m+2$. Esta capa es la misma que se midió previamente mediante ICP-OES y la usada habitualmente para los análisis de isótopos de oxígeno [51]. Se siguió un trazado similar al seguido para la toma de las muestras necesaria para la realización de las medidas con ICP-OES. La distancia entre puntos de medida se estableció en 200 μm , sabiendo que el cráter originado en cada medida es de 100 μm , se consiguió evitar el solapamiento entre medidas.

2) Se midió la capa interior de calcita $m-2$ trazando una línea desde el exterior del ápice de la concha hasta la superficie interior de la concha (donde se encuentra el molusco). Las medidas en esta zona del ápice se han medido previamente utilizando la técnica LA-ICP-MS [52]. Al tratarse de una zona de la concha con menos amplitud, los incrementos de crecimiento están comprendidos en un espesor de tan solo 1-2 mm, representando una extensión significativamente menos a las decenas de milímetros que suelen medir

todos los incrementos de crecimiento que se miden habitualmente en la capa de calcita $m+2$. De nuevo la técnica LIBS juega aquí un papel ventajoso respecto a las técnicas espectroscópicas que necesitan de muestro mediante micro-molienda de la concha (ICP-OES, ICP-MS o IRMS), ya que estas no tienen la resolución espacial necesaria para alcanzar cada incremento de crecimiento de la concha en esta zona. En este caso, para obtener una resolución mayor en la capa $m-2$, las medidas LIBS se han hecho con una separación de $25\ \mu\text{m}$ entre cada punto espacial, lo que provoca un solapamiento de $75\ \mu\text{m}$.

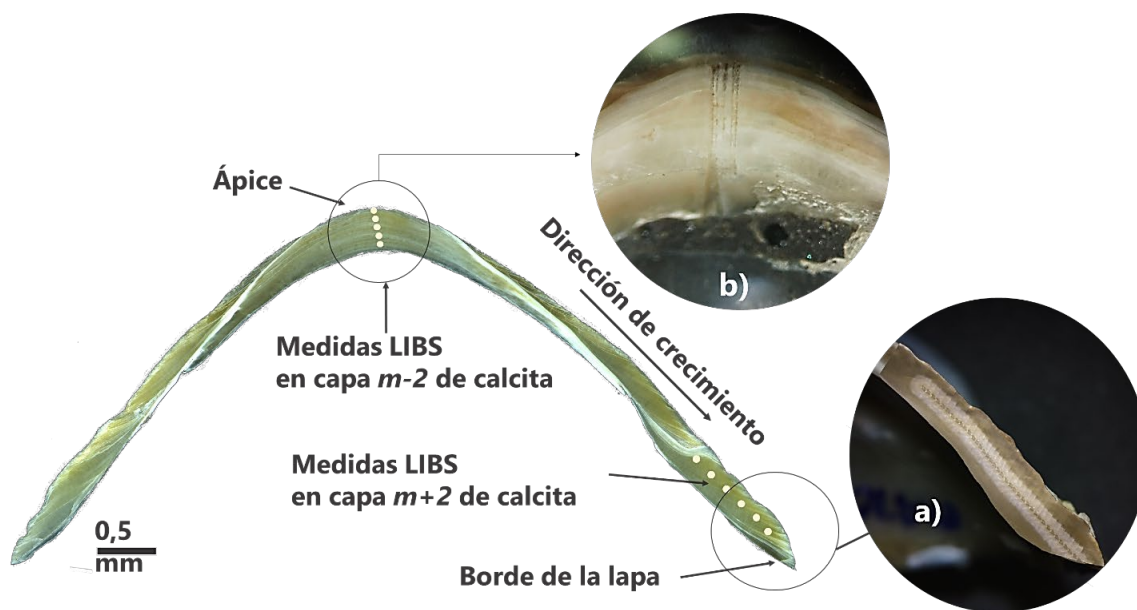


Figura 5.11. Líneas de medida a) longitudinal a lo largo de la concha b) en el ápice.

Con los espectros obtenidos se calculó el ratio entre las áreas integradas de los dos picos de emisión en cada espectro, y se promediaron los 50 ratios de los 50 espectros en cada punto espacial. Debido a la ausencia de estándares de calibración específicos que se ajusten a la matriz de los carbonatos biogénicos de concha de moluscos marinos, el ratio Mg/Ca LIBS que se obtiene es un valor bruto expresado en unidades arbitrarias (u.a.), a diferencia de las unidades de concentración molar derivadas del ICP-OES (es decir, mmol/mol). Además, los valores de Mg/Ca (u.a.) obtenidos por LIBS son consistentemente representativos de la relación molar real de Mg/Ca solamente cuando las condiciones experimentales de LIBS (la ganancia del intensificador, el alineamiento

óptico o la configuración del espectrómetro) son idénticas entre los distintos intervalos de toma de datos, una situación que no siempre fue posible durante este estudio. Para la configuración utilizada en este caso, la aplicación de algoritmos que permiten obtener concentraciones molares, como el CF-LIBS, no es viable, ya que ninguna de las ventanas espectrales de las que se disponen cumplen con los requisitos necesarios. La ventana estrecha nos da gran resolución, pero un número escaso de picos de las diferentes especies, lo que hace que el número de líneas espectrales consideradas por el algoritmo no sean las suficientes para conseguir una precisión aceptable. Por otro lado, la ventana de rango espectral amplio nos permitiría estudiar un número mayor de picos, pero su baja resolución impediría un modelado óptimo de los mismos. Debido a esto, se van a comparar los ratios Mg/Ca medidos con LIBS en unidades arbitrarias con los resultados obtenidos con ICP-OES en mmol/mol de 4 especímenes arqueológicos (MA.107.3, MA.105.3, MA.112.3 y MA.101.3).

5.3.1.2. Toma de espectros LIBS y comparativa con ICP-OES

Los espectros obtenidos con ambas ventanas se muestran en la Fig. 5.12. Se observa cómo los picos seleccionados para el cálculo del ratio Mg/Ca tiene una intensidad baja y por tanto están lejos de sufrir de auto-absorción o saturación (Fig. 5.12.a.). A partir del cálculo de los ratios promedio entre las líneas de emisión del Mg y el Ca en cada punto espacial se construyó un perfil de Mg/Ca a lo largo de la longitud de la concha. De esta forma se pueden observar las variaciones que sufre la cantidad de Mg a lo largo de su crecimiento.

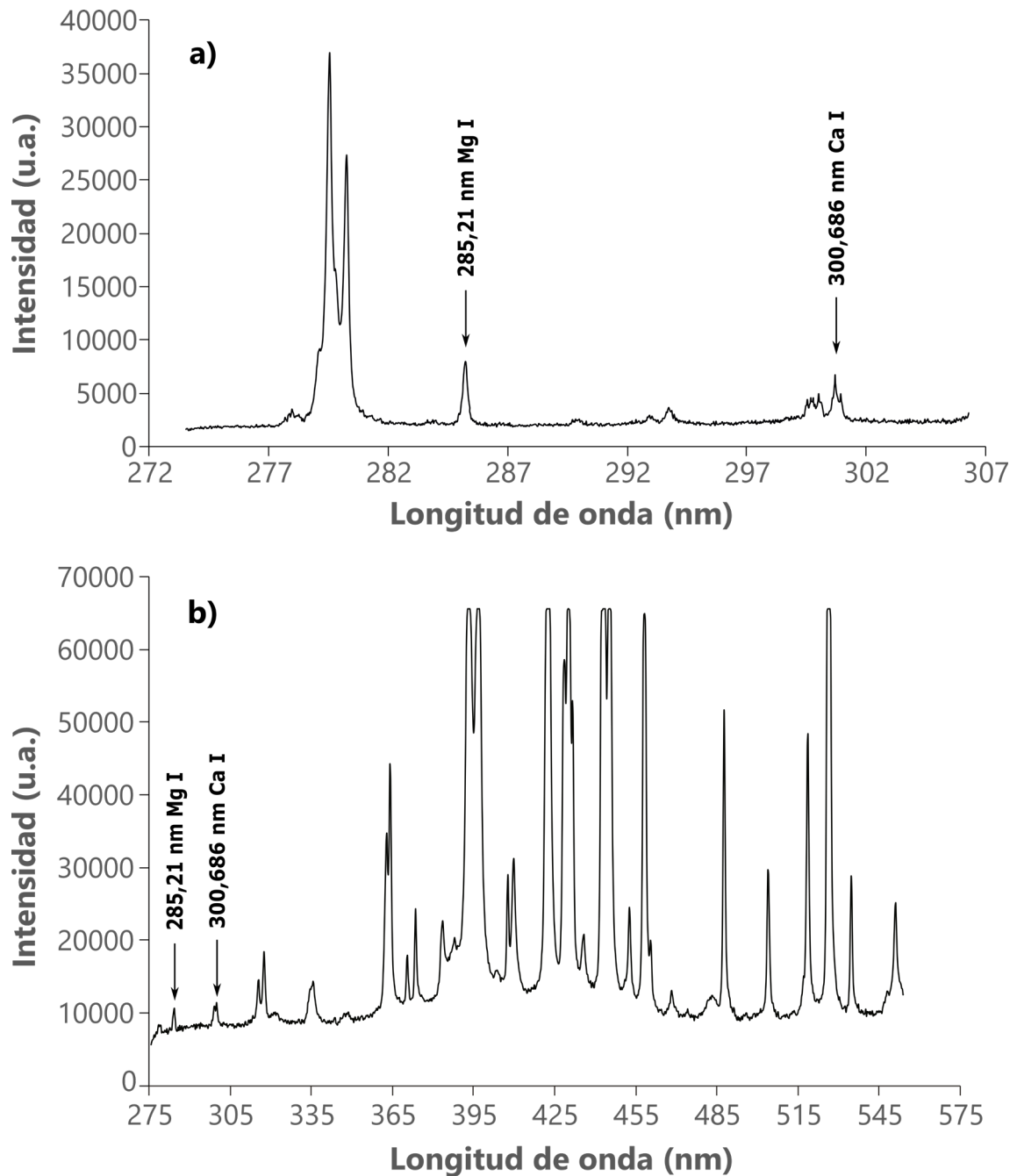


Figura 5.12. a) Espectro de calcita capturado con la ventana ancha. b) Espectro capturado con la ventana estrecha. En ambos, se señalan los picos usados para cálculo del ratio Mg/Ca

En primer lugar, se comprobó la robustez y reproducibilidad de las medidas LIBS en un mismo espécimen. La lapa MA.101.3 se midió dos veces consecutivas utilizando la misma configuración, condiciones experimentales y el mismo trazado a lo largo el crecimiento de la concha. En la Fig. 5.13. se observa como en ambos perfiles Mg/Ca obtenidos, las relaciones elementales en un mismo punto espacial son altamente

repetitivas, obteniendo un $R^2=0,98$. Esta alta correlación indica que siempre y cuando tanto la configuración como las condiciones experimentales se mantengan invariables, las medidas LIBS tienen una gran repetitividad.

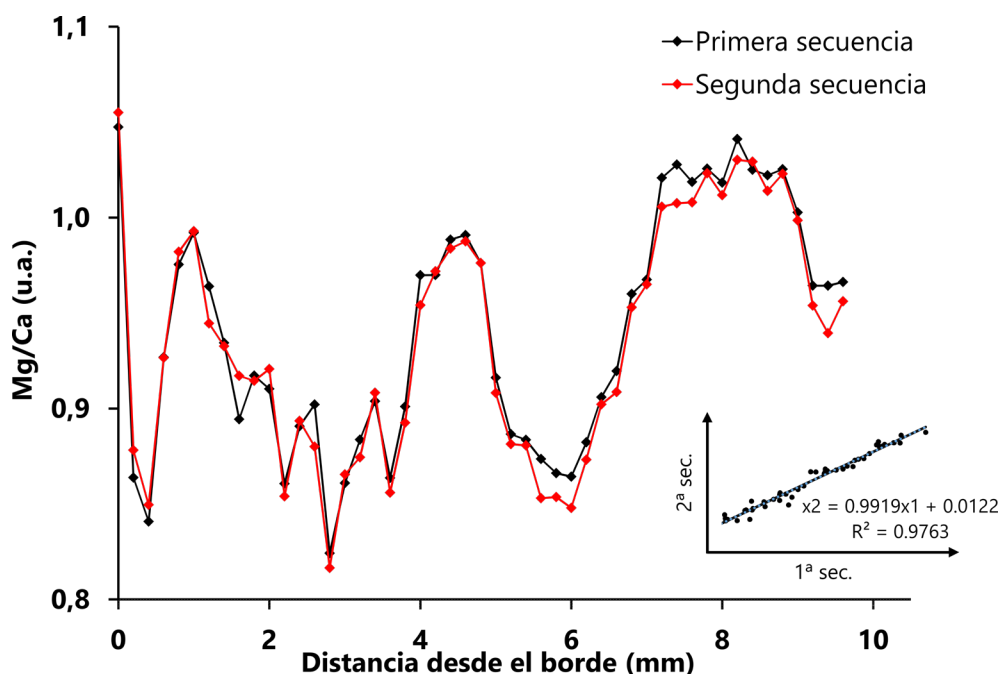


Figura 5.13. Comparación de dos perfiles Mg/Ca medidos con LIBS consecutivamente en el mismo trazado del espécimen MA.101.3.

Las primeras series de medidas realizadas en los 4 especímenes se hicieron trazando un recorrido transversal desde el borde de la lapa hasta el ápice de la concha, siguiendo una trayectoria de muestreo a través del centro de la larga capa de calcita $m+2$. El muestreo se llevó a cabo cada 200 μm , obteniendo 48, 57, 78 y 49 puntos de medida en los especímenes nombrados MA.107.3, MA.105.3, MA.112.3 y MA.101.3 respectivamente. Los perfiles de ratios Mg/Ca generados con LIBS en cada individuo a lo largo del crecimiento de la concha permitieron identificar de 1 a 3 ciclos de Mg/Ca (Fig. 5.14. y 5.15.), asemejándose a los ciclos de temperatura del agua intra-anales. Los valores mínimos de Mg/Ca obtenidos fueron bastante similares en los cuatro ejemplares (0,78, 0,76, 0,77 y 0,77 u.a.). En el caso de los valores máximos, la variabilidad fue ligeramente mayor (1,04, 1,07, 1,13 y 1,00 u.a.), provocando también una ligera disparidad en las horquillas de valores Mg/Ca de cada espécimen (0,26, 0,31, 0,36 y 0,22 u.a.). Los perfiles obtenidos con LIBS se compararon directamente con las medidas

mediante ICP-OES. El número de puntos de muestreo para cada espécimen fue de 100, 90, 115 y 88 muestras para MA.107.3, MA.105.3, MA.112.3 y MA.101.3 respectivamente. Los resultados obtenidos también mostraron entre uno y tres ciclos en los perfiles Mg/Ca obtenidos con esta técnica (Fig. 5.14. y 5.15.). Los valores máximos de Mg/Ca (25,85, 22,46, 24,56 y 23,55 mmol/mol) fueron más similares entre los especímenes que los valores mínimos (13,27, 9,08, 16,45 y 13,19 mmol/mol). Por tanto, el rango de los valores entre los que se mueven los ratios elementales Mg/Ca obtenidos mediante ICP-OES dentro de estos especímenes de *P. vulgata* también mostraron cierta variabilidad (12,58, 13,37, 8,11 y 10,35 mmol/mol).

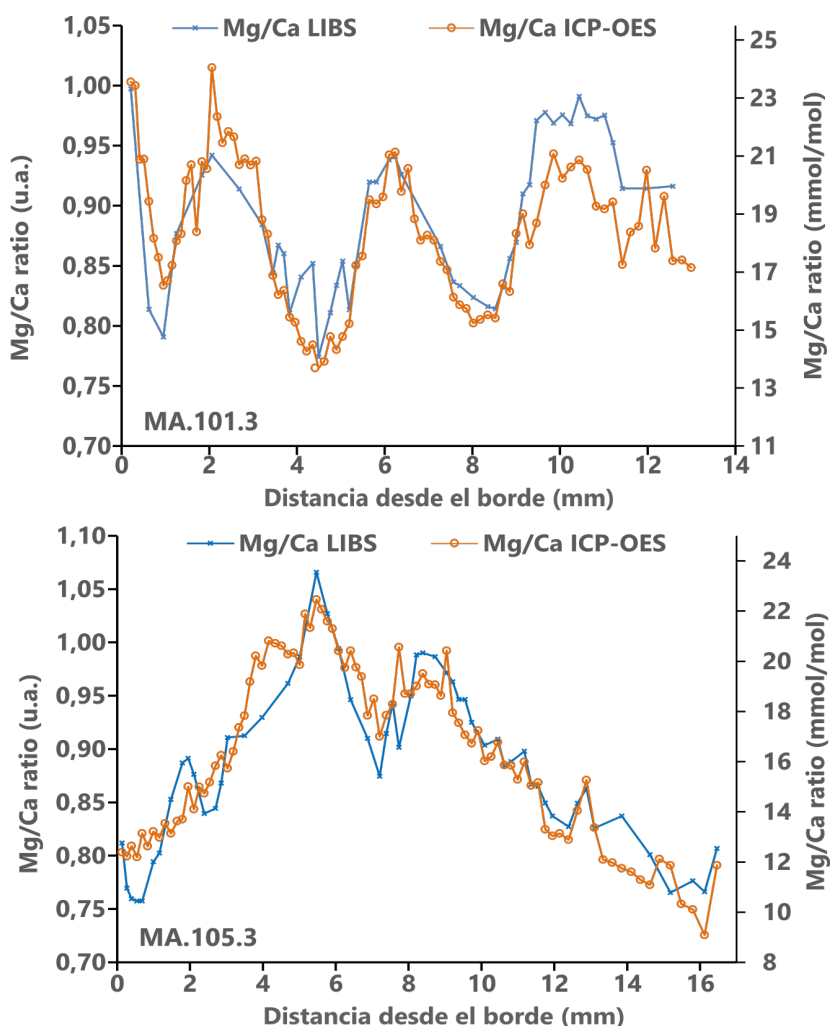


Figura 5.14. Comparación de los perfiles Mg/Ca obtenidos mediante ICP-OES y mediante LIBS de las lapas MA.101.3 y MA.105.3.

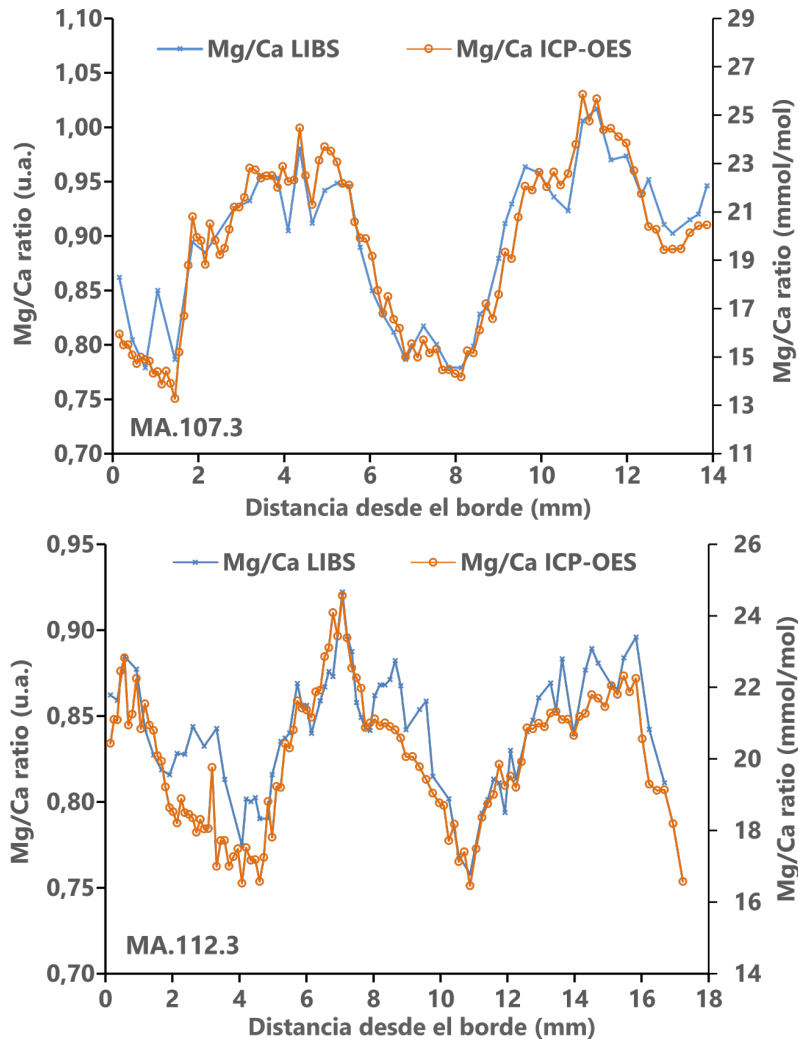


Figura 5.15. Comparación de los perfiles Mg/Ca obtenidos mediante ICP-OES y mediante LIBS de las laspas MA.107.3 y MA.112.3.

Los perfiles de Mg/Ca obtenidos mediante las dos metodologías analíticas fueron significativamente similares en todos los especímenes medidos, exhibiendo unos altos coeficientes de correlación (Fig. 5.16.). Ambas técnicas utilizadas, LIBS e ICP-OES, mostraron tendencias relativas en Mg/Ca muy semejantes e identificaron el mismo número de ciclos de Mg/Ca en cada uno de los especímenes individuales de *P. vulgata*. Se puede interpretar en este sentido que los ciclos mostrados en estos perfiles son originados por los cambios estacionales en la temperatura del agua de mar a lo largo del año. Sin embargo, se puede ver en la Fig. 5.16. que hay diferencias en los parámetros de regresión lineal (al comparar el ratio Mg/Ca mediante LIBS (u.a.) con el ratio Mg/Ca

obtenido por ICP- OES (mmol/mol)) entre las cuatro conchas, lo que se puede atribuir a las condiciones experimentales poco consistentes de LIBS, las cuales afectan a los valores brutos de Mg/Ca medidos con esta técnica.

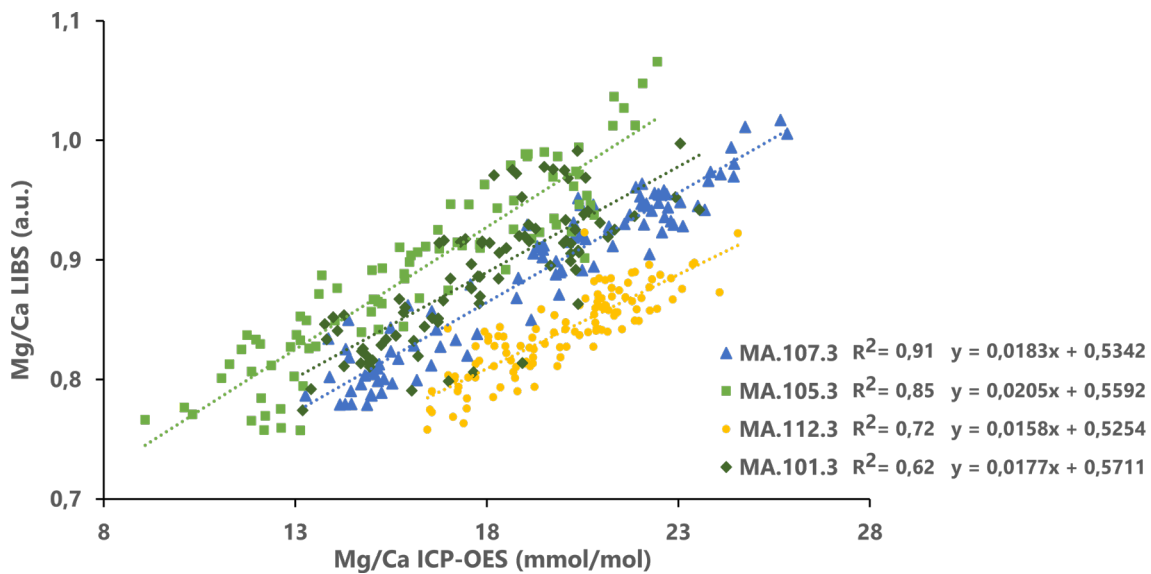


Figura 5.16. Regresión lineal entre las medidas de Mg/Ca obtenidas por LIBS (eje y) y por ICP-OES (eje x) para cada muestra de *P. vulgata*.

Al observar las figuras 5.14. y 5.15. se puede concluir que existe una gran similitud entre las mediciones de Mg/Ca realizadas con LIBS e ICP-OES en la misma capa de calcita de conchas arqueológicas de la especie *P.vulgata*. Las pequeñas diferencias observadas entre ambas técnicas se pueden atribuir a varios motivos. Por un lado, la precisión menor es intrínseca y característica de LIBS debido a la variabilidad del plasma entre disparo y disparo. Por otro lado, las dos técnicas están midiendo partes ligeramente diferentes de la lapa. Las medidas realizadas con ICP-OES analizan mayor cantidad de material que el LIBS ya que el material de la concha que se muele para cada punto espacial corresponde a un incremento de crecimiento completo, lo cual equivale aproximadamente a 100 µg de calcita por punto. Por el contrario, los puntos de medida realizados con LIBS tienen un tamaño de 100 µm de diámetro, ablacionándose unos 0,2 µg de calcita por punto espacial. Esto equivale a una cantidad 500 veces menor a la medida mediante ICP-OES. Debido a la reducción tanto de la cantidad de carbonato como del área medida en cada disparo LIBS, es posible que mediante esta técnica se

detecten variaciones en la cantidad de Mg incorporada dentro de un mismo incremento de crecimiento de las conchas, que en el caso de medirse con ICP-OES, se estarían promediando.

