

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO COMPARATIVO DE CERÁMICAS ARQUEOLÓGICAS ECUATORIANAS USANDO XRF (FLUORESCENCIA DE RAYOS X) Y LIBS (LASER – INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY)

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

DAVID FERNANDO SANAFRIA PASPUEL

david.sanafria@epn.edu.ec

DIRECTOR: CÉSAR COSTA VERA, Ph. D.

ccosta@server.epn.edu.ec

QUITO, FEBRERO 2022

DECLARACIÓN

Yo, David Fernando Sanafria Paspuel, declaro bajo juramento, que el trabajo aquí escrito y desarrollado es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes de este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.



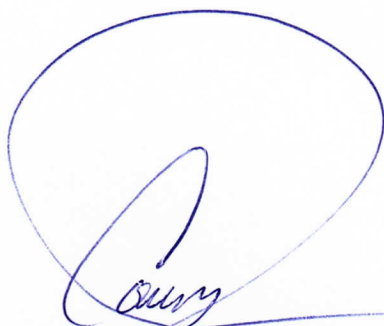
David Fernando Sanafria Paspuel

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

El presente trabajo fue realizado mayoritariamente por el autor; en concreto: el director de trabajo, César Costa, Ph. D. propició el acercamiento y posterior colaboración con el Laboratorio de Química del INPC. En ese lugar se discutió la idea de realizar análisis espectroscópicos sobre muestras de cerámicas arqueológicas utilizando dos técnicas analíticas: Fluorescencia de Rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) y Laser – induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Anteriormente se realizaron análisis diversos sobre cerámicas arqueológicas, tanto en el INPC como en la Escuela Politécnica Nacional (EPN); sin embargo, este trabajo está motivado en la intención de mostrar las ventajas y desventajas que son generadas por el *análisis comparativo* de las dos técnicas antes mencionadas. A partir del consenso alcanzado sobre los lineamientos de trabajo, el autor fue responsable de preparar las muestras de cerámicas arqueológicas (22 de práctica y 11 para estudio, en total 33) para los análisis correspondientes; construcción de curvas de calibración, estudio de las condiciones óptimas de trabajo experimental para ambas técnicas espectroscópicas, obtención y análisis (identificación y asignación de especies químicas) de los espectros XRF y LIBS de las muestras de cerámicas arqueológicas. Al respecto de los espectros LIBS, la corrección de la línea base se realizó con la colaboración del director del trabajo en el programa MATLAB®. El autor realizó el Análisis de Componentes Principales de las muestras cerámicas problema y la discusión de los resultados obtenidos sobre la base de ese análisis. La redacción del documento fue realizada por el autor y la respectiva revisión y corrección exhaustivas del mismo fueron realizadas por el director del trabajo. El texto del presente escrito fue referenciado según las normas APA vigentes y con la bibliografía pertinente.

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por David Fernando Sanafria Paspuel, bajo mi supervisión.



César Costa Vera, Ph D.

DIRECTOR DE PROYECTO

DEDICATORIA

Eduardo Galeano, quizá soñando como en las Memorias del Fuego y el Libro de los abrazos, juntando poesía y realidad, escribió:

“Los científicos dicen que estamos hechos de átomos, pero a mí un pajarito me contó que estamos hechos de historias”.

Si no sentimos así, perdemos el derecho de soñar, que no figura entre los 30 derechos humanos que las NNUU proclamaron a fines de 1948.

Yo, sí me permití el derecho de soñar y por ello ahora tengo el agrado de dedicar este documento a quienes, en gran parte, han hecho eso posible:

A la abnegación incesante de mi madre

A la infranqueable paciencia de mi padre

A la camaradería de mi hermano

A Eduardo Galeano y la multiplicidad dimensional de su espíritu de escritor que me ha inspirado mucho.

AGRADECIMIENTOS

He guardado estas líneas para plasmar los nombres de todas las personas sin cuya colaboración desinteresada no hubiese podido realizar este trabajo. Espero no olvidar a nadie, aunque si ese fuere el caso, entonces me disculpo y prometo no olvidarlo(a) en la siguiente ocasión.

Agradezco mucho a mis padres: Carmita Paspuel y David Sanafria por el inmenso apoyo económico y sobre todo emocional (en ambos casos incondicional) que me brindaron para cerrar esta etapa de mi vida; a mi hermano, Byron Sanafria, porque al igual que mis padres me apoyó económica y emocionalmente.