5.3.1.3. Perfiles Mg/Ca en el ápice vs secuencia sección transversal

La segunda serie de mediciones LIBS se realizó en un trazado de medidas más corto, próximo al ápice de las conchas de *P. vulgata*, recorriendo la capa de calcita $m-2$. Las figuras 5.17. y 5.18. muestran los perfiles de Mg/Ca medidos en la zona del ápice de la lapa, comparándolos con los perfiles Mg/Ca generados a través de las medidas más largas realizadas en la capa de calcita $m+2$. Se tomaron un total de 63, 35, 66 y 96 puntos de medida a intervalos de 25 μm en los mismos ejemplares de *P. vulgata* MA.107.3, MA.105.3, MA.112.3 y MA.101.3, respectivamente. El número de ciclos identificados dentro de estos perfiles Mg/Ca del ápice de la concha está también entre uno y tres. Los ratios mínimos de Mg/Ca en el ápice (1,31, 1,37, 1,39 y 1,44 u.a.) fueron similares en los cuatro especímenes, mientras que los máximos (1,73, 2,03, 1,94 y 2,13 u.a.) presentaron una mayor variabilidad, al igual que ocurría en las medidas hechas en la capa de calcita $m+2$. Por lo tanto, las horquillas de Mg/Ca fueron de 0,42, 0,66, 0,55 y 0,69 u.a. para los especímenes MA.107.3, MA.105.3, MA.112.3 y MA.101.3, respectivamente. Es necesario apuntar que los valores absolutos de Mg/Ca determinados por LIBS son diferentes entre ambas series de mediciones, debido a que las medidas hechas en el ápice de la concha (dentro de la capa $m-2$ de calcita) se realizaron con la ventana espectral más estrecha, mientras que el primer conjunto de medidas (secciones a través de la capa $m+2$ de la concha) se llevaron a cabo con la ventana espectral ancha.

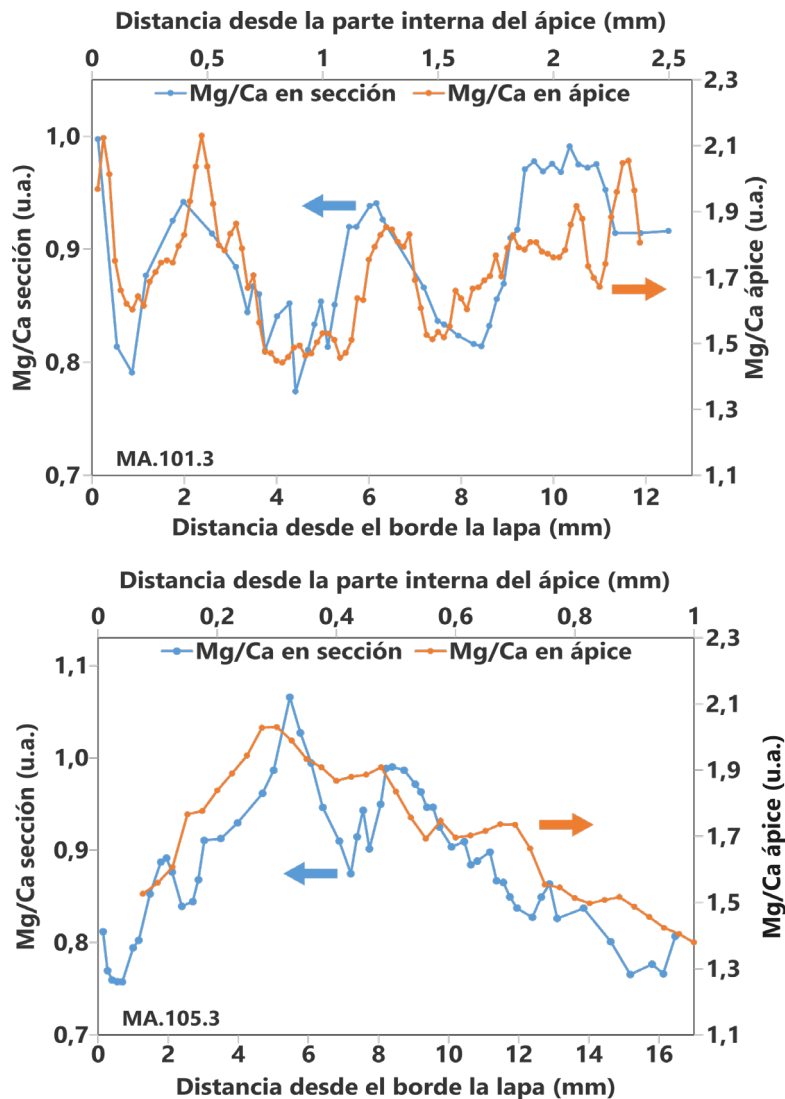


Figura 5.17. Representación de secuencias Mg/Ca medidas con LIBS a través de la capa de calcita m-2 situada en el ápice (azul) y a lo largo de la sección de la capa m+2 desde el ápice hasta el borde (naranja) en las lapas MA.101.3 y MA.105.3.

Con el tipo de espectros que obtenemos con este equipo, no es posible convertir las relaciones Mg/Ca en bruto obtenidas con LIBS en unidades de concentración de mmol/mol. Por ello, sólo se puede comparar la variación relativa (mínimos, máximos y ciclos) de Mg/Ca. Tal y como muestran las figuras 5.17. y 5.18., la variación relativa de Mg/Ca dentro de cada espécimen individual es similar en ambas áreas de las conchas de *P. vulgata* que fueron muestreadas, confirmando que la medición de Mg/Ca en la región del ápice de la concha es asimismo un planteamiento de muestreo adecuado.

La razón por la que típicamente los ratios elementales se obtienen de la capa de calcita $m+2$ de las conchas de la especie *P. vulgata* [37], [53], es que en esta parte de la concha existen altas tasas de deposición de material durante la mayor parte de la vida del molusco.

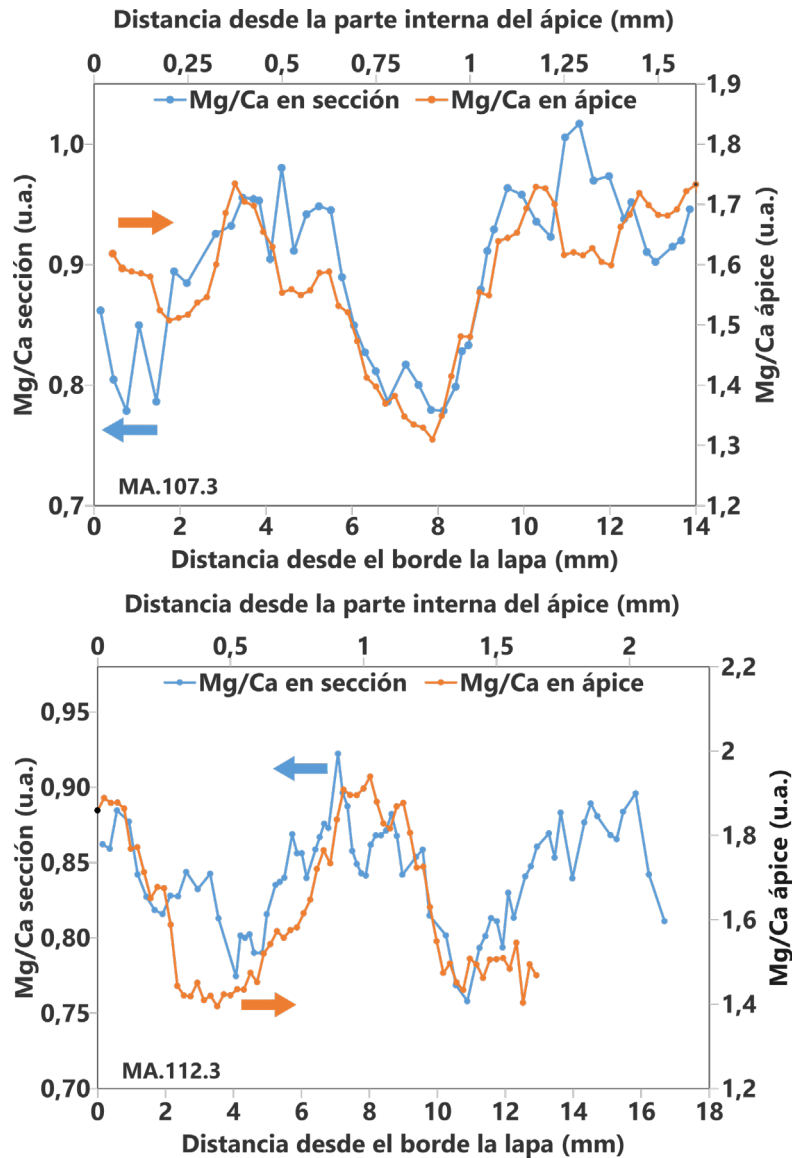


Figura 5.18. Representación de secuencias Mg/Ca medidas con LIBS a través de la capa de calcita $m-2$ situada en el ápice (azul) y a lo largo de la sección de la capa $m+2$ desde el ápice hasta el borde (naranja) en las lapa MA.107.3 y MA.112.3.

Esto permite que, al tratarse de una sección larga, la resolución temporal de la concha sea alta. La capa de calcita más cercana al ápice de la concha de *P. vulgata* (capa $m-2$) ha demostrado conservar el mismo registro de Mg/Ca [54]. Esta capa resulta ser tan

pequeña y estar tan comprimida en un espesor de sólo unos milímetros, que es muy difícil lograr un muestreo con suficiente resolución espacial (y por tanto temporal) mediante las técnicas que necesitan de toma de muestras mediante la micro-molienda de la calcita. Tan solo un estudio ha medido las proporciones elementales en el ápice de la concha de lapas del género *Patella* [52]. En dicho trabajo se obtuvieron los ratios Mg/Ca aplicando LA-ICP-MS a conchas modernas de *P. vulgata*. Los resultados obtenidos mostraron ciclos aparentemente estacionales en las secuencias de Mg/Ca, sin embargo, esos ciclos no se correlacionaron con otros perfiles de Mg/Ca generados en otras capas de la concha, ni se correlacionaron con otras técnicas o con la temperatura del agua del mar. En el presente estudio se muestra una gran similitud entre los perfiles de Mg/Ca obtenidos con LIBS medidos en la capa de concha *m-2* del ápice y los perfiles generados para la capa de concha *m+2* más amplia.

Obtener perfiles de Mg/Ca en la zona del ápice de la concha usando la técnica LIBS sería una gran ventaja debido a las características de esta técnica, que permite realizar mediciones a gran velocidad y a la luz de los resultados obtenidos, con una alta resolución espacial incluso en esta zona tan estrecha de la concha. El uso de LIBS en esta zona, como alternativa a las medidas en la capa de calcita *m+2*, podrían llevar a una generación aún más rápida de los perfiles de Mg/Ca con un número suficiente de puntos para mantener una alta resolución temporal y registrar los cambios y ciclos en los perfiles intra-anales de Mg/Ca.

5.3.1.4. Conclusiones

Este estudio presenta un análisis comparativo de los perfiles de Mg/Ca medidos en conchas arqueológicas de la especie de lapa común *P. vulgata*, utilizando las técnicas analíticas ICP-OES y LIBS. Los resultados obtenidos validan el uso de la técnica analítica LIBS para esta aplicación. LIBS se ha aplicado en pocas ocasiones a conchas de moluscos marinos, pero esta técnica analítica puede ofrecer distintas ventajas sobre las técnicas espectrométricas convencionales (ICP-OES, ICP-MS y LA-ICP-MS), como pueden ser la realización de medidas más rápidas, la escasa y/o rápida preparación de las muestras,

una fácil automatización y una instrumentación menos compleja y de menor coste que algunas de estas técnicas.

Los perfiles Mg/Ca medidos en la capa $m+2$ de calcita en 4 especímenes arqueológicos de *P. vulgata* mediante LIBS e ICP-OES tuvieron una alta correlación, con valores de R^2 entre 0,62 y 0,91. Asimismo, las dos técnicas fueron capaces de reflejar el mismo número de ciclos de Mg/Ca en cada una de las conchas analizadas, lo que está relacionado con los cambios estacionales en la temperatura del agua del mar.

También se han generado, por primera vez, secuencias de Mg/Ca en el ápice de la concha, midiendo la capa de calcita $m-2$ de *P. vulgata*. Los perfiles obtenidos en esta zona de la concha muestran una gran similitud con los perfiles Mg/Ca que se generaron en la capa $m+2$, que es usada tradicionalmente para este tipo de análisis. Esta correlación alta entre los perfiles obtenidos en ambas capas abre una puerta a la posibilidad de medir este tipo de molusco mediante medidas en profundidad, sin necesidad de cortar la lapa en secciones. Debido a la orientación de los incrementos de crecimiento en esta parte de las conchas de *P. vulgata* que se encuentran alineados de manera paralela al borde interior de la concha, existe la posibilidad de generar los perfiles de Mg/Ca partiendo de la parte exterior de la concha y profundizando en la capa del ápice.

La ahora probada utilidad de la técnica LIBS para la generación robusta de perfiles de Mg/Ca en las conchas de *P. vulgata* tiene implicaciones importantes para los estudios arqueológicos. Mediante la aplicación de LIBS para la obtención de las secuencias de Mg/Ca, el tiempo de preparación y medición de las conchas se reduce en aproximadamente 20 veces, por lo que el uso de esta técnica permitiría generar dichos perfiles elementales de manera mucho más rápida que mediante el ICP-OES. Al reducirse el tiempo empleado en cada ejemplar al aplicar LIBS, podría verse incrementado el número de especímenes analizados para cada yacimiento arqueológico, o incluso para cada nivel cronológico dentro de cada yacimiento, mejorando la fiabilidad estadística de los datos y la solidez de las interpretaciones. Un ejemplo de aplicación arqueológica que se beneficiaría de las medidas de los perfiles

de Mg/Ca con LIBS es el análisis de la temporada de captura de moluscos marinos como recurso alimenticio para las sociedades prehistóricas. Este dato podría deducirse analizando la época del año a la que fue capturado cada molusco y así realizar deducciones sobre los comportamientos de los habitantes de los yacimientos prehistóricos.

5.3.2. Perfiles Mg/Ca aplicando CF-LIBS en lapas *Patella depressa*. Comparativa con $\delta^{18}\text{O}$ y TSM.

En este caso de estudio se midió, por primera vez, las relaciones Mg/Ca en muestras de lapas recogidas en vivo de la especie *Patella depressa* Pennant, 1777 [55]. Esta especie de molusco fue consumida en gran cantidad por los pobladores del Mesolítico durante el Holoceno temprano, a lo largo de la costa atlántica de Europa, representando un importante porcentaje de todos los taxones de conchas hallados en concheros excavados en el norte de España y Francia [1], [56].

Este estudio analizó lapas modernas de la especie *Patella depressa* mediante LIBS y se aplicó por primera vez el algoritmo CF-LIBS para la obtención de relaciones molares de Mg/Ca en conchas de moluscos marinos. Se compararon estas medidas con el perfil de temperaturas de la superficie del mar en el momento de la vida de los moluscos además de los perfiles de isótopos de oxígeno que se obtuvieron de los mismos especímenes.

5.3.2.1. Condiciones experimentales y preparación de las muestras

Las lapas *Patella depressa* medidas en este estudio fueron capturadas en la playa de Langre, ver sección 5.2.1. Los especímenes recogidos son 4 lapas capturadas el 1 de Octubre de 2012, es decir, al final del verano, cuando la temperatura del mar ha alcanzado ya su punto máximo. Para poder determinar si las series de Mg/Ca de estas conchas obtenidas con LIBS dependen de las condiciones ambientales, se compararon

con las variaciones de la TSM medidas a lo largo del año durante el periodo de vida de los moluscos. Los datos instrumentales diarios de la TSM fueron proporcionados por el Instituto Español de Oceanografía (Santander, Cantabria), a menos de 10 km de la localización de la playa de Langre.

Para medir estas lapas se cortaron y prepararon de acuerdo a la metodología aplicada a previamente en diferentes especies de lapas y que se desarrolla en la sección 5.2.1. Las secciones de lapas se midieron con la configuración experimental explicada en la sección 5.2.3 utilizando el láser de doble pulso. Las medidas LIBS se tomaron cada 100 μm en la capa de calcita $m+2$ desde el eje de la lapa hacia el ápice, siguiendo una trayectoria perpendicular a las líneas de crecimiento. La energía del pulso láser se fijó en 40 mJ, y se utilizó la función doble-pulso del láser, disparando con una diferencia de 4 μs entre ambos pulsos. Esto produjo un tamaño de cráter de 200 μm de diámetro aproximadamente y 0,2 μm de profundidad promedio para cada disparo láser. La ventana de captura para recoger la luz emitida por el plasma se configuró para empezar 5 microsegundos después del disparo del láser, con una duración de 1 milisegundo (el tiempo mínimo de captura para este tipo de espectrómetro sin intensificador).

5.3.2.2. Aplicación de CF-LIBS para la obtención perfiles Mg/Ca

Debido a la ausencia de estándares de calibración específicos para los carbonatos biogénicos de la concha de los moluscos marinos, en investigaciones previas realizadas en este tipo de conchas, los valores de la relación elemental Mg/Ca se calcularon a partir de la relación en bruto de dos líneas elementales, expresadas en unidades arbitrarias. Gracias a la alta resolución y al amplio rango espectral del espectrómetro de ocho canales de Avantes, se pueden distinguir numerosas líneas de emisión en los espectros registrados. La gran mayoría de ellas son líneas de Ca I y Ca II, con varias líneas de Mg I y Mg II, de acuerdo con la composición química esperada del carbonato de las conchas (Fig. 5.19.).

En este estudio, se aplicó por primera vez una técnica LIBS libre de calibración (CF-LIBS) en carbonatos biogénicos para estimar las concentraciones molares de elementos

químicos magnesio y calcio. El algoritmo usado es una implementación del método que propuso Ciucci et al. [42] (explicado más ampliamente en la sección 5.2.4.1).

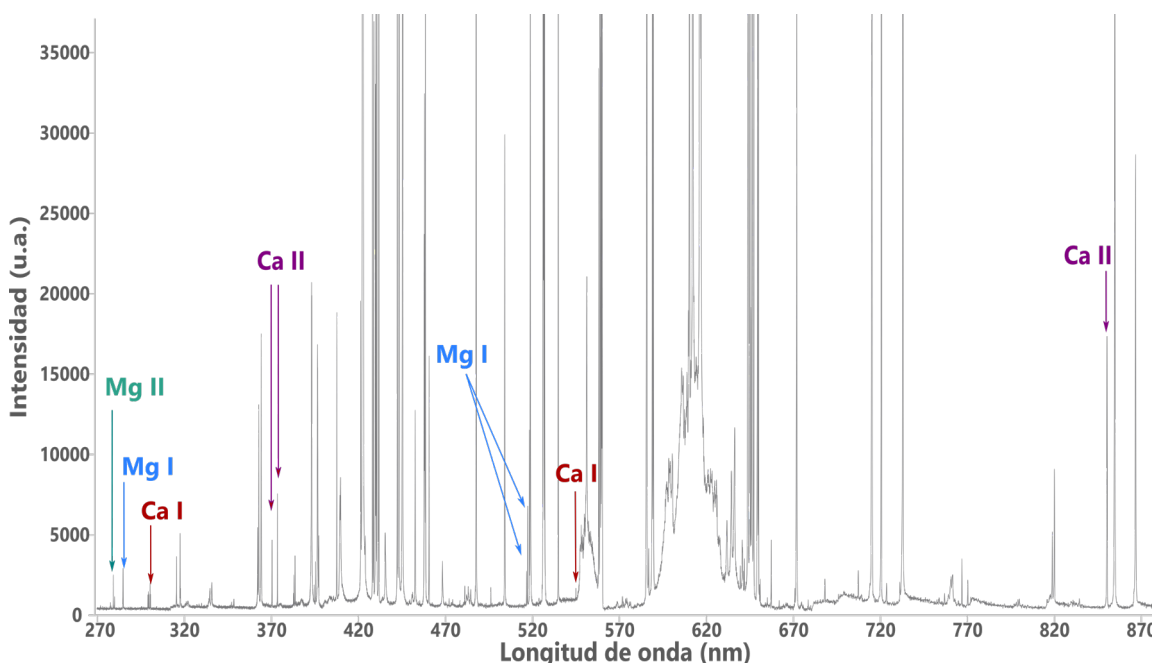


Figura 5.19. Espectro de concha *P. depressa* que refleja algunas de las líneas de emisión de MgI, MgII, CaI y CaII utilizadas para estimar los valores molares de la relación Mg/Ca (mmol/mol) mediante la técnica Calibration Free LIBS (CF)-LIBS.

Mediante este algoritmo, se obtienen las concentraciones elementales a partir de los gráficos de Boltzmann y Saha-Boltzmann de muchas líneas de emisión de las especies de interés, que en nuestro caso son el Ca y el Mg. Para mejorar la precisión de los resultados, las líneas de emisión utilizadas por el algoritmo CF han sido seleccionadas en función de su relación señal/ruido en los espectros, niveles de energía y efectos de auto-absorción.

Un problema común del método CF-LIBS cuando se utiliza en aplicaciones que necesitan muchas mediciones en diferentes puntos espaciales para crear una secuencia de concentraciones, es que las decisiones de considerar o descartar líneas de emisión específicas se hacen individualmente para cada espectro. Estas decisiones se toman dinámicamente en función de la relación señal/ruido propia de cada pico de emisión, de la calidad del ajuste a una función de pico determinada o de si los parámetros de los

picos son valores atípicos en los gráficos de Saha-Boltzmann o en el cálculo de la densidad electrónica. Para reducir la variabilidad de las concentraciones determinadas a través de todas las mediciones de las secuencias debido a los cambios en las líneas de emisión utilizadas, sólo se consideró aquí un conjunto de líneas que eran válidas para todos los puntos espaciales. Esto resulta en 16 líneas de CaI, 5 de CaII y 6 de MgI consideradas para los gráficos de Saha-Boltzmann. Todas las líneas de MgII se descartaron debido a su alta auto-absorción, por ello la concentración de especies ionizadas se extrapoló utilizando la ecuación de equilibrio de Saha [42].

Este procedimiento permitió obtener la concentración relativa en unidades de mmol/mol ofreciendo ventajas significativas respecto al método de obtención de ratios elementales mediante la relación de líneas en bruto. Las ventajas de este método incluyen la disminución de la variabilidad intrínseca de LIBS provocada por las diversas condiciones experimentales entre los especímenes medidos (temperatura ambiente, alineación óptica o configuración del espectrómetro), pero también por la variabilidad encontrada a lo largo de la sección transversal de una lapa.

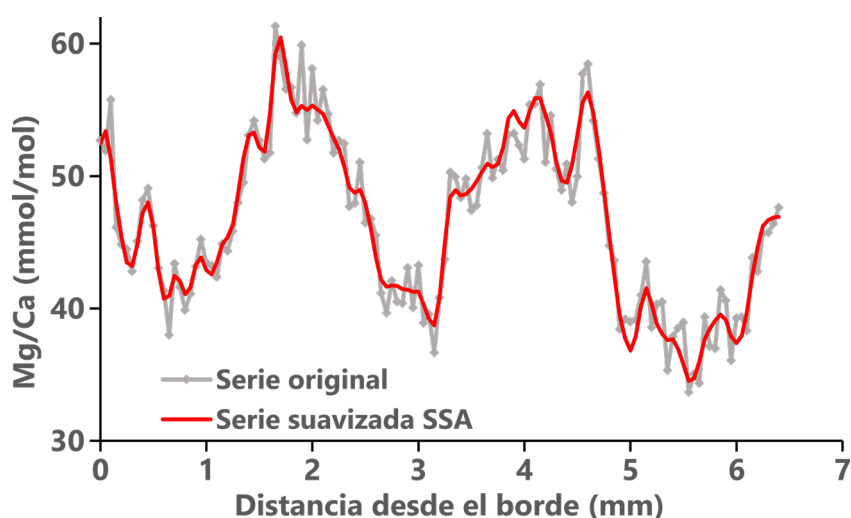


Figura 5.20. Efecto de suavizado debido a la aplicación de SSA en las secuencias Mg/Ca obtenidas tras la aplicación de CF-LIBS.

Adicionalmente, para evaluar mejor las variaciones del ratio Mg/Ca relacionadas con la temperatura en una escala temporal larga, se aplicó a las secuencias obtenidas el conocido análisis de espectro singular (SSA) [48] que se explicó en la sección 5.2.4.2.

Esta metodología ya ha sido aplicada en series derivadas de LIBS en conchas de moluscos marinos en otro estudio [53]. Cada secuencia se descompuso en 2 componentes de señal y 6 componentes de ruido; estos últimos se descartaron. El efecto de la SSA se muestra en la Figura 5.20. En la Fig. 5.20. se puede apreciar el efecto de suavizado de variaciones de alta frecuencia que claramente no reflejan variaciones de la temperatura del agua del mar y, sin embargo, se conservan variaciones bruscas (como junto antes del mm 5), a diferencia de otros métodos alternativos basados en descomposición frecuencial, que suelen distorsionar estas variaciones.

5.3.2.3. Comparativa de perfiles Mg/Ca con la TSM

Las relaciones elementales Mg/Ca se obtuvieron midiendo la capa de calcita $m+2$ en un camino recorrido a lo largo de la dirección de crecimiento en las cuatro conchas analizadas. Estas secuencias de ratios se muestran en la Fig. 5.21. Los valores de concentración situados junto al eje de abscisas corresponden al borde de la concha (correspondiente a la fecha de recogida) y los de la derecha, de la secuencia a la zona cercana al ápice, es decir, a fechas más antiguas en la vida del molusco.

Los valores máximos de los ratios Mg/Ca fueron relativamente consistentes entre las cuatro conchas medidas (LAN541: 59,2 mmol/mol, LAN545: 58,5 mmol/mol, LAN554: 52,7 mmol/mol, LAN559: 55,8, mmol/mol), aunque el valor máximo de la lapa LAN554 resultó ser más bajo que el del resto de los especímenes, al igual que la lapa LAN559 informó de un valor mínimo menor al obtenido en las otras conchas (LAN541: 39,8 mmol/mol, LAN545: 35,7 mmol/mol, LAN554: 36,8 mmol/mol, LAN559: 31,6 mmol/mol). Los valores máximos (59,2 mmol/mol) y mínimos (31,6 mmol/mol) de Mg/Ca que se obtuvieron, fueron notablemente más altos que los valores elementales medidos previamente en calcita en distintas especies de moluscos utilizando técnicas basadas en ICP. En los trabajos de Ferguson et al. [11] y Freitas et al. [27] se observaron valores de relaciones molares por debajo de 30 mmol/mol en lapas y vieiras modernas recolectadas en el sur de la Península Ibérica.

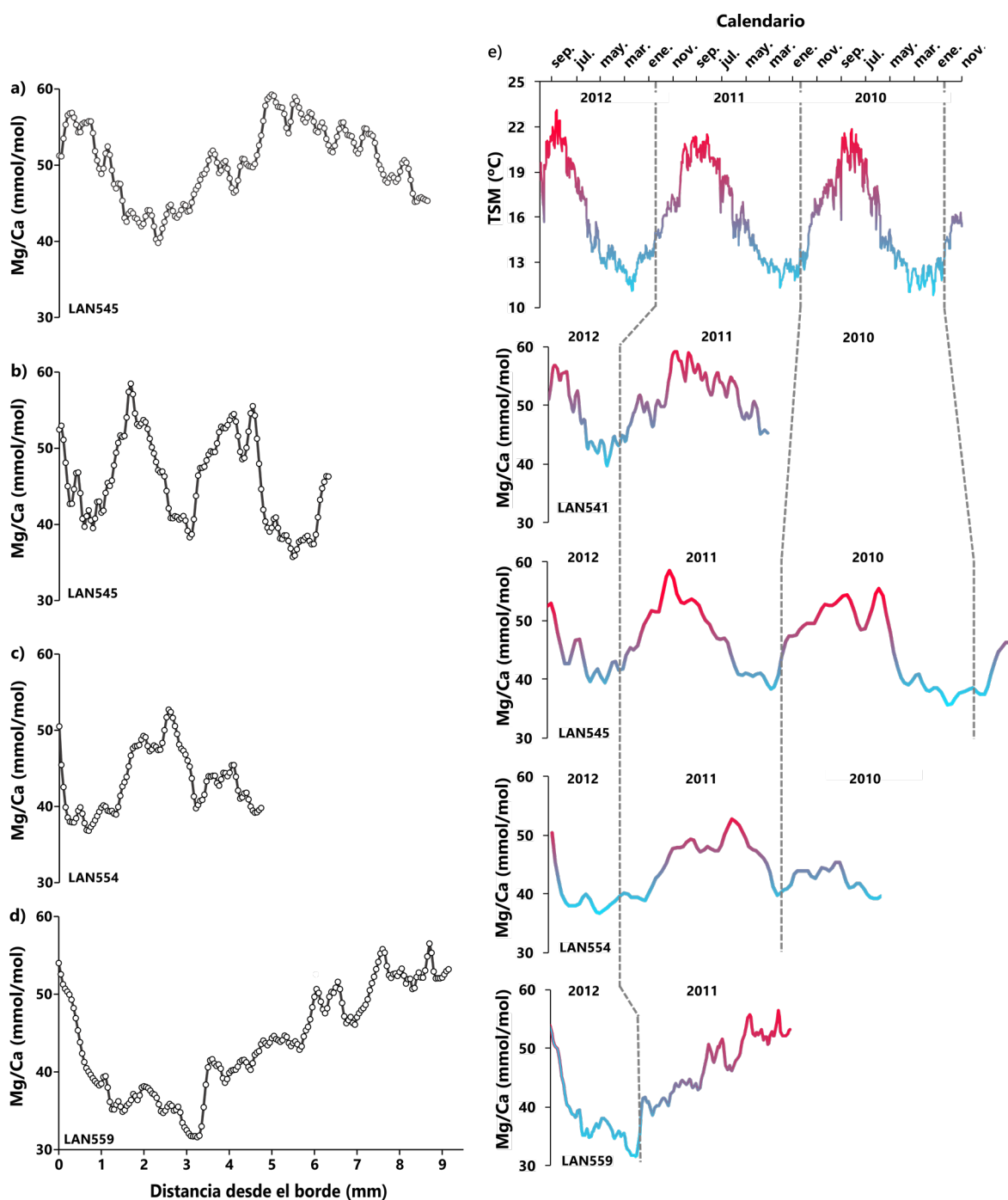


Figura 5.21. a)-d) Perfiles de concentración Mg/Ca en mmol/mol obtenidas mediante CF-LIBS para cada ejemplar; e) perfil de temperaturas de la superficie del mar (TSM) y su comparación con los perfiles de las lapas analizadas.

De la misma manera, el trabajo presentado en la sección 5.3.1. de García-Escárzaga et al. [50] así como el estudio de Graniero et al. [35] analizaron lapas de la especie *P. vulgata* recogidas en la Europa Atlántica obteniendo valores de ratios elementales

inferiores a los obtenidos en este estudio para lapas *P. depressa*, moviéndose en el rango de 10-30 mmol/mol. Esta mayor concentración de Mg medida por este método puede atribuirse a una posible variabilidad dependiente de la especie de molusco que se analizó, aunque también puede ser debida al propio algoritmo CF-LIBS. Los resultados obtenidos podrían haberse visto afectados por la auto-absorción de algunas líneas de Ca, ya que las líneas auto-absorbidas suelen subestimar la concentración de los elementos principales en la composición química. Otro aspecto destacable de las secuencias es su gran variabilidad, con evidentes fluctuaciones de alta frecuencia que se añaden a las variaciones sinusoidales anuales esperadas.

En varios estudios que utilizan la técnica LIBS esta variabilidad general intrínseca en los espectros LIBS se suele explicar como la consecuencia de las fluctuaciones en las propiedades variables del plasma de cada disparo láser [57], sin embargo en este caso se puede atribuir este comportamiento a la heterogeneidad real de la composición de los carbonatos biogénicos en la escala micrométrica a la que se está midiendo, tal y como otras investigaciones han sugerido [31], [58]. Según otros estudios, el proceso de mineralización en las lapas puede depender no sólo de la temperatura del agua de mar, sino también de otros factores biológicos y ambientales, como la ontogenia del molusco, la variación intra-anual de las tasas de crecimiento de la concha, los procesos fisiológicos de cada individuo, la salinidad del agua de mar, o la disponibilidad de alimento [59]–[62]. Para evaluar la fiabilidad de los ratios Mg/Ca medidos, se midió una sección transversal de una lapa (LAN545) dos veces a lo largo del mismo recorrido. Aunque el material ablacionado no era estrictamente el mismo porque la segunda serie se midió en material situado a 20 micrómetros de profundidad que la primera serie, se esperaba una alta correlación entre las dos series. En este caso, los resultados obtenidos no se procesaron con el algoritmo SSA para comparar las series reales de Mg/Ca en bruto.

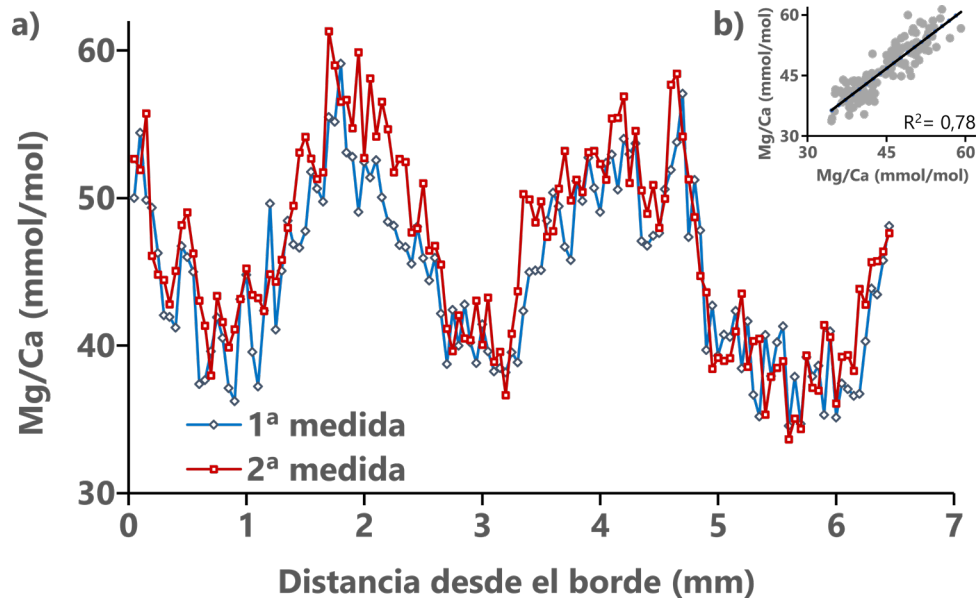


Figura 5.22. a) Dos secuencias Mg/Ca consecutivas medidas en la sección transversal de lapa LAN545 a lo largo del mismo recorrido y b) la correlación entre ambas series de datos.

Como puede verse en la Fig. 5.22.a., las dos series LAN545 medidas en las mismas condiciones experimentales mostraron la misma tendencia a lo largo del tiempo, reportando una alta correlación ($R^2 = 0,78$) entre ellas (Fig. 5.22.b).

En general, esto indica que, aunque los patrones pueden interpretarse con confianza, existe cierta variabilidad intrínseca inherente al uso de la técnica LIBS, así como una heterogeneidad local en la distribución del Mg que no sólo está relacionada con la dependencia de la temperatura y que podría tener un origen biológico [34], [50], [58], [63].

5.3.2.4. Comparativa perfiles Mg/Ca con $\delta^{18}\text{O}$

Las series de relación Mg/Ca obtenidas mostraron patrones temporales muy bien definidos, abarcando un número variable de ciclos estacionales en función de la edad de la concha (Fig. 5.21. a-d). Un ciclo abarca la parte de la serie comprendida entre un valor mínimo o máximo y el siguiente. Por tanto, cada ciclo está compuesto por un máximo, un mínimo y un número variable de valores intermedios. Se ha documentado un número variable de ciclos para cada espécimen. LAN541, LAN554 y LAN559

mostraron fluctuaciones elementales correspondientes a aproximadamente un ciclo, mientras que LAN545 abarcó un lapso de tiempo superior a dos ciclos. El número de ciclos que arrojaron las series elementales de cada lapa fue muy coherente con el número real de años de la vida de estos especímenes, que se descifró previamente a través de una detallada investigación esclerocronológica llevada a cabo en estos mismos especímenes que combinaba un análisis de isótopos de oxígeno estables y un estudio de los patrones de crecimiento en cada concha [36].

De acuerdo con los resultados obtenidos en anteriores investigaciones analizando elementos traza en carbonatos biogénicos [27], [64], y especialmente en aquellas realizadas en diferentes especies de lapas [11], [50], [53], [58], los valores más altos de la relación Mg/Ca representan una TSM más cálida, los más bajos una TSM más fría y cada ciclo corresponde a un año completo. Este planteamiento fue también confirmado por los resultados que se obtuvieron en el estudio esclerocronológico llevado a cabo en las cuatro conchas que se analizan en este trabajo [36]. En dicho trabajo se observó que las zonas de la sección transversal donde se localizaron los valores mínimos y máximos de la relación Mg/Ca coincidieron muy bien con aquellas fracciones de lapa depositadas cuando se dieron las temperaturas más frías y más cálidas del agua del mar, respectivamente.

Una comparación entre las series de relación Mg/Ca obtenidas y la TSM medida instrumentalmente en el lugar donde crecieron los moluscos (Fig. 5.21.e) demostró una fuerte concordancia entre los dos conjuntos de datos a través del tiempo, abarcando la cantidad que se esperaba de estaciones de invierno y verano a lo largo de la vida de cada uno de los moluscos.

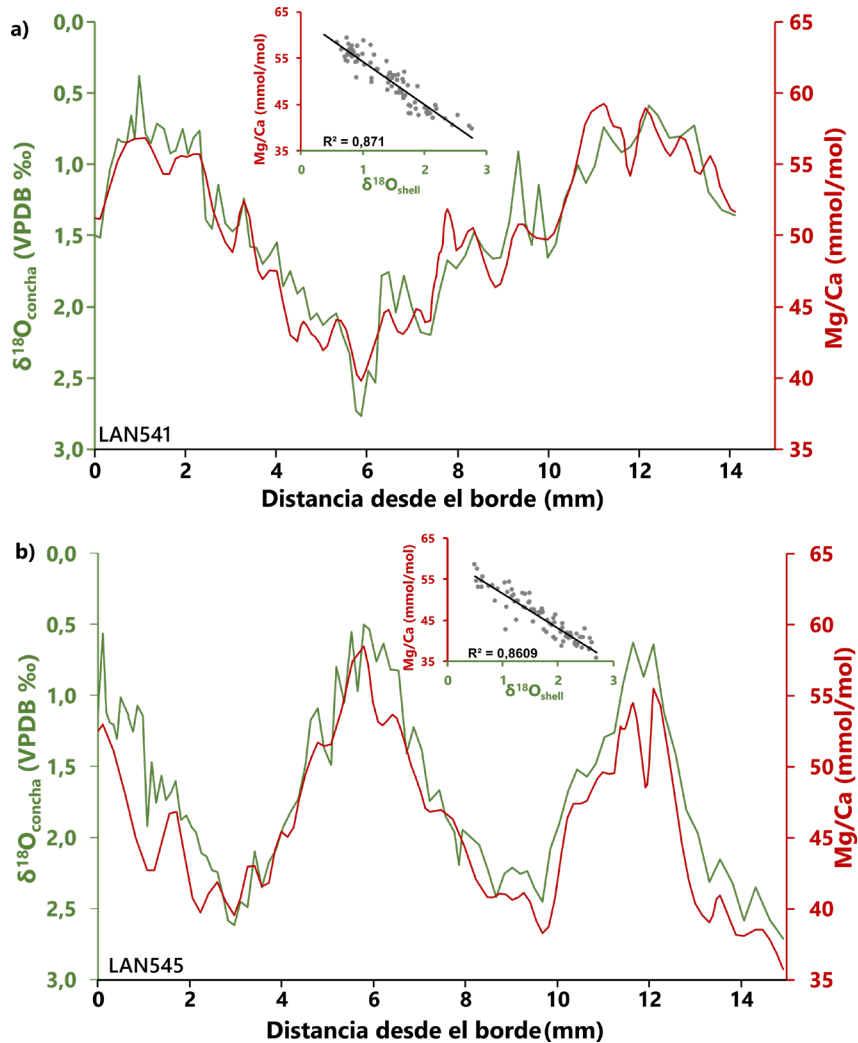


Figura 5.23. Ratios Mg/Ca y valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}}$ obtenidos de (a) LAN541 y (b) LAN545. Los valores Mg/Ca medidos con LIBS se alinearon con las series $\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}}$ de acuerdo con las principales líneas de crecimiento observadas a través de las secciones transversales de las lapas y la investigación esclerocronológica realizada previamente en estos mismos especímenes [36].

Por último, las secuencias de Mg/Ca obtenidas aquí se compararon también con los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}}$ publicados previamente para estos mismos ejemplares de lapas [36]. Los resultados mostraron una muy alta correlación entre ambos perfiles ($R^2 = 0,78-0,87$) (Fig. 5.23 y 5.24.). Por lo tanto, las secuencias de ratios Mg/Ca obtenidos con LIBS en *P. depressa* reflejaron claramente las variaciones de la TSM durante la vida del molusco, que era variable dependiendo del espécimen analizado. Estos periodos pueden comprender desde un ciclo anual como en el caso del ejemplar LAN559 (Fig. 5.21.d) o casi tres años para la lapa LAN545 (Fig. 5.21.b).

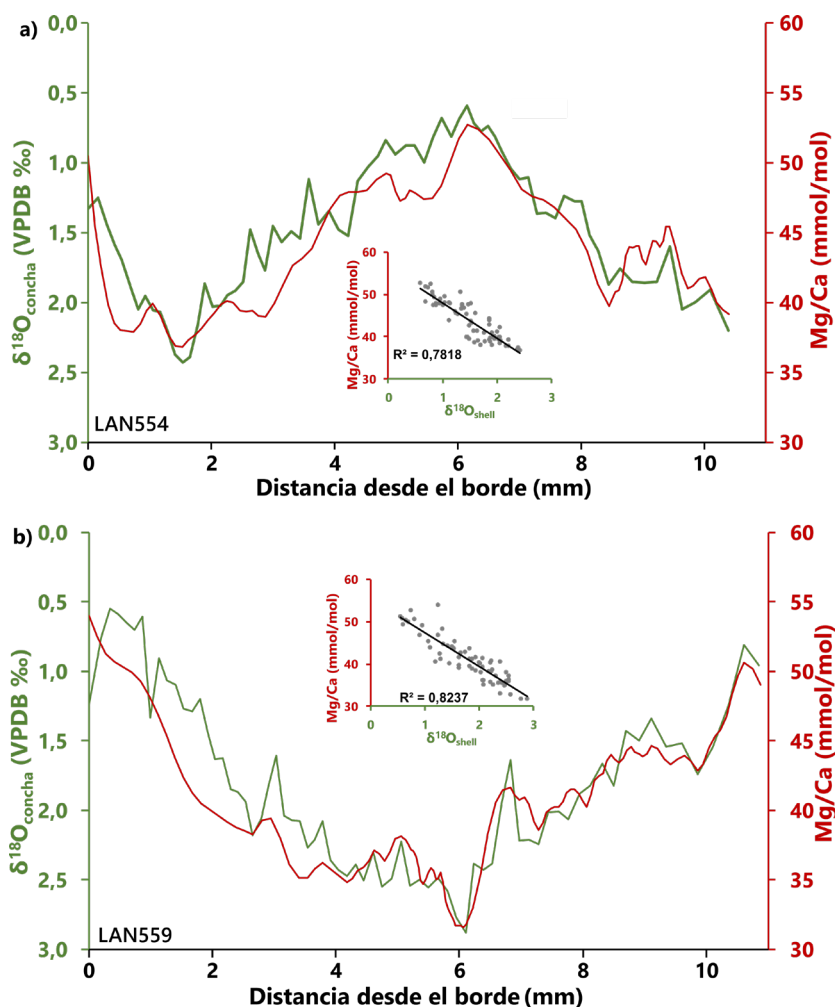


Figura 5.24. Ratios Mg/Ca y valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}}$ obtenidos de (a) LAN554 y (b) LAN559. Los valores Mg/Ca medidos con LIBS se alinearon con las series $\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}}$ de acuerdo con las principales líneas de crecimiento observadas a través de las secciones transversales de las lapas y la investigación esclerocronológica realizada previamente en estos mismos especímenes [36].

Para cuantificar la dependencia de la temperatura del agua de mar en la incorporación del Mg al carbonato biogénico, se compararon las relaciones Mg/Ca máximas, mínimas y medias obtenidas para cada ciclo anual, con las temperaturas máximas, mínimas y medias medidas de cada año. El análisis de regresión lineal mostró correlaciones muy altas en cada uno de los cuatro ejemplares ($R^2 = 0,91-0,95$) (Fig. 5.25.a). Cuando se analizaron los valores máximos, mínimos y medios de las cuatro conchas juntas en el mismo análisis, también se obtuvo un coeficiente de regresión muy significativo ($R^2 = 0,86$) (Fig. 5.25.b). Por tanto, los resultados generados aquí, evidencian por primera vez

que los moluscos de la especie *P. depressa* incorporan el magnesio en la concha de carbonato cálcico en consonancia con la TSM en el norte de España. Además, las secuencias de ratios Mg/Ca obtenidas con LIBS tienen suficiente resolución para reflejar correctamente la evolución general de las variaciones de la TSM a lo largo de todo el año, con períodos más cálidos y más fríos claramente distinguibles. Esto tiene implicaciones tanto para la reconstrucción paleoclimática como para los estudios arqueológicos que buscan determinar las estrategias de recolección estacional de este molusco. La reconstrucción de las condiciones ambientales y del cambio climático durante el pasado, especialmente con una resolución estacional, es clave para comprender mejor el impacto de los cambios externos en diferentes aspectos del comportamiento humano [65], [66].

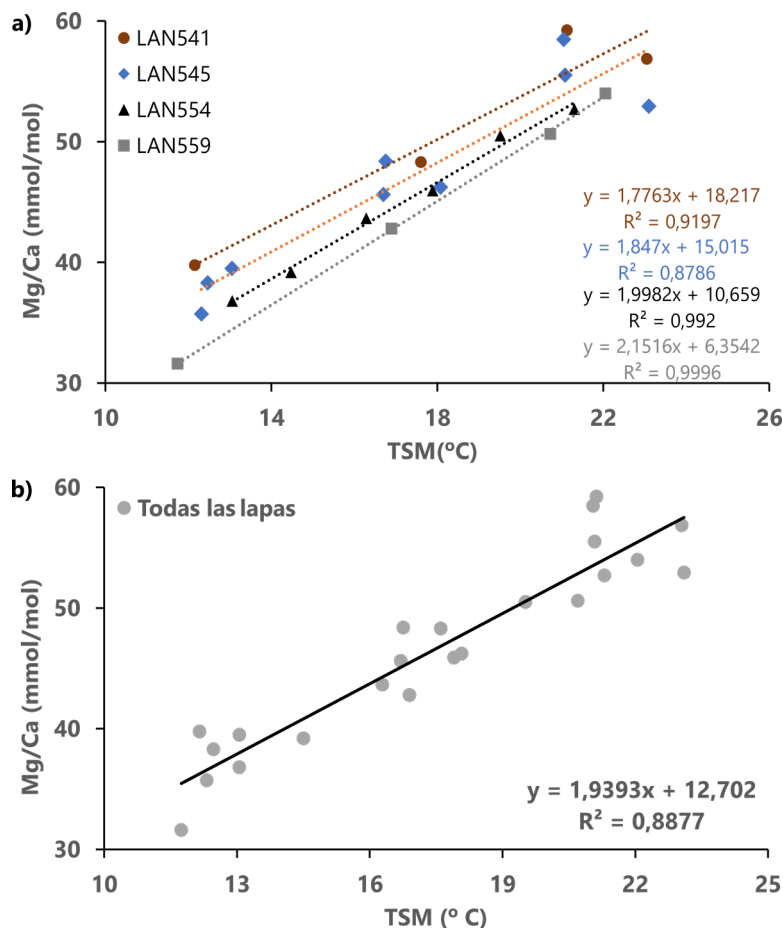


Figura 5.25. (a) Medida de la relación Mg/Ca mínima, media y máxima de cada espécimen en relación con la temperatura mínima, media y máxima del agua de mar medida instrumentalmente. Las líneas y ecuaciones de regresión, así como las correlaciones, se calcularon individualmente para cada muestra. (b) Misma representación que Fig. 5.25.a. Las líneas y ecuaciones de regresión, y la correlación, se calcularon a partir de los valores obtenidos de las cuatro muestras juntas.

Los estudios esclerocronológicos anteriores llevados a cabo en moluscos recolectados en el norte de España han revelado que los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}}$ obtenidos en *Phorcus lineatus* [67], *P. vulgata* [51], *P. depressa* [36] y *Mytilus galloprovincialis* [68] pueden considerarse eficaces registros de la TSM de alta resolución. Sin embargo, para reconstruir la TSM a partir de los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}}$, se requiere también información sobre $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua de mar}}$, cuyo valor es desconocido para tiempos pasados. Para intentar superar este problema, se ha propuesto el análisis de la relación Mg/Ca como un proxy fiable e independiente de las variaciones de $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua de mar}}$ [11], [27]. Sin embargo, han sido pocos los estudios que hayan mostrado la existencia de una dependencia sólida entre los valores de Mg/Ca y la TSM para el carbonato depositado por los moluscos. Durante los últimos años, LIBS ha surgido como una técnica adecuada y rápida para analizar si las relaciones de elementos traza medidas en diferentes especies de moluscos pueden utilizarse como proxy climático [50], [53], [64]. Sin embargo, las investigaciones anteriores también han detectado algunas limitaciones en LIBS. Estos estudios mostraron diferencias en los valores de la relación Mg/Ca (a partir de las relaciones en bruto de las líneas de emisión) obtenidas entre especímenes, causadas por condiciones experimentales inconsistentes propias del LIBS, impidiendo el desarrollo de una ecuación para estimar la TSM a partir de los valores de Mg/Ca [50]. En este caso de estudio, la variabilidad derivada del LIBS fue reducida usando la técnica CF-LIBS, resultando en líneas de regresión muy similares entre cada espécimen medido de *P. depressa* (Fig. 5.25.a). Esto permitió desarrollar de manera tentativa una primera ecuación para estimar la TSM a partir de los ratios molares Mg/Ca derivadas de LIBS ($T_{\text{Mg/Ca}}$) considerando todos los valores máximos, mínimos y promedio obtenidos en las cuatro conchas (Fig. 5.25.b):

$$T_{\text{Mg/Ca}} = 0,5492 \cdot \text{ratio Mg/Ca} - 8,5532 \quad (11)$$

No obstante, es necesario seguir investigando, aumentando el número de conchas analizadas y mejorando el algoritmo de la técnica CF-LIBS, para obtener una ecuación más precisa.

En cuanto al análisis de la época de recogida de las lapas, los valores de la Mg/Ca correspondientes al último crecimiento del molusco en las cuatro conchas mostraron siempre un valor superior a 50 mmol/mol. A pesar de esto, se observaron pequeñas diferencias en la tendencia de las series durante los periodos previos al momento de recolección. El espécimen LAN541 mostró que la recolección se produjo durante un periodo de enfriamiento de la TSM, justo después de haber alcanzado el máximo anual de la TSM. Por otro lado, las secuencias de LAN545, LAN554 y LAN559 indicaron que su momento de recolección fue durante una tendencia de calentamiento de la TSM, poco antes de alcanzar el valor máximo observado en el ciclo anual anterior. Sólo LAN559 resultó con un valor final (54 mmol/mol), similar al máximo observado en el verano anterior (56,5 mmol/mol), lo que sugiere una recogida cerca de la TSM anual más cálida. El estudio esclerocronológico realizado previamente en estas mismas cuatro conchas reveló que los ejemplares LAN545 y LAN554 detuvieron su crecimiento durante uno y dos meses, respectivamente, en el verano de 2012. Ambos ejemplares reanudaron la deposición de carbonato a finales de septiembre de 2012, justo antes del evento de recogida [36]. Esto explica por qué LAN545 y LAN554 no registraron la TSM máxima anual. A pesar de las paradas de crecimiento en LAN545 y LAN554, el último valor de la relación Mg/Ca de ambos ejemplares se situó siempre en el cuartil superior del rango total anual reportado de cada individuo que correspondía a la estación de verano. De manera general, si la fecha real de recogida de estos ejemplares (es decir, el final del verano) no es conocida, las series obtenidas habrían permitido descifrar el momento de la recogida en el caso de LAN541 y LAN559, que mostraron claramente de una recogida durante el final de la estación más cálida. Aunque LAN545 y LAN554 no alcanzaron la TSM máxima anual, las secuencias de Mg/Ca también sugirieron correctamente la estación general de recogida (es decir, el verano). Como también ocurrió con las series isotópicas obtenidas de estos mismos dos ejemplares (LAN545 y LAN554) [36], también se podría haber deducido correctamente una recolección a finales de verano si se combinaran las secuencias de Mg/Ca con los análisis de la línea de crecimiento para tener en cuenta posibles paradas de crecimiento cerca del borde.

5.3.2.5. Conclusiones

Por primera vez, aplicamos la técnica CF-LIBS al carbonato cálcico biogénico para estimar las concentraciones molares de los elementos químicos. Nuestros resultados reportaron ligeras diferencias con los datos de concentración molar derivados de las metodologías basadas en ICP, lo que sugiere que los algoritmos desarrollados para llevar a cabo CF-LIBS deben ser mejorados en estudios posteriores, en particular, para hacer frente al efecto de auto-absorción que tiende a sobreestimar la concentración de elementos minoritarios. A pesar de ello, las secuencias de Mg/Ca obtenidas en *P. depressa* usando el método CFLBIS reflejaron de manera correcta las variaciones anuales de la TSM, demostrando que *P. depressa* incorpora magnesio en su concha de carbonato cálcico en dependencia de la TSM en el norte de España. La gran correlación entre las series de Mg/Ca y la TSM en el lugar donde crecieron los moluscos nos permitió obtener una ecuación tentativa para estimar la TSM a partir de los ratios Mg/Ca medidos, aunque todavía se requieren más estudios utilizando más muestras y mejorando el algoritmo CF-LIBS. Nuestros resultados ponen de manifiesto que la estación de recolección de *P. depressa* puede determinarse de forma precisa, rápida y económica utilizando secuencias de ratios Mg/Ca medidos con LIBS e investigaciones esclerocronológicas multiproxy, combinando análisis de elementos traza y patrones de crecimiento de la concha. La técnica LIBS, por lo tanto, ofrece una oportunidad significativa para aumentar efectivamente el número de conchas medidas para cada contexto arqueológico, obteniendo así conclusiones arqueológicas más precisas. En conjunto, pues, esta novedosa metodología representa un valioso enfoque para las aplicaciones paleoclimáticas en la región, así como un medio de estimación de la estación en la que los moluscos de los yacimientos arqueológicos fueron recolectados por los humanos del pasado, con implicaciones para el estudio de las interacciones hombre-ambiente.

5.3.3. Comparación de secuencias de concentración Mg/Ca obtenida con CF-LIBS y LA-ICP-MS en conchas de lapas *Patella depressa*.

Este caso de estudio se centra en la validación del procedimiento CF-LIBS para la medición y estimación rápida de los perfiles de concentración molar de Mg/Ca en conchas de lapas *Patella depressa* Pennant, 1777. Esta validación se llevó a cabo mediante la comparación de los valores obtenidos en cuatro especímenes mediante la técnica LA-ICP-MS, ampliamente aceptada y utilizada para la obtención de concentraciones molares.

5.3.3.1. Materiales y condiciones experimentales

En este trabajo, se midieron cuatro ejemplares de lapa de la especie *P. depressa* que fueron recogidas vivas en la playa de Langre, en el mes de septiembre, que corresponde al final del periodo más cálido del año, es decir, la estación de verano. Para la preparación previa de las lapas antes de los análisis, se siguió el procedimiento explicado en la sección 5.2.1. Mediante esta preparación se obtuvieron secciones de los cuatro ejemplares que en un primer momento se enviaron a la Universidad de Oviedo donde se midieron previamente con la técnica LA-ICP-MS.

Los análisis de las muestras se realizaron con un equipo de LA-ICP-MS (Fig. 5.26.) consiste en una unidad de ablación láser (láser Excímero ArF de 193 nm –Analyte G2, Teledyne – Photon Machines-) acoplada a un espectrómetro de masas de cuadrupolo (modelo 7700x de Agilent Technologies).

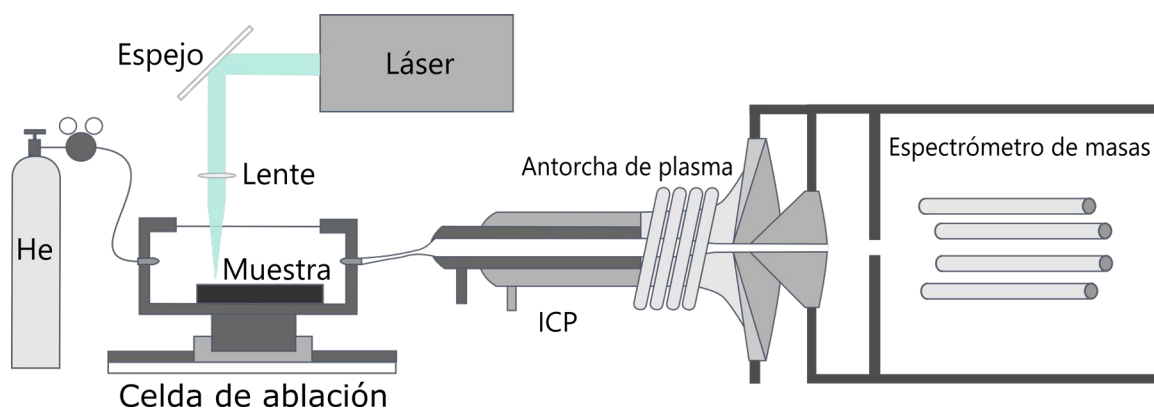


Figura 5.26. Esquema del equipo experimental usado para medir las concentraciones Mg/Ca con LA-ICP-MS.

Los análisis se realizaron en forma de transectos (escaneos lineales) siguiendo las líneas de crecimiento de las lapas desde el centro de la concha hasta el borde. Antes del análisis, se llevó a cabo una pre-ablación para limpiar la superficie de las lapas. Para ello, se empleó un tamaño de punto ligeramente mayor y una velocidad de ablación más elevada. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Condiciones de funcionamiento del LA-ICP-MS.

Parámetros pre-ablación	Parámetros ablación	Parámetros ICP
Energía (fluencia) = 2 J/cm ²	Energía (fluencia) = 5 J/cm ²	Potencia = 1600 W
Frecuencia pulso = 10 Hz	Frecuencia pulso = 10 Hz	Gas de plasma (Ar) = 15 L/min
Tamaño muestreo (ø) = 65 µm	Tamaño muestreo (ø) = 30 µm	Gas arrastre (Ar) = 0,8 L/min
Vel. escaneo = 200 µm/s	Velocidad escaneo = 50 µm/s	Profundidad muestra = 4,3 mm
	Flujo gas (He) = 800 ml/min	

Los isótopos fijados en el método fueron ²⁵Mg, ⁴³Ca, ⁸⁸Sr y ¹³⁷Ba con un tiempo de integración (tiempo de permanencia) de 100 ms para cada isótopo, lo que resulta en un tiempo de adquisición total de 0,4 s. En estas condiciones, a la velocidad de barrido fijada, se obtuvo una resolución lateral de aproximadamente 20 µm a lo largo de la trayectoria de la línea. Las condiciones de análisis de ICP-MS se optimizaron mediante

la ablación del vidrio estándar de referencia internacional NIST612 (fluencia 5 J/cm², tamaño de muestreo \emptyset 85 μ m, velocidad de escaneo 5 μ m/s, frecuencia 10 Hz), controlando la producción de óxido y la robustez del plasma mediante las relaciones ²⁴⁸ThO/²³²Th (0,5 %) y ²³⁸U/²³²Th (~1,15), respectivamente. Los materiales estándar de referencia internacionales utilizados para la calibración fueron los vidrios sintéticos SRM 610 y 612 del National Institute of Standards and Technology (NIST), así como la referencia estándar de carbonato de calcio MACS3 del U.S. Geological Survey (USGS). Todos los estándares se midieron por triplicado al principio y al final de la sesión analítica, así como cada 30 minutos, aproximadamente, para controlar la deriva de la sensibilidad.

El tratamiento y procesamiento de los datos se realizó con la ayuda del software Iolite4 [69] tomando el MACS3 y los dos estándares NIST 610 y 612 como estándares de calibración y secundarios, respectivamente. Las concentraciones elementales se expresaron en mmol/mol en relación con el calcio, que se seleccionó como elemento estándar interno con un valor del 40,4% en peso.

Para las medidas LIBS se utilizó la configuración explicada en la sección 5.2.3. de este capítulo. En cuanto a las condiciones experimentales de LIBS, la energía del pulso se fijó en 35 mJ y una frecuencia de pulso de 10 Hz, produciendo un punto de 200 μ m de diámetro y 0,2 μ m de profundidad (promedio) para cada disparo láser, lo que dio como resultado un valor de irradiancia en la superficie de la muestra aproximadamente igual a 7 GW/cm². En este caso, las fibras usadas para capturar la luz del plasma y conducirla al espectrómetro Avantes de 8 canales, fueron 2 fibras concatenadas. Una de las fibras es una fibra óptica de sílice fundida, resistente a la solarización, con un diámetro de núcleo de 1 mm, la segunda fibra a la que se acopló la primera, es una fibra formada por un haz de ocho fibras ópticas, cada una con un diámetro de núcleo de 200 μ m y un diámetro total para el conjunto de fibras de 800 μ m aproximadamente. En este experimento, la toma de espectros se realizó en aire a presión atmosférica y temperatura ambiente. Las mediciones se realizaron cada 25 μ m, y se obtuvieron 12 pulsos láser consecutivos en cada punto espacial.

5.3.3.2. Perfiles Mg/Ca obtenidos con LA-ICP-MS y cálculo de concentraciones con CF-LIBS

Los especímenes a analizar fueron primeramente analizados con LA-ICP-MS a lo largo del eje de crecimiento. Las secuencias Mg/Ca resultaron muy ruidosas debido a la resolución de muestreo tan pequeña obtenida. Como el diámetro del punto de las mediciones de LA-ICP-MS es aproximadamente seis veces más pequeño que el cráter de LIBS (30 μm frente a 200 μm), se calculó una media móvil de seis puntos de datos para permitir la comparación de las medidas de concentración de ambas técnicas (Fig. 5.27.).

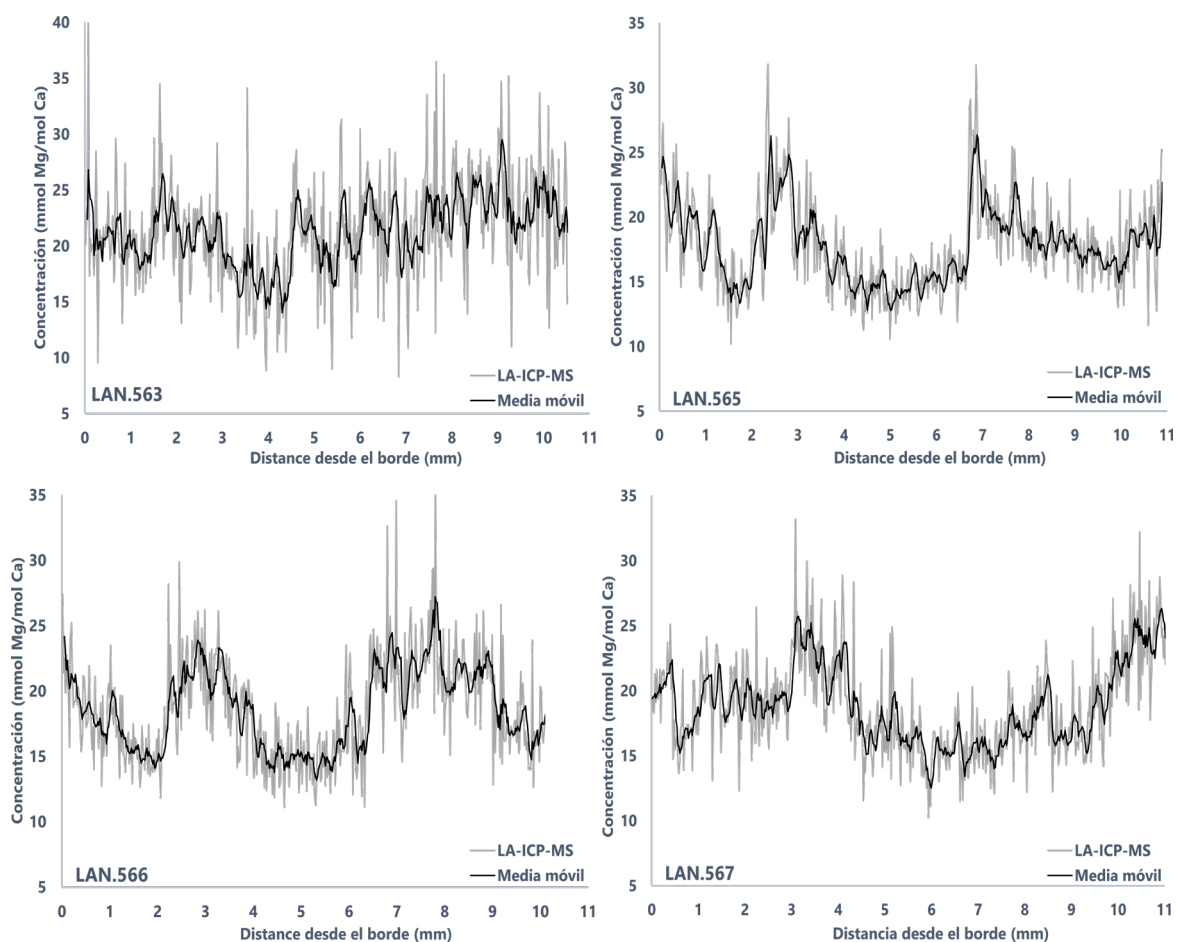


Figura 5.27. Secuencias de concentración de Mg/Ca obtenidas mediante LA-ICP-MS (línea gris) comparados con los mismos datos aplicando una media móvil (línea negra).

Una vez las lapas fueron medidas con LA-ICP-MS, los mismos ejemplares se midieron con LIBS en las condiciones relatadas previamente. Los puntos de medida siguieron el mismo recorrido de muestreo que el utilizado con LA-ICP-MS. Una vez obtenidos los espectros, es necesario encontrar las líneas de emisión adecuadas para ser utilizadas en el enfoque CF-LIBS. El análisis de los espectros reveló que las líneas de Mg y Ca estaban presentes en todo el rango espectral.

Tabla 5.2. Parámetros espectroscópicos de líneas de emisión atómica de Ca y Mg utilizadas en los cálculos CF-LIBS. Datos obtenidos del NIST [44].

Elemento	Estado de ionización	Longitud de onda (nm)	$A_{ki} (s^{-1}) \times 10^8$	g_k	$E_k(eV)$
Ca	I	227,546	0,301	3	5,447
Ca	I	239,856	0,167	3	5,167
Ca	I	558,197	0,060	7	4,743
Ca	II	315,887	3,100	4	7,047
Ca	II	370,603	0,880	2	6,468
Ca	II	373,690	1,700	2	6,468
Mg	I	382,935	0,899	3	5,946
Mg	I	516,732	0,113	3	5,108
Mg	I	517,268	0,339	3	5,108
Mg	I	518,360	0,561	3	5,108
Mg	II	279,553	2,600	4	4,434
Mg	II	280,270	2,570	2	4,422

Las líneas de emisión utilizadas por el algoritmo CF-LIBS han sido cuidadosamente seleccionadas en base a varios criterios, como su relación señal/ruido en los espectros, los niveles de energía y la auto-absorción. Una elección correcta de las líneas puede conducir a una mayor precisión en los cálculos y resultados. Las decisiones para descartar o considerar las líneas de emisión se toman para cada espectro en cada punto espacial. Estas decisiones se basan en la relación señal/ruido particular de cada pico de emisión, la calidad de ajuste a una función de pico determinada o si los parámetros de los picos son valores atípicos en los gráficos de Saha-Boltzmann. Para reducir la variabilidad de las concentraciones determinadas a través de todas las mediciones de

las secuencias debido a los cambios en las líneas de emisión utilizadas, sólo se consideró aquí el conjunto de líneas que eran válidas para todos los puntos espaciales. Para minimizar la variabilidad de las concentraciones calculadas a través de todas las mediciones de la concha debido a los cambios en las líneas de emisión utilizadas, sólo se consideraron las líneas enumeradas en la tabla 5.2. que eran válidas para todos los puntos espaciales.

Una vez obtenidos los espectros LIBS y seleccionadas las líneas, se realizaron los cálculos CF-LIBS en las cuatro conchas de lapas seleccionadas. La temperatura y la densidad electrónica fueron necesarias para obtener la concentración de Mg y Ca. La densidad electrónica se obtuvo a través del ensanchamiento Stark de los picos de emisión seleccionados. Se representaron los gráficos de Saha-Boltzmann para cada espécimen de lapa con el fin de obtener la temperatura del plasma (en la Fig. 5.28. se muestra un gráfico de Saha-Boltzmann para Mg y Ca correspondiente a la muestra LAN.565). Los resultados de la temperatura del plasma obtenidos a partir de los gráficos de Saha-Boltzmann para cada muestra se enumeran en la Tabla 5.3. Se obtuvieron valores similares de temperatura de plasma para todas las muestras.

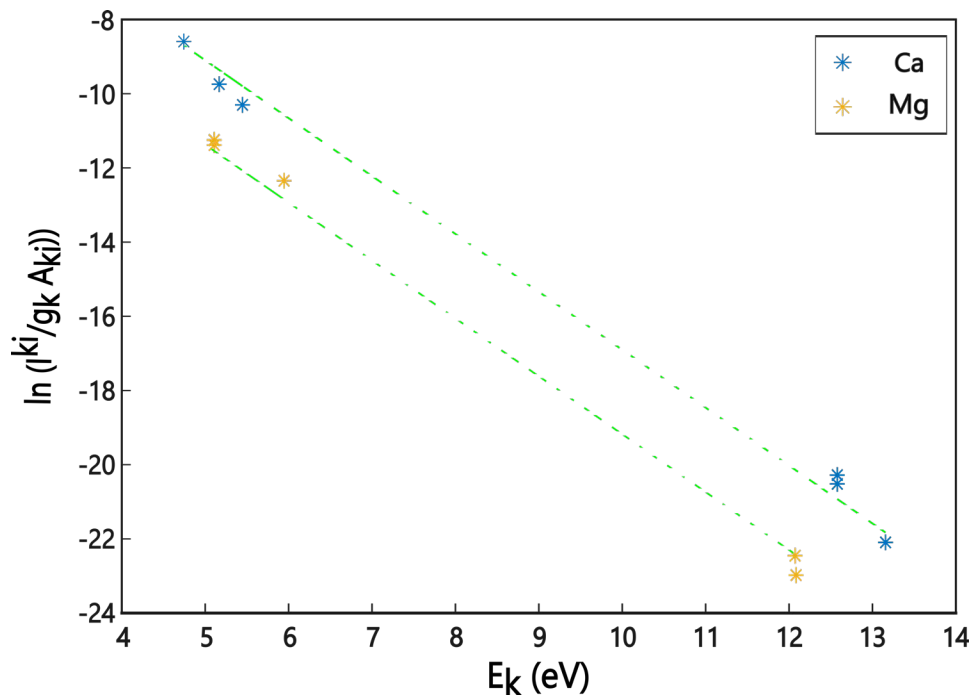


Figura 5.28. Gráfica de Saha-Boltzmann para los elementos Ca y Mg de la lapa LAN.565

Tabla 5.3. Temperatura del plasma de las lapas analizadas.

Muestra	LAN.563	LAN.565	LAN.566	LAN.567
Te (K)	7445 ± 111	7506 ± 100	7374 ± 110	7414 ± 136

Los cálculos necesarios para obtener las concentraciones en cada punto espacial se realizaron mediante una implementación en Matlab del algoritmo CF-LIBS.

5.3.3.3. Comparación de secuencias CF-LIBS y LA-ICP-MS

Los valores máximos y mínimos de la relación de concentración molar Mg/Ca (Tabla 5.4.) fueron razonablemente consistentes entre los cuatro especímenes y las técnicas aplicadas. Los valores de los ratios de concentración molar Mg/Ca obtenidos aquí fueron en gran medida similares a los resultados medidos previamente utilizando la técnica ICP-OES en el carbonato de lapas de la especie *Patella vulgata* [50] (el promedio mínimo y máximo fue de 13,0 y 24,1 mmol Mg/mol Ca, respectivamente), así como a los obtenidos de las conchas de lapa *Patella spp.* utilizando ICP-MS [11] (los promedios de las relaciones de concentración mínima y máxima de Mg/Ca fueron de 14,4 y 23,1 mmol/mol).

Tabla 5.4. Resultados máximos y mínimos de la concentración molar relativa de Mg/Ca obtenidos con CF-LIBS y LA-ICP-MS para las cuatro muestras de conchas de moluscos.

Muestra	LAN.563	LAN.565	LAN.566	LAN.567
Máximos CF-LIBS (mmol Mg/mol Ca)	25,6	27,4	26,1	27,7
Mínimos CF-LIBS (mmol Mg/mol Ca)	15,1	14,1	14,8	14,2
Máximos LA-ICP-MS (mmol Mg/mol Ca)	29,5	26,4	27,2	26,3
Mínimos LA-ICP-MS (mmol Mg/mol Ca)	14,0	12,8	13,2	12,5

Además, las secuencias de concentración obtenidas por ambos métodos mostraron patrones temporales muy bien definidos que abarcan períodos más cálidos y más fríos. Las series de Mg/Ca calculadas con CF-LIBS presentan un buen ajuste visual con los

perfiles de LA-ICP-MS, como puede verse en las figuras 5.29 y 5.30. Trabajos anteriores, incluyendo el presentado en la sección 5.3.2. [55], demostraron que los valores más altos en las relaciones Mg/Ca medidos en las conchas de moluscos marinos están relacionados con una mayor TSM, y los valores más bajos en las relaciones Mg/Ca sugieren una menor TSM [50], [64]. En este caso, para ambas técnicas analíticas, los cuatro especímenes mostraron un alto valor de Mg/Ca al principio de la secuencia (parte más a la izquierda de la serie de la relación Mg/Ca), donde se encuentra el borde de la concha (es decir, la parte más recientemente formada de la lapa). Como estos especímenes se recogieron a finales del verano, estos datos reflejan correctamente la estación de captura (alta TSM).

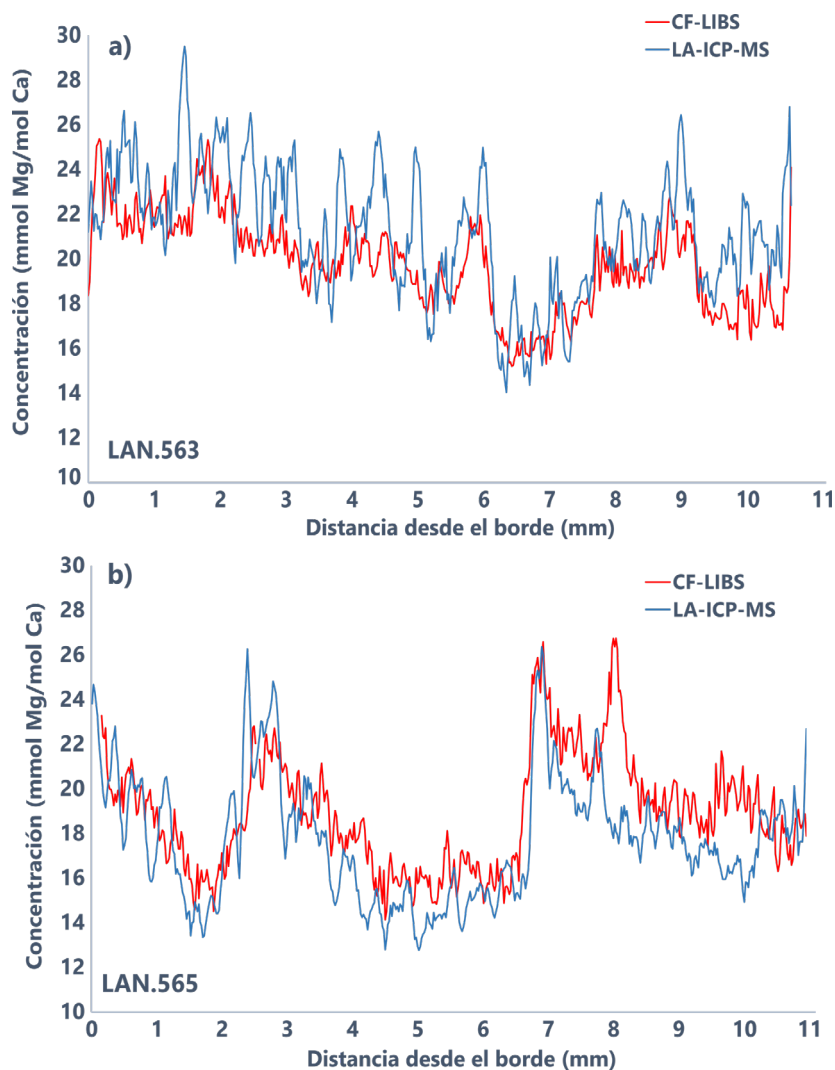


Figura 5.29. Perfiles de relaciones molares Mg/Ca obtenidos con CF-LIBS y LA-ICP-MS para las lapas analizadas (a) LAN.563 y (b) LAN.565.

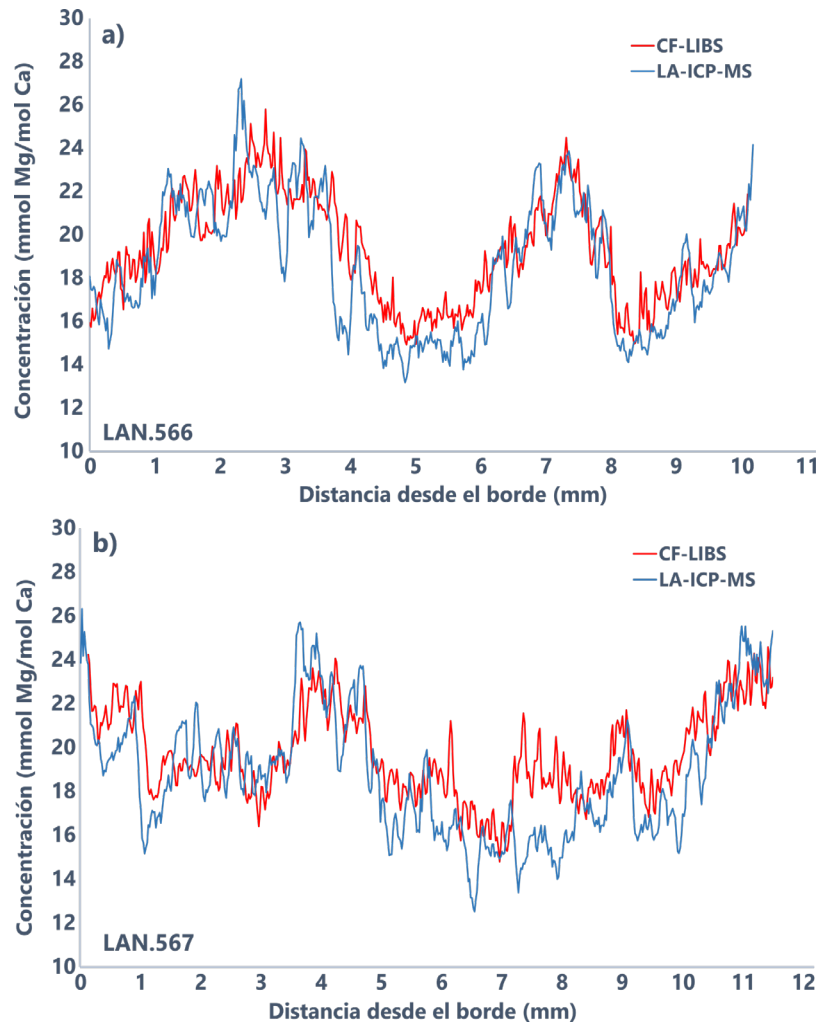


Figura 5.30. Perfiles de relaciones molares Mg/Ca obtenidos con CF-LIBS y LA-ICP-MS para las lapas analizadas (a) LAN.566 y (b) LAN.567.

Las lapas LAN.565, LAN.566 y LAN.567 muestran claramente ciclos estacionales en las series de concentración (Fig. 5.29.b, 5.30.a y 5.30.b). Por otro lado, la secuencia de la lapa LAN.563 muestra una tendencia sinusoidal menos clara tanto en la serie de medidas LIBS como en LA-ICP-MS (Fig. 5.29.a). La razón del comportamiento diferente en la secuencia Mg/Ca de este espécimen es desconocida, pero varios estudios sugieren que la incorporación de magnesio a la concha de calcita puede depender de otros factores además de la temperatura e incluso puede ser variable dentro de la misma especie [35]. Los procesos fisiológicos implicados en la formación de la concha pueden cambiar a lo largo de su crecimiento e introducir impurezas y heterogeneidades en su composición [31], [70] debido a factores como el estrés, la actividad metabólica o el

control de la elongación de los cristales de la concha [32]. En este caso, es posible que la lapa haya dejado de crecer el pasado invierno, y que las temperaturas invernales no se vean reflejadas. Las paradas de crecimiento pueden haberse producido por superación del umbral térmico o por ontogenia, afectando al correcto reflejo de las estaciones de invierno y/o verano. Si se dispusiera de un análisis esclerocronológico de estos especímenes podríamos aseverar si esta afirmación es correcta o por el contrario las causas son otras.

En cuanto a los valores de concentración obtenidos con LA-ICP-MS y CF-LIBS, muestran una correlación significativa entre ellos. Aunque ambas series son muy similares en cada muestra, algunas partes de la concha presentan notables diferencias en sus valores de concentración. El material ablacionado, medido con LIBS y con LA-ICP-MS, no es estrictamente el mismo ya que la segunda técnica aplicada (LIBS) se midió en un material a unas micras de profundidad por debajo del material ablacionado en primer lugar y medido por LA-ICP-MS. Este hecho puede dar lugar a diferencias en las concentraciones espaciales utilizando ambas técnicas. Se calcularon los coeficientes de regresión (Fig. 5.31.) para cuantificar la similitud entre las concentraciones obtenidas mediante ambas técnicas aplicadas y en cada espécimen. Los valores de los coeficientes de regresión medidos varían entre $R^2=0,63$ y $R^2=0,81$. Además, se obtuvieron los errores promedios de la concentración calculada por CF-LIBS respecto a los valores de LA-ICP-MS, resultando 7,96% para LAN.563, 9,65% para LAN.565, 7,75% para LAN.566 y 9,84% para LAN.567.

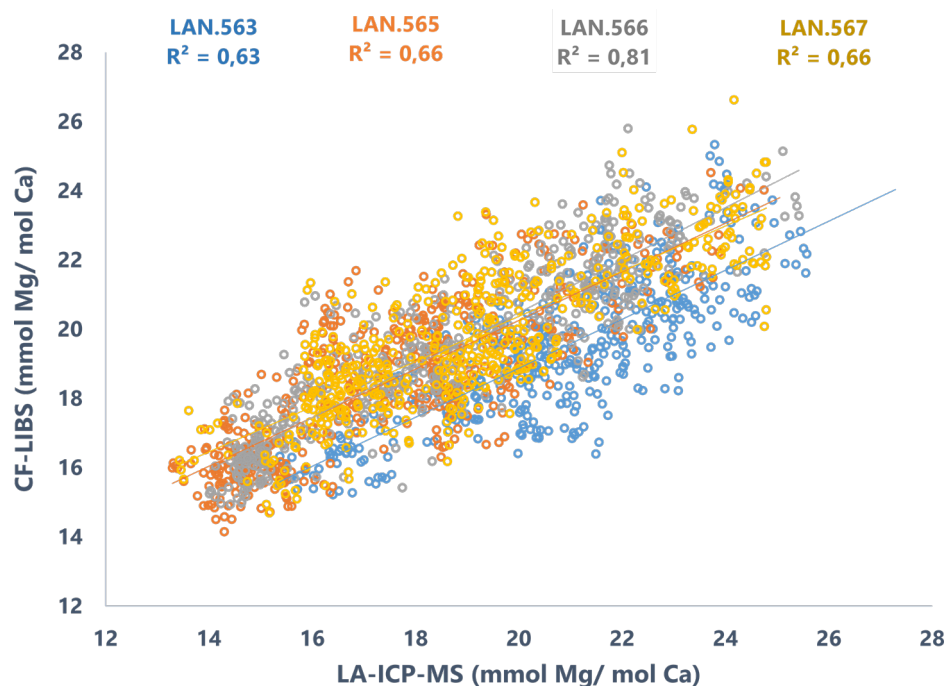


Figura 5.31. Regresión lineal de las concentraciones obtenidas con LA-ICP-MS y CF-LIBS para las 4 lapas.

5.3.3.4. Conclusiones

Este estudio presenta, por primera vez, un análisis comparativo de los perfiles de concentración de Mg/Ca medidos en conchas de la especie de lapa *P. depressa* utilizando la técnica LA-ICP-MS y el método de análisis cuantitativo CF-LIBS. El procedimiento CF-LIBS se ha aplicado con éxito a cuatro especímenes de lapa de *Patella depressa*. Este método estima las concentraciones molares de calcio y magnesio presentes en las conchas de los moluscos marinos. Ambos métodos identificaron las tendencias esperadas en las relaciones de concentración de Mg/Ca en el borde de la concha (el material depositado más recientemente). La estación de captura (en este caso el final del verano) se refleja correctamente en las 4 muestras utilizando tanto el LA-ICP-MS como CF-LIBS. Sin embargo, el espécimen LAN.563 muestra una secuencia bastante ruidosa, de modo que no se pueden deducir claramente las estaciones de invierno y verano previas a su recogida. Este comportamiento puede explicarse mediante la hipótesis de que la incorporación de magnesio está influenciada no sólo por la temperatura sino también por factores fisiológicos, así como por la existencia de

variabilidad intra-especie o por la existencia de paradas de crecimiento [31], [60]. Los resultados derivados de este estudio muestran una correlación relativamente alta entre los datos de concentración obtenidos con la técnica LA-ICP-MS y la metodología CF-LIBS, con valores de coeficiente de regresión de 0,63 a 0,81 y valores de error relativo medio inferiores al 10% en cada muestra. Las métricas mencionadas anteriormente hacen que el enfoque CF-LIBS sea una forma fiable de determinar la concentración molar de Mg/Ca en las conchas de la lapa de *P. depressa*. En definitiva, en este estudio hemos demostrado, por primera vez, que la metodología CF-LIBS permite obtener valores correctos de la concentración molar de Mg/Ca en carbonatos biogénicos. La CF-LIBS es un enfoque valioso para los estudios paleoclimáticos y arqueológicos, ya que permite obtener registros de la estacionalidad de la temperatura durante la vida de un individuo, así como de la época del año en que los moluscos de los yacimientos arqueológicos fueron recolectados como recurso alimenticio por los ocupantes humanos del pasado. No obstante, dado que este estudio sólo utiliza cuatro especímenes, todavía son necesarios más estudios para validar el enfoque.

Bibliografía

- [1] I. Gutiérrez-Zugasti, S. H. Andersen, A. C. Araújo, C. Dupont, N. Milner, and A. M. Monge-Soares Antonio M., "Shell midden research in Atlantic Europe: State of the art, research problems and perspectives for the future," *Quat. Int.*, vol. 239, no. 1–2, pp. 70–85, 2011.
- [2] A. C. Colonese *et al.*, "Shell sclerochronology and stable isotopes of the bivalve *Anomalocardia flexuosa* (Linnaeus, 1767) from southern Brazil: Implications for environmental and archaeological studies," *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 484, pp. 7–21, 2017.
- [3] N. Hallmann, M. Burchell, B. R. Schöne, G. V. Irvine, and D. Maxwell, "High-resolution sclerochronological analysis of the bivalve mollusk *Saxidomus gigantea* from Alaska and British Columbia: techniques for revealing environmental archives and archaeological seasonality," *J. Archaeol. Sci.*, vol. 36, no. 10, pp. 2353–2364, 2009.
- [4] E. Álvarez-Fernández, "Humans and marine resource interaction reappraised: Archaeofauna remains during the late Pleistocene and Holocene in Cantabrian Spain," *J. Anthropol. Archaeol.*, vol. 30, no. 3, pp. 327–343, Sep. 2011.
- [5] A. C. Colonese *et al.*, "Marine mollusc exploitation in Mediterranean prehistory: An overview," *Quat. Int.*, vol. 239, no. 1–2, pp. 86–103, 2011.
- [6] J. Zilhão *et al.*, "Symbolic use of marine shells and mineral pigments by Iberian Neandertals," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 107, no. 3, pp. 1023–1028, 2010.
- [7] D. Cuenca-Solana, "The Use of Shells by Hunter-Fisher-Gatherers and Farmers From the Early Upper Palaeolithic to the Neolithic in the European Atlantic Façade: A Technological Perspective," *J. Isl. Coast. Archaeol.*, vol. 10, no. 1, pp. 52–75, 2015.
- [8] M. Álvarez, I. Briz Godino, A. Balbo, and M. Madella, "Shell middens as archives of past environments, human dispersal and specialized resource management," *Quat. Int.*, vol. 239, no. 1–2, pp. 1–7, Jul. 2011.
- [9] K. M. Kleisner *et al.*, "Marine species distribution shifts on the U.S. Northeast Continental Shelf under continued ocean warming," *Prog. Oceanogr.*, vol. 153, pp. 24–36, Apr. 2017.
- [10] N. Mieszkowska, S. J. Hawkins, M. T. Burrows, and M. A. Kendall, "Long-term changes in the geographic distribution and population structures of *Osilinus lineatus* (Gastropoda: Trochidae) in Britain and Ireland," *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom*, vol. 87, no. 2, pp. 537–545, 2007.

- [11] J. E. Ferguson, 1245–1258. Henderson, Gideon M.1 P. S. Freitas, L. J. Clarke, H. A. Kennedy and C. A. Richardson, *Biogeosciences*, 2008, 5, D. A. Fa, J. C. Finlayson, and N. R. Charnley, "Increased seasonality in the Western Mediterranean during the last glacial from limpet shell geochemistry," *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 308, no. 3–4, pp. 325–333, Aug. 2011.
- [12] C. F. T. Andrus, "Shell midden sclerochronology," *Quat. Sci. Rev.*, vol. 30, no. 21–22, pp. 2892–2905, Oct. 2011.
- [13] D. R. Gröcke and D. P. Gillikin, "Advances in mollusc sclerochronology and sclerochemistry: tools for understanding climate and environment."
- [14] K. D. Thomas, "Molluscs emergent, Part I: themes and trends in the scientific investigation of mollusc shells as resources for archaeological research," *J. Archaeol. Sci.*, vol. 56, pp. 133–140, Apr. 2015.
- [15] S. M. Stanley, "Effects of Global Seawater Chemistry on Biomineralization: Past, Present, and Future," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 11, pp. 4483–4498, Nov. 2008.
- [16] M. J. Leng and J. P. Lewis, "Oxygen isotopes in molluscan shell: Applications in environmental archaeology," *Environ. Archaeol.*, vol. 21, no. 3, pp. 295–306, 2016.
- [17] S. Epstein, R. Buchsbaum, H. A. Lowenstam, and H. C. Urey, "Revised carbonate-water isotopic temperature scale," *Bull. Geol. Soc. Am.*, vol. 64, no. 11, pp. 1315–1326, 1953.
- [18] F. C. Tan, D. Cai, and D. L. Roddick, "Oxygen Isotope Studies on Sea Scallops, *Placopecten magellanicus*, from Browns Bank, Nova Scotia," *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, vol. 45, no. 8, pp. 1378–1386, 1988.
- [19] E. F. Owen, A. D. Wanamaker, S. C. Feindel, B. R. Schöne, and P. D. Rawson, "Stable carbon and oxygen isotope fractionation in bivalve (*Placopecten magellanicus*) larval aragonite," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 72, no. 19, pp. 4687–4698, Oct. 2008.
- [20] T. Wang, D. Surge, and S. Mithen, "Seasonal temperature variability of the Neoglacial (3300–2500 BP) and Roman Warm Period (2500–1600 BP) reconstructed from oxygen isotope ratios of limpet shells (*Patella vulgata*), Northwest Scotland," *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 317–318, pp. 104–113, Feb. 2012.
- [21] A. C. Colonese, S. Troelstra, P. Ziveri, F. Martini, D. Lo Vetro, and S. Tommasini, "Mesolithic shellfish exploitation in SW Italy: seasonal evidence from the oxygen isotopic composition of *Osilinus turbinatus* shells," *J. Archaeol. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 1935–1944, Sep. 2009.
- [22] B. R. Schöne, A. D. Freyre Castro, J. Fiebig, S. D. Houk, W. Oschmann, and I. Kröncke, "Sea surface water temperatures over the period 1884–1983 reconstructed from oxygen isotope ratios of a bivalve mollusk shell (*Arctica islandica*, southern North

- Sea)," *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 212, no. 3–4, pp. 215–232, Sep. 2004.
- [23] A. García-Escárczaga *et al.*, "Human forager response to abrupt climate change at 8.2 ka on the Atlantic coast of Europe," *Sci. Rep.*, vol. 12, 2022.
- [24] B. R. Schöne, "The curse of physiology—challenges and opportunities in the interpretation of geochemical data from mollusk shells," *Geo-Marine Lett.*, vol. 28, no. 5–6, pp. 269–285, Oct. 2008.
- [25] M. J. Leng and J. P. Lewis, "Oxygen isotopes in Molluscan shell: Applications in environmental archaeology," *Environ. Archaeol.*, vol. 21, no. 3, pp. 295–306, 2016.
- [26] J. R. Dodd, "Environmental control of strontium and magnesium in *Mytilus*," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 29, no. 5, pp. 385–398, May 1965.
- [27] P. S. Freitas, L. J. Clarke, H. Kennedy, and C. A. Richardson, "The potential of combined Mg/Ca and δ 18O measurements within the shell of the bivalve *Pecten maximus* to estimate seawater δ 18O composition," *Chem. Geol.*, vol. 291, pp. 286–293, 2012.
- [28] M. Elliot, K. Welsh, C. Chilcott, M. McCulloch, J. Chappell, and B. Ayling, "Profiles of trace elements and stable isotopes derived from giant long-lived *Tridacna gigas* bivalves: Potential applications in paleoclimate studies," *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 280, no. 1–2, pp. 132–142, 2009.
- [29] K. O. Mann, "Physiological, Environmental, and Mineralogical Controls on Mg and Sr Concentrations in *Nautilus*," *J. Paleontol.*, vol. 66, no. 4, pp. 620–636, 1992.
- [30] S. Tynan, B. N. Opdyke, M. Walczak, S. Eggins, and A. Dutton, "Assessment of Mg/Ca in *Saccostrea glomerata* (the Sydney rock oyster) shell as a potential temperature record," *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 484, pp. 79–88, 2017.
- [31] B. R. Schöne *et al.*, "Sr/Ca and Mg/Ca ratios of ontogenetically old, long-lived bivalve shells (*Arctica islandica*) and their function as paleotemperature proxies," *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 302, no. 1, pp. 52–64, 2011.
- [32] P. S. Freitas, L. J. Clarke, H. A. Kennedy, and C. A. Richardson, "Inter- and intra-specimen variability masks reliable temperature control on shell Mg/Ca ratios in laboratory- and field-cultured *Mytilus edulis* and *Pecten maximus* (bivalvia)," *Biogeosciences*, vol. 5, no. 5, pp. 1245–1258, 2008.
- [33] S. R. Durham, D. P. Gillikin, D. H. Goodwin, and G. P. Dietl, "Rapid determination of oyster lifespans and growth rates using LA-ICP-MS line scans of shell Mg/Ca ratios," *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 485, pp. 201–209, 2017.
- [34] A. D. Wanamaker, K. J. Kreutz, T. Wilson, H. W. Borns, D. S. Introne, and S. Feindel, "Experimentally determined Mg/Ca and Sr/Ca ratios in juvenile bivalve calcite for *Mytilus edulis*: implications for paleotemperature reconstructions."

- [35] L. E. Graniero, D. Surge, D. P. Gillikin, I. Briz i Godino, and M. Álvarez, "Assessing elemental ratios as a paleotemperature proxy in the calcite shells of patelloid limpets," *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 465, pp. 376–385, Jan. 2017.
- [36] A. García-Escárzaga, I. Gutiérrez-Zugasti, M. R. González-Morales, A. Arrizabalaga, J. Zech, and P. Roberts, "Shell sclerochronology and stable oxygen isotope ratios from the limpet *Patella depressa* Pennant, 1777: Implications for palaeoclimate reconstruction and archaeology in northern Spain," *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 560, p. 110023, Dec. 2020.
- [37] D. Surge, T. Wang, I. G. Gutiérrez-Zugasti, and P. H. Kelley, "Isotope sclerochronology and season of annual growth line formation in limpet shells (*patella vulgata*) from warm- And cold-temperate zones in the eastern north Atlantic," *Palaaios*, vol. 28, no. 6, pp. 386–393, 2013.
- [38] T. Fenger, D. Surge, B. Schöne, and N. Milner, "Sclerochronology and geochemical variation in limpet shells (*Patella vulgata*): A new archive to reconstruct coastal sea surface temperature G 3 G 3 Geochemistry Geophysics Geosystems Geochemistry Geophysics Geosystems," vol. 8.
- [39] B. E. Naes, S. Umpierrez, S. Ryland, C. Barnett, and J. R. Almirall, "A comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, micro X-ray fluorescence spectroscopy, and laser induced breakdown spectroscopy for the discrimination of automotive glass," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 10, pp. 1145–1150, Oct. 2008.
- [40] J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B. W. Smith, and N. Omenetto, "Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: Special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, no. 9, pp. 1061–1083, 2004.
- [41] A. García-Escárzaga, "Paleoclima y aprovechamiento de recursos costeros durante el Mesolítico en la región cantábrica (N de Iberia)," *Paleoclima y Aprovech. Recur. costeros durante el Mesolítico en la región cantábrica (N Iberia)*, no. May, 2020.
- [42] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni, "New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 53, no. 8, pp. 960–964, 1999.
- [43] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, and V. Palleschi, "Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 1, pp. 1–14, 2010.
- [44] NIST Atomic Spectra Database, "NIST Atomic Spectra Database."

- [45] J. A. Aguilera and C. Aragón, "Multi-element Saha–Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 4, pp. 378–385, Apr. 2007.
- [46] R. W. P. McWhirter, "Plasma diagnostic techniques," in *Plasma diagnostic techniques*, RH Huddleston and S. Leonard, Eds. New York: Academic Press, 1965.
- [47] H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*, vol. 3, no. 1. Cambridge university press, 1997.
- [48] R. Vautard and M. Ghil, "Singular spectrum analysis in nonlinear dynamics, with applications to paleoclimatic time series," *Phys. D Nonlinear Phenom.*, vol. 35, no. 3, pp. 395–424, May 1989.
- [49] M. Ghil *et al.*, "Advanced spectral methods for climate time series," vol. 40, no. 1, p. 1003, 2002.
- [50] A. García-Escárczaga *et al.*, "Mg/Ca profiles within archaeological mollusc (*Patella vulgata*) shells: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy compared to Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 148, no. June, pp. 8–15, 2018.
- [51] I. Gutiérrez-Zugasti, R. Suárez-Revilla, L. J. Clarke, B. R. Schöne, G. N. Bailey, and M. R. González-Morales, "Shell oxygen isotope values and sclerochronology of the limpet *Patella vulgata* Linnaeus 1758 from northern Iberia: Implications for the reconstruction of past seawater temperatures," *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 475, pp. 162–175, Jun. 2017.
- [52] W. G. Ambrose, W. L. V. Locke, G. F. Bigelow, and P. E. Renaud, "Deposition of annual growth lines in the apex of the common limpet (*Patella vulgata*) from Shetland Islands, UK and Norway: Evidence from field marking and shell mineral content of annual line deposition," *Environ. Archaeol.*, vol. 21, no. 1, pp. 79–87, 2016.
- [53] A. Cobo, A. García-Escárczaga, I. Gutiérrez-Zugasti, J. Setién, M. R. González-Morales, and J. M. López-Higuera, "Automated Measurement of Magnesium/Calcium Ratios in Gastropod Shells Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Paleoclimatic Applications," *Appl. Spectrosc.*, vol. 71, no. 4, pp. 591–599, 2016.
- [54] M. Greaves *et al.*, "Accuracy, standardization, and interlaboratory calibration standards for foraminiferal Mg/Ca thermometry," *Geochem. Geophys. Geosyst.*, vol. 6, pp. 2–13, 2005.
- [55] A. García-Escárczaga, M. Martínez-Mincheró, A. Cobo, I. Gutiérrez-Zugasti, A. Arrizabalaga, and P. Roberts, "Using mg/ca ratios from the limpet *patella depressa* pennant, 1777 measured by laser-induced breakdown spectroscopy (Libs) to reconstruct paleoclimate," *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 7, 2021.

- [56] A. García-Escárczaga and I. Gutiérrez-Zugasti, "The role of shellfish in human subsistence during the Mesolithic of Atlantic Europe: An approach from meat yield estimations," *Quat. Int.*, vol. 584, pp. 9–19, May 2021.
- [57] V. Palleschi, "Understanding the source of signal fluctuations in laser-induced breakdown spectroscopy analytical applications," 2021.
- [58] N. Hausmann *et al.*, "Extensive elemental mapping unlocks Mg/Ca ratios as climate proxy in seasonal records of Mediterranean limpets," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2019.
- [59] A. D. Wanamaker *et al.*, "Experimental determination of salinity, temperature, growth, and metabolic effects on shell isotope chemistry of *Mytilus edulis* collected from Maine and Greenland," *Paleoceanography*, vol. 22, no. 2, pp. 1–12, 2007.
- [60] A. D. Wanamaker and D. P. Gillikin, "Strontium, magnesium, and barium incorporation in aragonitic shells of juvenile *Arctica islandica*: Insights from temperature controlled experiments," *Chem. Geol.*, vol. 526, pp. 117–129, Nov. 2019.
- [61] V. Mouchi, M. de Rafélis, F. Lartaud, M. Fialin, and E. Verrecchia, "Chemical labelling of oyster shells used for time-calibrated high-resolution Mg/Ca ratios: A tool for estimation of past seasonal temperature variations," *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, vol. 373, pp. 66–74, Mar. 2013.
- [62] A. Heinemann *et al.*, "Disentangling the biological and environmental control of *M. edulis* shell chemistry," *Geochem. Geophys. Geosyst.*, vol. 12, p. 3009.
- [63] N. Hausmann, H. K. Robson, and C. Hunt, "Annual growth patterns and interspecimen variability in mg/ca records of archaeological *ostrea edulis* (European oyster) from the late mesolithic site of conors Island," *Open Quat.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–18, 2019.
- [64] A. García-Escárczaga, S. Moncayo, I. Gutiérrez-Zugasti, M. R. González-Morales, J. Martín-Chivelet, and J. O. Cáceres, "Mg/Ca ratios measured by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): A new approach to decipher environmental conditions," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 30, no. 9, pp. 1913–1919, 2015.
- [65] P. Roberts *et al.*, "Fossil herbivore stable isotopes reveal middle Pleistocene hominin palaeoenvironment in 'Green Arabia,'" *Nat. Ecol. Evol.*, vol. 2, no. 12, pp. 1871–1878, 2018.
- [66] A. Burke, J. Riel-Salvatore, and C. M. Barton, "Human response to habitat suitability during the Last Glacial Maximum in Western Europe; Human response to habitat suitability during the Last Glacial Maximum in Western Europe."
- [67] A. García-Escárczaga, I. Gutiérrez-Zugasti, B. R. Schöne, A. Cobo, J. Martín-Chivelet, and M. R. González-Morales, "Growth patterns of the topshell *Phorcus lineatus* (da

- Costa, 1778) in northern Iberia deduced from shell sclerochronology," *Chem. Geol.*, vol. 526, pp. 49–61, Nov. 2019.
- [68] S. Milano, B. R. Schöne, and I. Gutiérrez-Zugasti, "Oxygen and carbon stable isotopes of *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819 shells as environmental and provenance proxies," *Holocene*, vol. 30, no. 1, pp. 65–76, 2020.
- [69] C. Paton, J. Hellstrom, B. Paul, J. Woodhead, and J. Hergt, "Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26, no. 12, pp. 2508–2518, 2011.
- [70] B. R. Schöne *et al.*, "Effect of organic matrices on the determination of the trace element chemistry (Mg, Sr, Mg/Ca, Sr/Ca) of aragonitic bivalve shells (*Arctica islandica*) - Comparison of ICP-OES and LA-ICP-MS data," *Geochem. J.*, vol. 44, no. 1, pp. 23–37, 2010.

CAPÍTULO 6: Conclusiones

Tras el planteamiento de los objetivos iniciales y los resultados obtenidos presentados en cada capítulo de esta Tesis, se pueden extraer las conclusiones que se detallan a continuación.

En la aplicación de LIBS en el análisis elemental de metales en resinas quelantes destinadas a la recuperación de metales valiosos se observaron los siguientes puntos:

- Se estudió el grado de idoneidad de la técnica LIBS para medir y predecir la concentración de metales recuperados de ácidos agotados mediante la adsorción por resinas quelantes. Se confeccionaron patrones para la elaboración de rectas de calibración individuales para el análisis cuantitativo de níquel y cobre obteniendo como resultado una excelente correlación de 0,99 y 0,98 respectivamente.
- Se evaluó la existencia de efectos matriz en las resinas quelantes al absorber simultáneamente níquel y cobre. Para ello se realizaron muestras de resinas bicomponentes de diferentes concentraciones de ambos metales. Se observó que la presencia de otros metales no influye en el cálculo de la concentración del metal en la resina a través de las rectas de calibración ni en el caso del cobre ni en el del níquel. Por todo esto se puede concluir que tanto el níquel como el cobre no muestran efectos matriz cuando se encuentran adsorbidos simultáneamente por las resinas quelantes usadas en este estudio.

Para esta aplicación, puede decirse que se ha demostrado la idoneidad de la técnica LIBS para realizar una estimación de la concentración de metales en estas resinas, con lo que se abre la posibilidad de un monitorizado en tiempo real de las prestaciones del proceso de recuperación de metales valiosos en la industria de tratamiento de residuos, con las implicaciones medioambientales y económicas que representa.

Así mismo, se aplicó la técnica espectroscópica LIBS a estudios de paleoclima en moluscos marinos. Además, se utilizó el algoritmo CF-LIBS que permite obtener concentraciones molares de los elementos cuando no hay disponibilidad de materiales estándares de referencias, demostrando ser un buen procedimiento a utilizar en conchas de moluscos para estudios paleoclimáticos. Tras los casos de estudio realizados se pueden extraer diferentes conclusiones:

- Los perfiles de relaciones elementales Mg/Ca obtenidas mediante LIBS en la capa $m+2$ de calcita en lapas arqueológicas de la especie *P. vulgata* han demostrado estar altamente correlacionadas ($R^2 = 0,62-0,91$) con los perfiles obtenidos mediante ICP-OES en los mismos especímenes. Las secuencias de Mg/Ca generadas con LIBS ofrecieron el mismo número de ciclos que los medidos con ICP-OES y reflejaron la misma estación de captura.
- Se obtuvieron secuencias de Mg/Ca en el ápice de la concha de los mismos especímenes de *P. vulgata*, midiendo la capa de calcita $m-2$. Se generaron perfiles de relaciones elementales muy similares a los obtenidos en la capa $m+2$. Este resultado abre la puerta a la posibilidad de realizar medidas LIBS en profundidad a través del ápice, ahorrando así el tiempo de corte de la lapa y obteniendo perfiles Mg/Ca de manera mucho más rápida.

- Se aplicó la técnica CF-LIBS al carbonato cálcico biogénico de lapas modernas de la especie *P. depressa*, recolectadas en la playa de Langre, para estimar las concentraciones molares de los elementos químicos. Los valores de relaciones molares Mg/Ca obtenidos aplicando CF-LIBS reportaron ligeras diferencias con los datos de concentración molar derivados de las metodologías basadas en ICP. Sin embargo, las secuencias obtenidas con CF-LIBS reflejaron de manera correcta las variaciones anuales de la TSM, demostrando que *P. depressa* incorpora magnesio en su concha de carbonato cálcico en dependencia de la TSM, indicando de manera correcta la estación de captura.
- Las secuencias de Mg/Ca obtenidas mediante CF-LIBS se compararon con los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{concha}}$ medidos previamente para estos mismos ejemplares, obteniendo una muy alta correlación entre ambos perfiles ($R^2 = 0,78-0,87$).
- Se desarrolló un programa que automatizó y mejoró la aplicación del algoritmo CF-LIBS mediante una correcta selección y modelado de picos y se obtuvieron valores de concentraciones molares Mg/Ca muy similares a los obtenidos con técnicas ICP.
- El método CF-LIBS se validó mediante la medición de cuatro ejemplares de lapas modernas *P. depressa* con la técnica ampliamente aceptada LA-ICP-MS. Las secuencias obtenidas mediante ambas técnicas mostraron tendencias iguales y una correlación reseñable ($R^2 = 0,63 - 0,81$). Además, los errores medios en el cálculo de ratios Mg/Ca con CF-LIBS fueron menores al 10 % en las cuatro lapas. La estación de captura deducida de los perfiles obtenidos con CF-LIBS fue la estación real de recogida.

Con todo lo anterior, la técnica LIBS ha demostrado ser una técnica óptima para los estudios paleoclimáticos, ya que obtiene de manera correcta los perfiles de

concentración Mg/Ca tanto en su relación de intensidad de líneas en bruto, como en la obtención de relaciones molares a través de CF-LIBS. La posibilidad de deducir de manera correcta la estación de captura de los moluscos en un tiempo 20 veces menor que con las técnicas clásicas alternativas, implica una ventaja muy grande a la hora de llevar a cabo estudios en un gran número de ejemplares hallados en los yacimientos. De esta forma, se puede llegar a ofrecer una valiosa información acerca del clima en el pasado, así como de los hábitos de recolección de moluscos de los humanos prehistóricos.

CAPÍTULO 7:

Líneas futuras de investigación en LIBS

El trabajo realizado en esta Tesis puede servir de punto de partida para futuras líneas de investigación relacionadas con la técnica LIBS.

En el campo del análisis con LIBS de metales en resinas quelantes existen varias líneas de investigación que pueden generar futuros trabajos que conducirían a la aplicación de esta técnica en la industria. Los ácidos agotados procedentes de residuos industriales contienen, además del níquel y el cobre estudiados en este trabajo, diversos metales en su composición, en otros, el aluminio, el zinc o el hierro. Teniendo en cuenta la buena predicción de las concentraciones en resinas cargadas con dos metales obtenida en este trabajo, en estudios posteriores se podría estudiar la influencia de estos elementos en la señal de cobre y níquel utilizando resinas quelantes cargadas con ácidos agotados reales. Por otro lado, otra línea a explorar se centraría en el estudio dinámico de la concentración de los metales llevado a cabo durante el proceso de adsorción de resinas quelantes de cobre y níquel. Para ello, se estudiarían las concentraciones de los elementos objetivo en distintos momentos del proceso y en diferentes localizaciones espaciales. Así se obtendrían conclusiones acerca de cómo se distribuyen las corrientes residuales a lo largo de la columna de adsorción y se podrían tomar medidas para una mejor distribución espacial y la mejora de la eficiencia del proceso. Estos trabajos tendrían el fin de examinar la viabilidad de la monitorización de un proceso de recuperación de metales en tiempo real.

En el cuanto a las aplicaciones paleoclimáticas hay diversas líneas futuras de actuación. La extensión de las medidas a un área bidimensional de los ratios Mg/Ca

permitiría obtener un mapeado químico y así observar con mayor detalle cómo evoluciona la cantidad de Mg incorporada en la calcita a lo largo de las líneas de crecimiento. Siguiendo con la idea del mapeado en 2D, otra línea de investigación futura se basaría en reducir el tamaño del spot mediante el uso de objetivos y así obtener una mayor resolución espacial. Esta mejora podría aplicarse tanto en los estudios paleoclimáticos como en otras muchas aplicaciones donde la distribución espacial de los elementos sea el interés principal.

Bibliografía en orden alfabético

- Abdellatif, G., & Imam, H. (2002). A study of the laser plasma parameters at different laser wavelengths. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(7), 1155–1165. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00057-5](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00057-5)
- Aguilera, J. A., & Aragón, C. (2007). Multi-element Saha–Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(4), 378–385. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2007.03.024>
- Aguilera, J. A., Aragón, C., & Peñalba, F. (1998). Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Applied Surface Science*, 127–129, 309–314. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00648-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00648-X)
- Akbal, F., & Camci, S. (2011). Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 269(1–3), 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.001>
- Álvarez-Fernández, E. (2011). Humans and marine resource interaction reappraised: Archaeofauna remains during the late Pleistocene and Holocene in Cantabrian Spain. *Journal of Anthropological Archaeology*, 30(3), 327–343. <https://doi.org/10.1016/J.JAA.2011.05.005>
- Álvarez, M., Briz Godino, I., Balbo, A., & Madella, M. (2011). Shell middens as archives of past environments, human dispersal and specialized resource management. *Quaternary International*, 239(1–2), 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.QUAINT.2010.10.025>
- Ambrose, W. G., Locke, W. L. V., Bigelow, G. F., & Renaud, P. E. (2016). Deposition of annual growth lines in the apex of the common limpet (*Patella vulgata*) from Shetland Islands, UK and Norway: Evidence from field marking and shell mineral content of annual line deposition. *Environmental Archaeology*, 21(1), 79–87. <https://doi.org/10.1179/1749631414Y.0000000058>
- Anabitarte, F., Cobo, A., Lopez-Higuera, J. M., Byrne, H. J., & Louarn, G. (2012). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges. *International Scholarly Research Network ISRN Spectroscopy*, 2012, 12. <https://doi.org/10.5402/2012/285240>
- Andrus, C. F. T. (2011). Shell midden sclerochronology. *Quaternary Science Reviews*, 30(21–22), 2892–2905. <https://doi.org/10.1016/J.QUASCIREV.2011.07.016>

- Angel, S. M., Stratis, D. N., Eland, K. L., Lai, T., Berg, M. A., & Gold, D. M. (2001). LIBS using dual- and ultra-short laser pulses. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 369(3), 320–327. <https://doi.org/10.1007/s002160000656>
- Anzano, J. M., Villoria, M. A., Ruíz-Medina, A., & Lasheras, R. J. (2006). Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials: Effects of the matrix and simultaneous determination. *Analytica Chimica Acta*, 575(2), 230–235. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2006.05.077>
- Aragón, C., Aguilera, J. A., & Peñalba, F. (1999). Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd:YAG laser. *Applied Spectroscopy*, 53(10), 1259–1267. <https://doi.org/10.1366/0003702991945506>
- Awasthi, S., Kumar, R., Rai, G. K., & Rai, A. K. (2016). Study of archaeological coins of different dynasties using libs coupled with multivariate analysis. *Optics and Lasers in Engineering*, 79, 29–38. <https://doi.org/10.1016/J.OPTLASENG.2015.11.005>
- Babushok, V. I., DeLucia, F. C., Gottfried, J. L., Munson, C. A., & Miziolek, A. W. (2006). Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(9), 999–1014. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2006.09.003>
- Bahreini, M., & Tavassoli, S. H. (2012). Possibility of Thyroidism Diagnosis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy of Human Fingernail. *Journal of Lasers in Medical Sciences*, 3(3).
- Balazs, L., Gijbels, R., & Vertes, A. (1991). Expansion of laser- generated plumes near the plasma ignition threshold. *Analytical Chemistry*, 63(4). Retrieved from <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Bellou, E., Gyftokostas, N., Stefan, D., Gazeli, O., & Couris, S. (2020). Laser-induced breakdown spectroscopy assisted by machine learning for olive oils classification: The effect of the experimental parameters. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 163, 105746. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2019.105746>
- Bilge, G., Velioglu, H. M., Sezer, B., Eseller, K. E., & Boyaci, I. H. (2016). Identification of meat species by using laser-induced breakdown spectroscopy. *Meat Science*, 119, 118–122. <https://doi.org/10.1016/J.MEATSCI.2016.04.035>
- Bittencourt, J. A. (2004). *Fundamentals of Plasma Physics* (3rd ed.). New York: Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4030-1>

- Body, D., & Chadwick, B. L. (2001). Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6), 725–736. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00186-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00186-0)
- Bogaerts, A., Chen, Z., Gijbels, R., & Vertes, A. (2003). Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling? *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(11), 1867–1893. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2003.08.004>
- Botelho Junior, A. B., Vicente, A. D. A., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2019). Recovery of metals by ion exchange process using chelating resin and sodium dithionite. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 4464–4469. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.059>
- Brech, F; Cross, L. (1962). Optical microemission stimulated by a ruby master. *Appl. Spectros*, 16, 59.
- Bro, R., & Smilde, A. K. (2014). Principal component analysis. <https://doi.org/10.1039/c3ay41907j>
- Bryson, A. W., & Dardis, K. A. (1980). Treatment of dilute metal effluents in an electrolytic precipitator. *WATER SA*, 6(2), 85–87.
- Bulgakova, N. M., Stoian, R., Rosenfeld, A., Hertel, I. V., & Campbell, E. E. (2006). Fast electronic transport and coulomb explosion in materials irradiated with ultrashort laser pulses. *Springer Series in Optical Sciences*, 129, 17–36. https://doi.org/10.1007/978-0-387-30453-3_2
- Burke, A., Riel-Salvatore, J., & Barton, C. M. (n.d.). Human response to habitat suitability during the Last Glacial Maximum in Western Europe; Human response to habitat suitability during the Last Glacial Maximum in Western Europe. <https://doi.org/10.1002/jqs.3004>
- Busser, B., Moncayo, S., Coll, J. L., Sancey, L., & Motto-Ros, V. (2018). Elemental imaging using laser-induced breakdown spectroscopy: A new and promising approach for biological and medical applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 358, 70–79. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2017.12.006>
- Cabalin, L. M., & Laserna, J. J. (1998). Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(5), 723–730. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00107-4](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00107-4)

- Caceres, J. O., Moncayo, S., Rosales, J. D., Manuel De Villena, F. J., Alvira, F. C., & Bilmes, G. M. (n.d.). Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and Neural Networks to Olive Oils Analysis. <https://doi.org/10.1366/12-06916>
- Caneve, L., Diamanti, A., Grimaldi, F., Palleschi, G., Spizzichino, V., & Valentini, F. (2010). Analysis of fresco by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(8), 702–706. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2010.05.003>
- Cao, Z., Cheng, J., Han, X., Li, L., Wang, J., Fan, Q., & Lin, Q. (2022). Rapid classification of coal by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) with K-nearest neighbor (KNN) chemometrics. *Instrumentation Science & Technology*, 0(0), 1–9. <https://doi.org/10.1080/10739149.2022.2087185>
- Capitelli, M., Casavola, A., Colonna, G., & De Giacomo, A. (2004). Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(3), 271–289. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2003.12.017>
- Carranza, J. E., Gibb, E., Smith, B. W., Hahn, D. W., & Winefordner, J. D. (2003). Comparison of nonintensified and intensified CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, 42(30), 6016. <https://doi.org/10.1364/ao.42.006016>
- Cho, M., Park, S., Kwon, E., Jeong, S., & Park, K. (2019). A waste metal sorting system using LIBS classification; A waste metal sorting system using LIBS classification. 2019 IEEE 28th International Symposium on Industrial Electronics (ISIE).
- Chu, Y., Zhang, Z., He, Q., Chen, F., Sheng, Z., Zhang, D., ... Guo, L. (2020). Half-life determination of inorganic-organic hybrid nanomaterials in mice using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Advanced Research*, 24, 353–361. <https://doi.org/10.1016/J.JARE.2020.05.001>
- Ciucci, A., Corsi, M., Palleschi, V., Rastelli, S., Salvetti, A., & Tognoni, E. (1999). New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 53(8), 960–964. <https://doi.org/10.1366/0003702991947612>
- Ciucci, A., Palleschi, V., Rastelli, S., Barbini, R., Colao, F., Fantoni, R., ... Van Der Steen, H. J. L. (1996). Trace pollutants analysis in soil by a time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy technique. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 63(2), 185–190. <https://doi.org/10.1007/BF01095271>
- Cobo, A., García-Escárcaga, A., Gutiérrez-Zugasti, I., Setién, J., González-Morales, M. R., & López-Higuera, J. M. (2016). Automated Measurement of Magnesium/Calcium Ratios in Gastropod Shells Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for

- Paleoclimatic Applications. *Applied Spectroscopy*, 71(4), 591–599.
<https://doi.org/10.1177/0003702816687570>
- Colonese, A. C., Mannino, M. A., Bar-Yosef Mayer, D. E., Fa, D. A., Finlayson, J. C., Lubell, D., & Stiner, M. C. (2011). Marine mollusc exploitation in Mediterranean prehistory: An overview. *Quaternary International*, 239(1–2), 86–103.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2010.09.001>
- Colonese, André Carlo, Netto, S. A., Francisco, A. S., DeBlasis, P., Villagran, X. S., de Almeida Rocha Ponzoni, R., ... Giannini, P. C. F. (2017). Shell sclerochronology and stable isotopes of the bivalve *Anomalocardia flexuosa* (Linnaeus, 1767) from southern Brazil: Implications for environmental and archaeological studies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 484, 7–21.
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.01.006>
- Colonese, André Carlo, Troelstra, S., Ziveri, P., Martini, F., Lo Vetro, D., & Tommasini, S. (2009). Mesolithic shellfish exploitation in SW Italy: seasonal evidence from the oxygen isotopic composition of *Osilinus turbinatus* shells. *Journal of Archaeological Science*, 36(9), 1935–1944.
<https://doi.org/10.1016/J.JAS.2009.04.021>
- Comisión Europea. (2020). Circular Economy Action Plan. Bruselas. Retrieved from https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/new_circular_economy_action_plan.pdf
- Cremers, D. A., & Radziemski, L. J. (2006a). *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley & Sons.
- Cremers, D. A., & Radziemski, L. J. (2006b). History and fundamentals of LIBS. In A. W. Miziolek, V. Palleschi, & I. Schechter (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)* (Vol. 9780521852, pp. 1–39). Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511541261.002>
- Cremers, D. A., & Radziemski, L. J. (2013). *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Second Edition*. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Second Edition*. <https://doi.org/10.1002/9781118567371>
- Cremers, D. A., Radziemski, L. J., & Loree, T. R. (1984). Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark. *Applied Spectroscopy*, 38(5), 721–729.
<https://doi.org/10.1366/0003702844555034>
- Cuenca-Solana, D. (2015). The Use of Shells by Hunter-Fisher-Gatherers and Farmers From the Early Upper Palaeolithic to the Neolithic in the European Atlantic Façade: A Technological Perspective. *Journal of Island and Coastal Archaeology*, 10(1), 52–75. <https://doi.org/10.1080/15564894.2014.934491>

- Darwish Al-Khafif, G., & El-Banna, R. (2015). Reconstructing Ancient Egyptian Diet through Bone Elemental Analysis Using LIBS (Qubbet el Hawa Cemetery). <https://doi.org/10.1155/2015/281056>
- De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., De Pascale, O., & Capitelli, M. (2007). From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(8), 721–738. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2007.06.008>
- De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., De Pascale, O., Longo, S., & Capitelli, M. (2007). Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(12), 1606–1611. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2007.10.004>
- De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., Gaudiuso, R., Amoroso, S., & De Pascale, O. (2012). Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 78, 1–19. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2012.10.003>
- Debras-Guédon, J.; Liodec, N. (1963). De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par emission induite de rayonnement (laser a rubis), comme source energetique pour l'excitation des spectres d'emission des elements. *C.R.Acad.Sci.*, 257, 3336–3339.
- Dell'Aglio, M., López-Claros, M., Laserna, J. J., Longo, S., & De Giacomo, A. (2018). Stand-off laser induced breakdown spectroscopy on meteorites: calibration-free approach. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 147(May 2018), 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.024>
- Detalle, V., & Bai, X. (2022). The assets of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the future of heritage science. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 191, 106407. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2022.106407>
- Dodd, J. R. (1965). Environmental control of strontium and magnesium in *Mytilus*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29(5), 385–398. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(65\)90035-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(65)90035-9)
- Durham, S. R., Gillikin, D. P., Goodwin, D. H., & Dietl, G. P. (2017). Rapid determination of oyster lifespans and growth rates using LA-ICP-MS line scans of shell Mg/Ca ratios. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 485, 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.06.013>
- Einstein, A. (1917). Zur Quantentheorie der Strahlung (On the Quantum Theory of Radiation). *Physika Zeitschrift*, 18, 121–128. <https://doi.org/10.1007/BF01380146>

- El-Husseini, A., Kassem, A. K., Ismail, H., & Harith, M. A. (2010). Exploiting LIBS as a spectrochemical analytical technique in diagnosis of some types of human malignancies. *Talanta*, 82(2), 495–501.
<https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2010.04.064>
- Eland, K. L., Stratis, D. N., Gold, D. M., Goode, S. R., & Angel, S. M. (2001). Energy dependence of emission intensity and temperature in a LIBS plasma using femtosecond excitation. *Applied Spectroscopy*, 55(3), 286–291.
<https://doi.org/10.1366/0003702011951902>
- Ellen Macarthur foundation. (n.d.). Circular Economy System Diagram. Retrieved April 5, 2021, from <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy/concept/infographic>
- Elliot, M., Welsh, K., Chilcott, C., McCulloch, M., Chappell, J., & Ayling, B. (2009). Profiles of trace elements and stable isotopes derived from giant long-lived *Tridacna gigas* bivalves: Potential applications in paleoclimate studies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 280(1–2), 132–142.
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.06.007>
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H. A., & Urey, H. C. (1953). Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Bulletin of the Geological Society of America*, 64(11), 1315–1326. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1953\)64\[1315:RCITS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1953)64[1315:RCITS]2.0.CO;2)
- Fenger, T., Surge, D., Schöne, B., & Milner, N. (n.d.). Sclerochronology and geochemical variation in limpet shells (*Patella vulgata*): A new archive to reconstruct coastal sea surface temperature. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8. <https://doi.org/10.1029/2006GC001488>
- Ferguson, J. E., Henderson, Gideon M.1 P. S. Freitas, L. J. Clarke, H. A. Kennedy and C. A. Richardson, *Biogeosciences*, 2008, 5, 1245–1258., Fa, D. A., Finlayson, J. C., & Charnley, N. R. (2011). Increased seasonality in the Western Mediterranean during the last glacial from limpet shell geochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, 308(3–4), 325–333. <https://doi.org/10.1016/J.EPSL.2011.05.054>
- Fernandes, S., Romão, I. S., Abreu, C. M. R., Quina, M. J., & Gando-Ferreira, L. M. (2012). Selective separation of Cr(III) and Fe(III) from liquid effluents using a chelating resin. *Water Science and Technology*, 66(9), 1968–1976.
<https://doi.org/10.2166/wst.2012.406>
- Freitas, P. S., Clarke, L. J., Kennedy, H. A., & Richardson, C. A. (2008). Inter- and intra-specimen variability masks reliable temperature control on shell Mg/Ca ratios in

- laboratory- and field-cultured *Mytilus edulis* and *Pecten maximus* (bivalvia). *Biogeosciences*, 5(5), 1245–1258. <https://doi.org/10.5194/bg-5-1245-2008>
- Freitas, Pedro S., Clarke, L. J., Kennedy, H., & Richardson, C. A. (2012). The potential of combined Mg/Ca and δ 18O measurements within the shell of the bivalve *Pecten maximus* to estimate seawater δ 18O composition. *Chemical Geology*, 291, 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.10.023>
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- García-Escárzaga, A., Moncayo, S., Gutiérrez-Zugasti, I., González-Morales, M. R., Martín-Chivelet, J., & Cáceres, J. O. (2015). Mg/Ca ratios measured by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): A new approach to decipher environmental conditions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(9), 1913–1919. <https://doi.org/10.1039/c5ja00168d>
- García-Escárzaga, Asier. (2020). Paleoclima y aprovechamiento de recursos costeros durante el Mesolítico en la región cantábrica (N de Iberia). *Paleoclima y Aprovechamiento de Recursos Costeros Durante El Mesolítico En La Región Cantábrica (N de Iberia)*, (May). <https://doi.org/10.30861/9781407356723>
- García-Escárzaga, Asier, Clarke, L. J., Gutiérrez-Zugasti, I., González-Morales, M. R., Martínez, M., López-Higuera, J. M., & Cobo, A. (2018). Mg/Ca profiles within archaeological mollusc (*Patella vulgata*) shells: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy compared to Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 148(June), 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.026>
- García-Escárzaga, Asier, & Gutiérrez-Zugasti, I. (2021). The role of shellfish in human subsistence during the Mesolithic of Atlantic Europe: An approach from meat yield estimations. *Quaternary International*, 584, 9–19. <https://doi.org/10.1016/J.QUAINT.2020.03.003>
- García-Escárzaga, Asier, Gutiérrez-Zugasti, I., González-Morales, M. R., Arrizabalaga, A., Zech, J., & Roberts, P. (2020). Shell sclerochronology and stable oxygen isotope ratios from the limpet *Patella depressa* Pennant, 1777: Implications for palaeoclimate reconstruction and archaeology in northern Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 560, 110023. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2020.110023>
- García-Escárzaga, Asier, Gutiérrez-Zugasti, I., Marín-Arroyo, A. B., Fernandes, R., Núñez De La Fuente, S., Cuenca-Solana, D., ... Roberts, P. (2022). Human forager

- response to abrupt climate change at 8.2 ka on the Atlantic coast of Europe. *Scientific Reports*, 12. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10135-w>
- García-Escárczaga, Asier, Gutiérrez-Zugasti, I., Schöne, B. R., Cobo, A., Martín-Chivelet, J., & González-Morales, M. R. (2019). Growth patterns of the topshell *Phorcus lineatus* (da Costa, 1778) in northern Iberia deduced from shell sclerochronology. *Chemical Geology*, 526, 49–61. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2018.03.017>
- García-Escárczaga, Asier, Martínez-Mincherro, M., Cobo, A., Gutiérrez-Zugasti, I., Arrizabalaga, A., & Roberts, P. (2021). Using mg/ca ratios from the limpet patella *depressa* pennant, 1777 measured by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to reconstruct paleoclimate. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(7). <https://doi.org/10.3390/app11072959>
- Ghil, M., Allen, M. R., Dettinger, M. D., Ide, K., Kondrashov, D., Mann, M. E., ... Kondrashov, D. (2002). Advanced spectral methods for climate time series, 40(1), 1003. <https://doi.org/10.1029/2000RG000092>
- Girón, D., Delgado, T., Ruiz, J., Cabalín, L. M., & Laserna, J. J. (2018). In-situ monitoring and characterization of airborne solid particles in the hostile environment of a steel industry using stand-off LIBS. *Measurement*, 115, 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2017.09.046>
- Gottfried, J. L., De Lucia, F. C., Munson, C. A., & Miziolek, A. W. (n.d.). Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2802-0>
- Graniero, L. E., Surge, D., Gillikin, D. P., Briz i Godino, I., & Álvarez, M. (2017). Assessing elemental ratios as a paleotemperature proxy in the calcite shells of patelloid limpets. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 465, 376–385. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2016.10.021>
- Greaves, M., Barker, S., Daunt, C., Elderfield, H., Barker, S., Daunt, C., & Elderfield, H. (2005). Accuracy, standardization, and interlaboratory calibration standards for foraminiferal Mg/Ca thermometry. *Geochem. Geophys. Geosyst*, 6, 2–13. <https://doi.org/10.1029/2004GC000790>
- Griem, H. R. (1997). Principles of Plasma Spectroscopy. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics (Vol. 3)*. Cambridge university press. <https://doi.org/10.1146/annurev.aa.03.090165.000443>
- Gröcke, D. R., & Gillikin, D. P. (n.d.). Advances in mollusc sclerochronology and sclerochemistry: tools for understanding climate and environment. <https://doi.org/10.1007/s00367-008-0108-4>

- Guezenoc, J., Gallet-Budynek, A., & Bousquet, B. (2019). Critical review and advices on spectral-based normalization methods for LIBS quantitative analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 160, 105688. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2019.105688>
- Gutiérrez-Zugasti, I., Andersen, S. H., Araújo, A. C., Dupont, C., Milner, N., & Monge-Soares Antonio M., A. M. (2011). Shell midden research in Atlantic Europe: State of the art, research problems and perspectives for the future. *Quaternary International*, 239(1–2), 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2011.02.031>
- Gutiérrez-Zugasti, I., Suárez-Revilla, R., Clarke, L. J., Schöne, B. R., Bailey, G. N., & González-Morales, M. R. (2017). Shell oxygen isotope values and sclerochronology of the limpet *Patella vulgata* Linnaeus 1758 from northern Iberia: Implications for the reconstruction of past seawater temperatures. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 475, 162–175. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2017.03.018>
- Hahn, D. W., & Omenetto, N. (2010). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: Review of basic diagnostics and plasmaparticle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community. *Applied Spectroscopy*, 64(12), 335–366. <https://doi.org/10.1366/000370210793561691>
- Hahn, D. W., & Omenetto, N. (2012). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Applied Spectroscopy*, 66(4), 347–419. <https://doi.org/10.1366/11-06574>
- Hallmann, N., Burchell, M., Schöne, B. R., Irvine, G. V., & Maxwell, D. (2009). High-resolution sclerochronological analysis of the bivalve mollusk *Saxidomus gigantea* from Alaska and British Columbia: techniques for revealing environmental archives and archaeological seasonality. *Journal of Archaeological Science*, 36(10), 2353–2364. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2009.06.018>
- Harhira, A., Bouchard, P., Rifai, K., El Haddad, J., Sabsabi, M., Blouin, A., & Laflamme, M. (2017). Advanced laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) sensor for gold mining. In COM2017 | THE CONFERENCE OF METALLURGISTS hosting World Gold & Nickel Cobalt Proceedings.
- Harilal, S. S., Brumfield, B. E., Lahaye, N. L., Hartig, K. C., & Phillips, M. C. (2018). Optical spectroscopy of laser-produced plasmas for standoff isotopic analysis. *Applied Physics Reviews*, 5(2), 21301. <https://doi.org/10.1063/1.5016053>
- Harmon, R. S., Remus, J., McMillan, N. J., McManus, C., Collins, L., Gottfried, J. L., ... Miziolek, A. W. (2009). LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting

- for the rapid analysis and discrimination of minerals. *Applied Geochemistry*, 24(6), 1125–1141. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOCHEM.2009.02.009>
- Hausmann, N., Prendergast, A. L., Lemonis, A., Zech, J., Roberts, P., Siozos, P., & Anglos, D. (2019). Extensive elemental mapping unlocks Mg/Ca ratios as climate proxy in seasonal records of Mediterranean limpets. *Scientific Reports*, 9(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39959-9>
- Hausmann, Niklas, Robson, H. K., & Hunt, C. (2019). Annual growth patterns and interspecimen variability in mg/ca records of archaeological *ostrea edulis* (European oyster) from the late mesolithic site of conors Island. *Open Quaternary*, 5(1), 1–18. <https://doi.org/10.5334/oq.59>
- Heinemann, A., Hiebenthal, C., Fietzke, J., Eisenhauer, A., Wahl, M., Heinemann, A., ... Wahl, M. (n.d.). Disentangling the biological and environmental control of *M. edulis* shell chemistry. *Geochem. Geophys. Geosyst*, 12, 3009. <https://doi.org/10.1029/2010GC003340>
- Hosseini Makarem, Z., & Tavassoli, S. H. (2011). Analysis of human nails by laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Biomedical Optics*, 16(5), 1–9. <https://doi.org/10.1117/1.3574757>
- Hudson, S. W., Craparo, J., De Saro, R., & Apelian, D. (2017). Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in Molten Metal Processing. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 48(5), 2731–2742. <https://doi.org/10.1007/s11663-017-1032-7>
- Ismail, M. A., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Pardini, L., Palleschi, V., Salvetti, A., ... Harith, M. A. (2006). Comparison of detection limits, for two metallic matrices, of laser-induced breakdown spectroscopy in the single and double-pulse configurations. *Anal Bioanal Chem*, 385, 316–325. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0363-z>
- Jabbar, A., Akhtar, M., Mehmood, S., Ahmed, N., Umar, Z. A., Ahmed, R., & Baig, M. A. (2019). On the detection of heavy elements in the: *Euphorbia indica* plant using laser-induced breakdown spectroscopy and laser ablation time of flight mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(5), 954–962. <https://doi.org/10.1039/c9ja00053d>
- Jolivet, L., Leprince, M., Moncayo, S., Sorbier, L., Lienemann, C. P., & Motto-Ros, V. (2019). Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 151, 41–53. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2018.11.008>

- Juang, R. S., & Shiau, R. C. (2000). Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. *Journal of Membrane Science*, 165(2), 159–167. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00235-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00235-5)
- Kandah, M. I., & Meunier, J. L. (2007). Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1–2), 283–288. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.019>
- Kang, S. Y., Lee, J. U., Moon, S. H., & Kim, K. W. (2004). Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56(2), 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.02.004>
- Kearton, B., & Mattley, Y. (2008). Laser-induced Breakdown Spectroscopy. Sparking new applications. Retrieved from www.nature.com/naturephotonics
- Khan, Z. H., Ullah, M. H., Rahman, B., Talukder, A. I., Wahadoszamen, M., Abedin, K. M., & Haider, A. F. M. Y. (2022). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Trace Element Detection: A Review. <https://doi.org/10.1155/2022/3887038>
- Kleisner, K. M., Fogarty, M. J., McGee, S., Hare, J. A., Moret, S., Perretti, C. T., & Saba, V. S. (2017). Marine species distribution shifts on the U.S. Northeast Continental Shelf under continued ocean warming. *Progress in Oceanography*, 153, 24–36. <https://doi.org/10.1016/J.POCEAN.2017.04.001>
- Kołodziejńska, D. (2010). The effect of the novel complexing agent in removal of heavy metal ions from waters and waste waters. *Chemical Engineering Journal*, 165(3), 835–845. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.028>
- Krasniker, R., Bulatov, V., & Schechter, I. (2001). Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6), 609–618. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00194-X](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00194-X)
- Kumar, R., Rai, A. K., Alamelu, D., & Aggarwal, S. K. (n.d.). Monitoring of toxic elements present in sludge of industrial waste using CF-LIBS. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2541-0>
- Kwak, J., Kim, K.-W., Park, M., Kim, J., & Park, K. (2012). Environmental Technology Determination of lead in soil at a historical mining and smelting site using laser-induced breakdown spectroscopy Determination of lead in soil at a historical mining and smelting site using laser-induced breakdown spectroscopy. *Environmental Technology*, 33(18), 2177–2184. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.665485>
- Lang, A., Engelberg, D., Smith, N. T., Trivedi, D., Horsfall, O., Banford, A., ... Law, G. T. W. (2018). Analysis of contaminated nuclear plant steel by laser-induced

- breakdown spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*, 345, 114–122.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.10.064>
- Lee, W. B., Wu, J., Lee, Y. I., & Sneddon, J. (2004). Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: A review of material approaches. *Applied Spectroscopy Reviews*, 39(1), 27–97. <https://doi.org/10.1081/ASR-120028868>
- Legnaioli, S., Campanella, B., Pagnotta, S., Poggialini, F., & Palleschi, V. (2020). Self-calibrated methods for LIBS quantitative analysis. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (2nd ed.). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818829-3.00024-1>
- Leng, M. J., & Lewis, J. P. (2016a). Oxygen isotopes in molluscan shell: Applications in environmental archaeology. *Environmental Archaeology*, 21(3), 295–306.
<https://doi.org/10.1179/1749631414Y.0000000048>
- Leng, M. J., & Lewis, J. P. (2016b). Oxygen isotopes in Molluscan shell: Applications in environmental archaeology. *Environmental Archaeology*, 21(3), 295–306.
<https://doi.org/10.1179/1749631414Y.0000000048>
- Li, L. N., Liu, X. F., Yang, F., Xu, W. M., Wang, J. Y., & Shu, R. (2021). A review of artificial neural network based chemometrics applied in laser-induced breakdown spectroscopy analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 180, 106183. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2021.106183>
- LIN, Q. Y., & DUAN, Y. X. (2017). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: From Experimental Platform to Field Instrument. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 45(9), 1405–1414. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(17\)61040-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(17)61040-5)
- Littlejohn, P., & Vaughan, J. (2012). Selectivity of commercial and novel mixed functionality cation exchange resins in mildly acidic sulfate and mixed sulfate-chloride solution. *Hydrometallurgy*, 121–124, 90–99.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.04.001>
- Loree, T. R., & Radziemski, L. J. (1981). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Time-Integrated Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1(3), 271–279.
- Lucchi, J., Martinez, M., & Baudalet, M. (2019). Homogenization of Plasma Emission Collection for Multichannel Spectrometers. *Applied Spectroscopy*, 73(10), 1228–1236. <https://doi.org/10.1177/0003702819843992>
- Maiman, T. (1960). Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 187, 493–494.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1038/187493a0>
- Mann, K. O. (1992). Physiological, Environmental, and Mineralogical Controls on Mg and Sr Concentrations in Nautilus. *JOURNAL OF PALEONTOLOGY*, 66(4), 620–636.

- Mao, X. L., Borisov, O. V., & Russo, R. E. (1998). Enhancements in laser ablation inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry based on laser properties and ambient environment. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(5), 731–739. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00106-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00106-2)
- Marquardt, B. J., Cullum, B. M., Shaw, T. J., & Angel, S. M. (1997). Fiber-optic probe for determining heavy metals in solids based on laser-induced plasmas. *Chemical, Biochemical and Environmental Fiber Sensors IX*, 3105, 203–212. <https://doi.org/10.1117/12.276154>
- Martínez-Mincheró, M., Ulloa, L., Cobo, A., Bringas, E., San-Román, M. F., & López-Higuera, J. M. (2021). Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of copper and nickel in chelating resins for metal recovery in wastewater. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 180(March), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106170>
- McWhirter, R. W. P. (1965). Plasma diagnostic techniques. In R. H. Huddleston & S. Leonard (Eds.), *Plasma diagnostic techniques*. book, New York: Academic Press.
- Melikechi, N., Markushin, Y., Connolly, D. C., Lasue, J., Ewusi-Annan, E., & Makrogiannis, S. (2016). Age-specific discrimination of blood plasma samples of healthy and ovarian cancer prone mice using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 123, 33–41. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2016.07.008>
- Mendes, F. D., & Martins, A. H. (2004). Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1–4), 359–371. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.04.003>
- Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausler, R., Mercier, G., & Blais, J. F. (2006). Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 581–590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.050>
- Mieszkowska, N., Hawkins, S. J., Burrows, M. T., & Kendall, M. A. (2007). Long-term changes in the geographic distribution and population structures of *Osilinus lineatus* (Gastropoda: Trochidae) in Britain and Ireland. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 87(2), 537–545. <https://doi.org/10.1017/S0025315407053799>
- Milano, S., Schöne, B. R., & Gutiérrez-Zugasti, I. (2020). Oxygen and carbon stable isotopes of *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819 shells as environmental and provenance proxies. *Holocene*, 30(1), 65–76. <https://doi.org/10.1177/0959683619865595>

- Moenke, H., & Moenke-Blankenburg, L. (1973). *Laser Micro-spectrochemical Analysis*. London: Hilger.
- Mohamed, W. T. Y. (2008). Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera. *Optics and Laser Technology*, 40(1), 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2007.04.004>
- Monier, M., Ayad, D. M., & Sarhan, A. A. (2010). Adsorption of Cu(II), Hg(II), and Ni(II) ions by modified natural wool chelating fibers. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1–3), 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.034>
- Monier, M., Ayad, D. M., Wei, Y., & Sarhan, A. A. (2010). Preparation and characterization of magnetic chelating resin based on chitosan for adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions. *Reactive and Functional Polymers*, 70(4), 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.002>
- Morel, S., Leone, N., Adam, P., & Amouroux, J. (2003). Detection of bacteria by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*, 42(30), 6184. <https://doi.org/10.1364/ao.42.006184>
- Mouchi, V., de Rafélis, M., Lartaud, F., Fialin, M., & Verrecchia, E. (2013). Chemical labelling of oyster shells used for time-calibrated high-resolution Mg/Ca ratios: A tool for estimation of past seasonal temperature variations. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 373, 66–74. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2012.05.023>
- Müller, S., Meima, J. A., & Rammlmair, D. (2021). Detecting REE-rich areas in heterogeneous drill cores from Storkwitz using LIBS and a combination of k-means clustering and spatial raster analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 221, 106697. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2020.106697>
- Multari, R. A., Cremers, D. A., Anne Dupre, J. M., & Gustafson, J. E. (2013). Detection of Biological Contaminants on Foods and Food Surfaces Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). <https://doi.org/10.1021/jf4029317>
- Multari, R. A., Foster, L. E., Cremers, D. A., & Ferris, M. J. (1996). Effect of Sampling Geometry on Elemental Emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 50(12), 1483–1499. <https://doi.org/10.1366/0003702963904593>
- Naes, B. E., Umpierrez, S., Ryland, S., Barnett, C., & Almirall, J. R. (2008). A comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, micro X-ray fluorescence spectroscopy, and laser induced breakdown spectroscopy for the discrimination of automotive glass. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(10), 1145–1150. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2008.07.005>

- Nardecchia, A., Fabre, C., Cauzid, J., Pelascini, F., Motto-Ros, V., & Duponchel, L. (2020). Detection of minor compounds in complex mineral samples from millions of spectra: A new data analysis strategy in LIBS imaging. *Analytica Chimica Acta*, 1114, 66–73. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2020.04.005>
- NIST Atomic Spectra Database. (n.d.). NIST Atomic Spectra Database. Retrieved from https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- Noll, R., Sturm, V., Aydin, Ü., Eilers, D., Gehlen, C., Höhne, M., ... Vrenegor, J. (2008). Laser-induced breakdown spectroscopy—From research to industry, new frontiers for process control. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(10), 1159–1166. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2008.08.011>
- Novaes, C. G., Bezerra, M. A., da Silva, E. G. P., Santos, A. M. P. dos, Romão, I. L. da S., & Santos Neto, J. H. (2016). A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). *Microchemical Journal*, 128, 331–346. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2016.05.015>
- Owen, E. F., Wanamaker, A. D., Feindel, S. C., Schöne, B. R., & Rawson, P. D. (2008). Stable carbon and oxygen isotope fractionation in bivalve (*Placopecten magellanicus*) larval aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(19), 4687–4698. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2008.06.029>
- Palleschi, V. (2021). Understanding the source of signal fluctuations in laser-induced breakdown spectroscopy analytical applications. <https://doi.org/10.1007/s11467-020-1018-9>
- Palmer, C. H., & Loewen, E. (2005). *Diffraction Grating Handbook* (6th ed., Vol. 46). Newport Corporation New York. <https://doi.org/10.1364/josa.46.000050>
- Papliaka, Z. E., Philippidis, A., Siozos, P., Vakondiou, M., Melessanaki, K., & Anglos, D. (2016). A multi-technique approach, based on mobile/portable laser instruments, for the in situ pigment characterization of stone sculptures on the island of Crete dating from Venetian and Ottoman period. *Herit Sci*, 4, 15. <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0085-2>
- Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., & Hergt, J. (2011). Lolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12), 2508–2518. <https://doi.org/10.1039/c1ja10172b>
- Pender, J., Pearman, B., Scaffidi, J., Goode, S. R., & Angel, S. M. (2006). Laser-induced breakdown spectroscopy using sequential laser pulses. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, 9780521852, 516–538. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511541261.016>

- Pereira, A., Cros, A., Delaporte, P., Georgiou, S., Manousaki, A., Marine, W., & Sentis, M. (2004). Surface nanostructuring of metals by laser irradiation: Effects of pulse duration, wavelength and gas atmosphere. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 79(4–6), 1433–1437. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2804-x>
- Peter, L., Sturm, V., & Noll, R. (2003). Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet. *Appl. Opt.*, 42(30), 6199–6204. <https://doi.org/10.1364/AO.42.006199>
- Piñon, V., & Anglos, D. (2009). Optical emission studies of plasma induced by single and double femtosecond laser pulses. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(10), 950–960. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2009.07.036>
- Ponce, L. V., Flores, T., Sosa-Saldaña, M., Alvira, F. C., & Bilmes, G. M. (2016). Laser-induced breakdown spectroscopy determination of toxic metals in fresh fish. *Applied Optics*, 55(2), 254. <https://doi.org/10.1364/ao.55.000254>
- Pořízka, P., Klus, J., Képeš, E., Prochazka, D., Hahn, D. W., & Kaiser, J. (2018). On the utilization of principal component analysis in laser-induced breakdown spectroscopy data analysis, a review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 148, 65–82. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2018.05.030>
- Prieto Sandoval, V., Jaca García, M., & Ormazabal, M. (2017). Economía circular: relación con la evolución del concepto de sostenibilidad y estrategias para su implementación. *Memoria Investigaciones En Ingeniería*, 15(15), 85–95.
- Purolite - Puomet MTS9600. Data sheet Puomet MTS9600. (n.d.). Retrieved from <https://www.purolite.com/product/es/mts9600>
- Qiu, X., Hu, H., Yang, J., Wang, C., & Cheng, Z. (2018). Removal of trace copper from simulated nickel electrolytes using a new chelating resin. *Hydrometallurgy*, 180(February), 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.015>
- Radziemski, L J, & Cremers, D. A. (1989). *Laser-induced plasmas and applications*. United States: Marcel Dekker Inc. Retrieved from http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:21088099
- Radziemski, Leon J. (2002). From LASER to LIBS, the path of technology development. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(7), 1109–1113. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00052-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00052-6)
- Rai, A. K., Zhang, H., Yueh, F. Y., Singh, J. P., & Weisburg, A. (2001). Parametric study of a fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy probe for analysis of aluminum alloys. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(12), 2371–2383. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00299-3](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00299-3)

- Rai, V. N., & Thakur, S. N. (2020a). Instrumentation for LIBS and recent advances. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (pp. 107–136). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818829-3.00005-8>
- Rai, V. N., & Thakur, S. N. (2020b). Physics and dynamics of plasma in laser-induced breakdown spectroscopy. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (2nd ed., pp. 71–106). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818829-3.00004-6>
- Rakovský, J., Čermák, P., Musset, O., & Veis, P. (2014). A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 101, 269–287. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2014.09.015>
- Rehse, S. J. (2019). A review of the use of laser-induced breakdown spectroscopy for bacterial classification, quantification, and identification. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 154, 50–69. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2019.02.005>
- Roberts, P., Stewart, M., Alagaili, A. N., Breeze, P., Candy, I., Drake, N., ... Petraglia, M. (2018). Fossil herbivore stable isotopes reveal middle Pleistocene hominin palaeoenvironment in 'Green Arabia.' *Nature Ecology & Evolution*, 2(12), 1871–1878. <https://doi.org/10.1038/s41559-018-0698-9>
- Rosenwasser, S., Asimellis, G., Bromley, B., Hazlett, R., Martin, J., Pearce, T., & Zigler, A. (2001). Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6), 707–714. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00191-4](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00191-4)
- Runge, E.F.; Minck, R.W.; Bryan, F. R. (1964). Spectrochemical analysis using a pulsed laser source. *Spectrochimica Acta*, 20(4), 733–736. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(64\)80070-9](https://doi.org/10.1016/0371-1951(64)80070-9)
- Russo, R. E., Mao, X. L., Borisov, O. V., & Haichen, L. (2000). Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(9), 1115–1120. <https://doi.org/10.1039/b004243i>
- Russo, R. E., Mao, X. L., Liu, C., & Gonzalez, J. (2004). Laser assisted plasma spectrochemistry: Laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(9), 1084–1089. <https://doi.org/10.1039/b403368j>
- Russo, R. E., Mao, X. L., & Mao, S. S. (2002). The physics of laser ablation in microchemical analysis. *Analytical Chemistry*, 74(3), 70–77. <https://doi.org/doi:10.1021/ac0219445>

- Russo, R. E., Mao, X. L., Yoo, J. H., & Gonzalez, J. J. (2007). Laser Ablation. In Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (pp. 49–82). <https://doi.org/10.1016/B978-044451734-0.50006-5>
- Russo, R. E. (2018). Short-pulse LIBS: fundamentals and applications. In V. P. and I. S. Andrzej W. Miziolek (Ed.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (pp. 477–489).
- Russo, Richard E., Mao, X. L. L., Yoo, J. H., & Gonzalez, J. J. J. (2020). Laser ablation. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (2nd ed., pp. 41–70). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818829-3.00003-4>
- Russo, Richard E., Mao, X., Liu, H., Gonzalez, J., & Mao, S. S. (2002). Laser ablation in analytical chemistry - A review. *Talanta*, 57(3), 425–451. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00053-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00053-X)
- Sabsabi, M., Héon, R., & St-Onge, L. (2005). Critical evaluation of gated CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60(7–8), 1211–1216. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2005.05.030>
- Samek, O., Telle, H. H., & Beddows, D. C. S. (2001). Laser-induced breakdown spectroscopy: a tool for real-time, in vitro and in vivo identification of carious teeth. *BMC Oral Health*, 9, 1–9.
- San Román, M. F., Bringas, E., Ibañez, R., & Ortiz, I. (2010). Liquid membrane technology: Fundamentals and review of its applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(1), 2–10. <https://doi.org/10.1002/jctb.2252>
- San Román, M. F., Ortiz Gándara, I., Ibañez, R., & Ortiz, I. (2012). Hybrid membrane process for the recovery of major components (zinc, iron and HCl) from spent pickling effluents. *Journal of Membrane Science*, 415–416, 616–623. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.063>
- Sanghapi, H. K., Ayyalasomayajula, K. K., Yueh, F. Y., Singh, J. P., McIntyre, D. L., Jain, J. C., & Nakano, J. (2016). Analysis of slags using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 115, 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.10.009>
- Scaffidi, J., Pender, J., Pearman, W., Goode, S. R., Colston, B. W., Carter, J. C., & Angel, S. M. (2003). Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with combinations of femtosecond and nanosecond laser pulses. *Applied Optics*, 42(30), 6099. <https://doi.org/10.1364/ao.42.006099>
- Schawlow, A. L., & Townes, C. H. (1958). Infrared and Optical Masers. *Phys. Rev.*, 112(6), 1940–1949. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.1940>

- Schöne, B. R. (2008). The curse of physiology—challenges and opportunities in the interpretation of geochemical data from mollusk shells. *Geo-Marine Letters*, 28(5–6), 269–285. <https://doi.org/10.1007/s00367-008-0114-6>
- Schöne, B. R., Freyre Castro, A. D., Fiebig, J., Houk, S. D., Oschmann, W., & Kröncke, I. (2004). Sea surface water temperatures over the period 1884–1983 reconstructed from oxygen isotope ratios of a bivalve mollusk shell (*Arctica islandica*, southern North Sea). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 212(3–4), 215–232. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2004.05.024>
- Schöne, B. R., Zhang, Z., Jacob, D., Gillikin, D. P., Tütken, T., Garbe-Schönberg, D., ... Soldati, A. (2010). Effect of organic matrices on the determination of the trace element chemistry (Mg, Sr, Mg/Ca, Sr/Ca) of aragonitic bivalve shells (*Arctica islandica*) - Comparison of ICP-OES and LA-ICP-MS data. *Geochemical Journal*, 44(1), 23–37. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0045>
- Schöne, B. R., Zhang, Z., Radermacher, P., Thébault, J., Jacob, D. E., Nunn, E. V., & Maurer, A. F. (2011). Sr/Ca and Mg/Ca ratios of ontogenetically old, long-lived bivalve shells (*Arctica islandica*) and their function as paleotemperature proxies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 302(1), 52–64. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2010.03.016>
- Semaltianos, N. G. (2010). Nanoparticles by laser ablation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(2), 105–124. <https://doi.org/10.1080/10408431003788233>
- Sengupta, A. K., Zhu, Y., & Hauze, D. (1991). Metal(II) Ion Binding onto Chelating Exchangers with Nitrogen Donor Atoms: Some New Observations and Related Implications. *Environmental Science and Technology*, 25(3), 481–488. <https://doi.org/10.1021/es00015a016>
- Silva, J. E., Paiva, A. P., Soares, D., Labrincha, A., & Castro, F. (2005). Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 120(1–3), 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.008>
- Singh, J. P., Yueh, F. Y., & Bhatt, C. R. (2020). Scope of future development in LIBS. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (pp. 581–590). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818829-3.00025-3>
- Singh, P., Mal, E., Khare, A., & Sharma, S. (2018). A study of archaeological pottery of Northeast India using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Journal of Cultural Heritage*, 33, 71–82. <https://doi.org/10.1016/J.CULHER.2018.03.011>

- Singh, V K, Rai, A. K., Rai, P. K., & Jindal, P. K. (n.d.). Cross-sectional study of kidney stones by laser-induced breakdown spectroscopy. <https://doi.org/10.1007/s10103-008-0635-2>
- Singh, Vivek K. (2016). Biomedical applications of laser induced breakdown spectroscopy. *Horizons in World Physics*, 287(March 2015), 25–67. <https://doi.org/10.1117/12.2080710>
- Singh, Vivek K, & Rai, A. K. (n.d.). Potential of laser-induced breakdown spectroscopy for the rapid identification of carious teeth. <https://doi.org/10.1007/s10103-010-0786-9>
- Singh, Vivek K, Sharma, J., Pathak, A. K., Ghany, C. T., & Gondal, M. A. (n.d.). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a novel technology for identifying microbes causing infectious diseases. <https://doi.org/10.1007/s12551-018-0465-9>
- Sirola, K., Laatikainen, M., Lahtinen, M., & Paatero, E. (2008). Removal of copper and nickel from concentrated ZnSO₄ solutions with silica-supported chelating adsorbents. *Separation and Purification Technology*, 64(1), 88–100. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.08.001>
- Song, K., Lee, Y. I., & Sneddon, J. (1997). Applications of laser-induced breakdown spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews*, 32(3), 183–235. <https://doi.org/10.1080/05704929708003314>
- Spencer, J., Stevens, J., Perry, C., & Murphy, D. M. (2018). An EPR Investigation of Binding Environments by N-Donor Chelating Exchange Resins for Cu Extraction from Aqueous Media. *Inorganic Chemistry*, 57(17), 10857–10866. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01519>
- St-Onge, L., Detalle, V., & Sabsabi, M. (2002). Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(1), 121–135. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00358-5](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00358-5)
- Stanley, S. M. (2008). Effects of Global Seawater Chemistry on Biomineralization: Past, Present, and Future. *Chemical Reviews*, 108(11), 4483–4498. <https://doi.org/10.1021/cr800233u>
- Stern, D., Schoenlein, R. W., Puliafito, C. A., Dobi, E. T., Birngruber, R., & Fujimoto, J. G. (1989). Corneal Ablation by Nanosecond, Picosecond, and Femtosecond Lasers at 532 and 625 nm. *Archives of Ophthalmology*, 107(4), 587–592. <https://doi.org/10.1001/archopht.1989.01070010601038>

- Stratis, D. N., Eland, K. L., & Angel, S. M. (2000). Dual-pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission. *Applied Spectroscopy*, 54(9), 1270–1274. <https://doi.org/10.1366/0003702001951174>
- Surge, D., Wang, T., Gutiérrez-Zugasti, I. G., & Kelley, P. H. (2013). Isotope sclerochronology and season of annual growth line formation in limpet shells (*patella vulgata*) from warm- And cold-temperate zones in the eastern north Atlantic. *Palaios*, 28(6), 386–393. <https://doi.org/10.2110/palo.2012.p12-038r>
- Syvilay, D., Wilkie-Chancellier, N., Trichereau, B., Texier, A., Martinez, L., Serfaty, S., & Detalle, V. (2015). Evaluation of the standard normal variate method for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy data treatment applied to the discrimination of painting layers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 114, 38–45. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2015.09.022>
- Takahashi, T., & Thornton, B. (2017). Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in LIBS signals of solids. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 138, 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.09.010>
- Taleb, A., Shen, C., Mory, D., Cieřlik, K., Merk, S., Aziz, M. R., ... Hermann, J. (2021). Echelle spectrometer calibration by means of laser plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 178, 106144. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2021.106144>
- Tan, F. C., Cai, D., & Roddick, D. L. (1988). Oxygen Isotope Studies on Sea Scallops, *Placopecten magellanicus*, from Browns Bank, Nova Scotia. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 45(8), 1378–1386. <https://doi.org/10.1139/f88-161>
- Tarifa, A., & Almirall, J. R. (2015). Fast detection and characterization of organic and inorganic gunshot residues on the hands of suspects by CMV-GC–MS and LIBS. *Science & Justice*, 55(3), 168–175. <https://doi.org/10.1016/J.SCIJUS.2015.02.003>
- Teng, G., Wang, Q., Zhang, H., Xiangli, W., Yang, H., Qi, X., ... Khan, M. N. (2020). Discrimination of infiltrative glioma boundary based on laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 165, 105787. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2020.105787>
- Thakur, S. N. (2020). Atomic emission spectroscopy. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (pp. 23–40). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818829-3.00002-2>
- Thakur, S. N., & Singh, J. P. (2020). Fundamentals of LIBS and recent developments. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (2nd ed., pp. 3–22). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818829-3.00001-0>

- Thomas, K. D. (2015). Molluscs emergent, Part I: themes and trends in the scientific investigation of mollusc shells as resources for archaeological research. *Journal of Archaeological Science*, 56, 133–140.
<https://doi.org/10.1016/J.JAS.2015.01.024>
- Tognoni, E., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., & Palleschi, V. (2010). Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 65(1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.006>
- Tognoni, E., Palleschi, V., Corsi, M., Cristoforetti, G., Omenetto, N., Gornushkin, I., ... Winefordner, J. D. (2006). From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: A complex route to quantitative analysis. In *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications* (Vol. 9780521852, pp. 122–170). <https://doi.org/10.1017/CBO9780511541261.004>
- Tognoni, Elisabetta, & Cristoforetti, G. (2016). Signal and noise in Laser Induced Breakdown Spectroscopy: An introductory review. *Optics and Laser Technology*, 79, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2015.12.010>
- Tynan, S., Opdyke, B. N., Walczak, M., Eggins, S., & Dutton, A. (2017). Assessment of Mg/Ca in *Saccostrea glomerata* (the Sydney rock oyster) shell as a potential temperature record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 484, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.08.009>
- Ulloa, L., Bringas, E., & San-Román, M. F. (2020). Simultaneous separation of nickel and copper from sulfuric acid using chelating weak base resins. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 95(7), 1906–1914.
<https://doi.org/10.1002/jctb.6364>
- Ulloa, L., Martínez-Mincheró, M., Bringas, E., Cobo, A., & San-Román, M. F. (2020). Split regeneration of chelating resins for the selective recovery of nickel and copper. *Separation and Purification Technology*, 253(June), 117516.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117516>
- Vadillo, J. M., Fernández Romero, J. M., Rodríguez, C., & Laserna, J. J. (1999). Effect of Plasma Shielding on Laser Ablation Rate of Pure Metals at Reduced Pressure. *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS Surf. Interface Anal*, 27, 1009–1015.
- Vautard, R., & Ghil, M. (1989). Singular spectrum analysis in nonlinear dynamics, with applications to paleoclimatic time series. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 35(3), 395–424. [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(89\)90077-8](https://doi.org/10.1016/0167-2789(89)90077-8)
- Wanamaker, A. D., & Gillikin, D. P. (2019). Strontium, magnesium, and barium incorporation in aragonitic shells of juvenile *Arctica islandica*: Insights from temperature controlled experiments. *Chemical Geology*, 526, 117–129.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2018.02.012>

- Wanamaker, A. D., Kreutz, K. J., Borns, H. W., Introne, D. S., Feindel, S., Funder, S., ... Barber, B. J. (2007). Experimental determination of salinity, temperature, growth, and metabolic effects on shell isotope chemistry of *Mytilus edulis* collected from Maine and Greenland. *Paleoceanography*, 22(2), 1–12. <https://doi.org/10.1029/2006PA001352>
- Wanamaker, A. D., Kreutz, K. J., Wilson, T., Borns, H. W., Introne, D. S., & Feindel, S. (n.d.). Experimentally determined Mg/Ca and Sr/Ca ratios in juvenile bivalve calcite for *Mytilus edulis*: implications for paleotemperature reconstructions. <https://doi.org/10.1007/s00367-008-0112-8>
- Wang, C. C., Chen, C. Y., & Chang, C. Y. (2002). Synthesis of chelating resins with iminodiacetic acid and its wastewater treatment application. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(7), 1353–1362. <https://doi.org/10.1002/app.10243>
- Wang, J., Li, X., Li, H., Li, X., & Li, Z. (2020). Lens-to-sample distance effect on the quantitative analysis of steel by laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 53(25), 255203. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab7f74>
- Wang, Tao, He, M., Shen, T., Liu, F., He, Y., Liu, X., & Qiu, Z. (2018). Multi-element analysis of heavy metal content in soils using laser-induced breakdown spectroscopy: A case study in eastern China. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 149, 300–312. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2018.09.008>
- Wang, Ting, Surge, D., & Mithen, S. (2012). Seasonal temperature variability of the Neoglacial (3300–2500 BP) and Roman Warm Period (2500–1600 BP) reconstructed from oxygen isotope ratios of limpet shells (*Patella vulgata*), Northwest Scotland. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 317–318, 104–113. <https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2011.12.016>
- Web of Science. (2022). Retrieved from <https://www.webofscience.com/wos/allldb/basic-search>
- Wiens, R. C., Blazon-Brown, A. J., Melikechi, N., Frydenvang, J., Dehouck, E., Clegg, S. M., ... Maurice, S. (2021). Improving ChemCam LIBS long-distance elemental compositions using empirical abundance trends. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 182, 106247. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2021.106247>
- Wiens, R. C., Maurice, S., Robinson, S. H., Nelson, A. E., Cais, P., Bernardi, P., ... Wiens, R. (2021). The SuperCam Instrument Suite on the NASA Mars 2020 Rover: Body Unit and Combined System Tests. *Space Sci Rev*, 217, 4. <https://doi.org/10.1007/s11214-020-00777-5>

- Wilschefski, S. C., Baxter, M. R., Wilschefski, S., & Au, S. C. (n.d.). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *Clin Biochem Rev*, 40(3), 2019–2115. <https://doi.org/10.33176/AACB-19-00024>
- Winefordner, J. D., Gornushkin, I. B., Correll, T., Gibb, E., Smith, B. W., & Omenetto, N. (2004). Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: Special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(9), 1061–1083. <https://doi.org/10.1039/b400355c>
- Wołowicz, A., & Hubicki, Z. (2012). The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolyamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions. *Chemical Engineering Journal*, 197, 493–508. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.047>
- Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2001). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*, 35(3), 613–618. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00307-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00307-9)
- Yin, Y., Sun, D., Yu, Z., Su, M., Shan, Z., Su, B., & Dong, C. (2021). Influence of particle size distribution of pigments on depth profiling of murals using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Cultural Heritage*, 47, 109–116. <https://doi.org/10.1016/J.CULHER.2020.10.006>
- Zeng, X., Mao, X., Greif, R., Russo, R. E. (2005). Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 80, 237–241. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2963-9>
- Zhou, L., Wang, Y., Liu, Z., & Huang, Q. (2009). Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 995–1002. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.078>
- Zilhão, J., Angelucci, D. E., Badal-García, E., D’Errico, F., Daniel, F., Dayet, L., ... Zapata, J. (2010). Symbolic use of marine shells and mineral pigments by Iberian Neandertals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(3), 1023–1028. <https://doi.org/10.1073/pnas.0914088107>

PUBLICACIONES

Artículos en revistas internacionales:

- 1) García-Escárzaga, Asier, Martínez-Mincheró, M., Cobo, A., Gutiérrez-Zugasti, I., Arrizabalaga, A., & Roberts, P. (2021). Using mg/ca ratios from the limpet patella depressa pennant, 1777 measured by laser-induced breakdown spectroscopy (Libs) to reconstruct paleoclimate. Applied Sciences (Switzerland), 11(7). <https://doi.org/10.3390/app11072959>.
- 2) Martínez-Mincheró, M., Ulloa, L., Cobo, A., Bringas, E., San-Román, M. F., & López-Higuera, J. M. (2021). Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of copper and nickel in chelating resins for metal recovery in wastewater. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, 180(March), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106170>
- 3) Ulloa, L., Martínez-Mincheró, M., Bringas, E., Cobo, A., & San-Román, M. F. (2020). Split regeneration of chelating resins for the selective recovery of nickel and copper. Separation and Purification Technology, 253(June), 117516. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117516>
- 4) Valdiande, J. J., Martínez-Mincheró, M., Cobo, A., Lopez-Higuera, J. M., & Mirapeix, J. (2022). On-line monitoring and defect detection of arc-welding via plasma optical spectroscopy and LIBS. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 106474. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2022.106474>

- 5) García-Escárzaga, Asier, Clarke, L. J., Gutiérrez-Zugasti, I., González-Morales, M. R., Martínez, M., López-Higuera, J. M., & Cobo, A. (2018). Mg/Ca profiles within archaeological mollusc (*Patella vulgata*) shells: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy compared to Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 148(June), 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.026>.
- 6) Martínez-Mincheró, M., Cobo, A., Méndez-Vicente, A., Pisonero, J., Bordel, N., Gutiérrez-Zugasti, I., Roberts, P., Arrizabalaga, A., Valdiande, J., Mirapeix, J., López-Higuera, J. M., García-Escárzaga, A. . Comparison of Mg/Ca ratio series from *Patella depressa* limpet shells using CF-LIBS and LA-ICP-MS. Actualmente en revision en la revista *Talanta*.

Contribuciones a congresos internacionales

- 1) Martínez-Mincheró, M., García-Escárzaga, A., Cobo García, A., Méndez-Vicente, A., Pisonero, J., Bordel, N., Gutiérrez-Zugasti, I., Roberts, P., Arrizabalaga, A., Valdiande, J., Mirapeix, J. Comparison of Mg/Ca ratio series from *Patella depressa* limpet shells using CF-LIBS and LA-ICP-MS. 11th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS). Gijón 29/11/2021 - 02/12/2021.
- 2) Valdiande, J. J., Martínez-Mincheró, M., Cobo, A., López-Higuera, J.M., Mirapeix, J. On-line monitoring and defect detection of arc-welding via plasma optical spectroscopy and LIBS. 11th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS). Gijón 29/11/2021 - 02/12/2021.

- 3) Mirapeix, J., García-Escárzaga, A., Valdiande, J. J., Martínez-Mincheró, M., Cobo, A., Gutiérrez-Zugasti, I. López-Higuera, J.M. New scanning procedure of *Patella depressa* limpet shells via LIBS for the analysis of the short-term variability in the Mg/Ca ratios. 11th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS). Gijón 29/11/2021 - 02/12/2021.
- 4) García-Escárzaga, A., Martínez-Mincheró, M., Cobo, A., Gutiérrez-Zugasti, I., Arrizabalaga, A., Roberts, P. Using Mg/Ca ratios from the limpet *Patella depressa* measured by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) to reconstruct palaeoclimate. 27th Annual Meeting of the European Association of Archaeologists, Kiel (Alemania). 6-11 Septiembre 2021
- 5) Martínez-Mincheró, M., Ulloa, L., Bringas, E., San Román, M.F., López-Higuera, J.M., Cobo, A. Copper and nickel elemental composition analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in metal recovery chelating resin. 10th Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS). Brno 8-13 Septiembre 2019.
- 6) Martínez, M., García-Escárzaga, A., Gutiérrez-Zugasti, I. López-Higuera, J.M., Cobo, A. Depth profiling of elemental composition of mollusk shells by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). 10th Euro-Mediterranean Symposium on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS). Brno 8-13 Septiembre 2019.

Contribuciones a congresos nacionales

- 1) Martínez-Mincheró, M., Ulloa, L., Bringas, E., San Román, M.F., López-Higuera, J.M., Cobo, A. Análisis elemental de cobre y níquel en resinas quelantes para recuperación de metales mediante técnica LIBS. II Jornadas de Ciencia y Tecnología LIBS (ESLIBS). Málaga 13-14 Febrero 2020.

- 2) Martínez-Mincheró, M., García-Escárzaga, A., Cobo, A., Gutiérrez-Zugasti, I., López-Higuera, J.M. Caracterización de conchas de moluscos arqueológicas con LIBS. Jornadas de Ciencia y Tecnología LIBS en España (ES-LIBS). 15-16 Febrero 2018.