Te agradezco a ti también Isamar, honraré siempre tu recuerdo y la incuestionable ayuda desinteresada que me prestaste.

Agradezco el apoyo irrestricto del INPC, a la directora de su laboratorio de Química: Ing. Marta Romero. Agradezco de corazón a Anita Yáñez y Carlos Vásquez, ambos químicos del INPC, que me apoyaron incondicionalmente en todo momento mientras realicé las pruebas y mediciones de Fluorescencia de Rayos X. Agradezco a Fabián Rendón, Carlos Velásquez y Camilo Díaz. Ellos me ofrecieron amistad y camaradería mientras compartieron sus conocimientos en el manejo del Láser y sobre la técnica LIBS, a Karina Guerrero y a Sandy Carrasco por las varias ocasiones en que tuvieron la gentileza de atender inquietudes generales.

Agradezco a la EPN por facilitar el acceso al equipo LIBS y sus instalaciones; al IPPS, de la University of Uppsala y al International Program for the Physical Sciences, Suecia; a la Fundación Alexander von Humboldt, Bonn, Alemania y a Ocean Optics, Inc. Florida, USA, por haber financiado parte del equipo utilizado en este trabajo.

Finalmente, tengo el agrado y el compromiso moral de extenderle un agradecimiento más allá de las palabras al Doctor César Costa, por haber intercedido en el INPC para iniciar mi tesis, por involucrarme en la 2da Escuela Opto-Andina en Óptica, Espectroscopia, Fotónica y Láseres (experiencia enriquecedora para mí), por haberme confiado el acceso a los laboratorios (con llaves incluidas), por haber tenido mucha paciencia al revisar y corregir mi trabajo de Tesis, apoyando así en el desenlace de esta etapa de mi vida.

ÍNDICE

ÍNDICE	1
1. INTRODUCCIÓN.....	8
1.1. ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO	9
1.2. OBJETIVOS DEL PROYECTO	9
1.2.1. OBJETIVO GENERAL.....	9
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	11
2.1. TÉCNICA FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF).....	11
2.1.1. FENÓMENOS QUE AFECTAN LAS MEDICIONES POR XRF.....	12
2.2. TÉCNICA LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS).....	13
2.2.1. ABLACIÓN LÁSER Y PLASMA LIBS.....	14
2.2.2. CARACTERÍSTICAS IMPORTANTES DEL PLASMA LIBS.....	15
2.2.3. FENÓMENO DE AUTO – REVERSA EN LIBS.....	19
3. MÉTODO EXPERIMENTAL	20
3.1. INSTRUMENTACIÓN XRF.....	20
3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	21
3.3. ADQUISICIÓN DE ESPECTROS XRF.....	23
3.4. INSTRUMENTACIÓN LIBS	26
3.5. ADQUISICIÓN DE ESPECTROS LIBS	28
3.6. CURVAS DE CALIBRACIÓN	31
3.7. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (ACP).....	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
4.1. TÉCNICA XRF	35
4.2. TÉCNICA LIBS.....	36
4.3. COMPARACIÓN DE RESULTADOS CUALITATIVOS OBTENIDOS CON LIBS Y XRF	42
4.4. PATRONES ESPECTRALES REPETIDOS EN ESPECTROS LIBS DE LAS CERÁMICAS ESTUDIADAS	43
4.5. CURVAS DE CALIBRACIÓN	44
4.5.1. ELECCIÓN ENTRE INTENSIDADES Y ÁREAS	49
4.5.2. FENÓMENO DE AUTO – REVERSA EN CIERTAS LÍNEAS LIBS.....	51
4.6. INFERENCIAS DEL ACP	51
4.6.1. HOMOCEASTICIDAD, VALORES Y VECTORES PROPIOS Y PROPORCIÓN DE LA VARIACIÓN EXPLICADA.....	51

5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	57
5.1.	CONCLUSIONES.....	57
5.2.	RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	58
6.	BIBLIOGRAFÍA	59
	ANEXOS	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Etapas en el ciclo de la Fluorescencia de Rayos X en un átomo neutro	11
Figura 2.2. Evolución temporal de la intensidad de la señal LIBS.....	18
Figura 2.3. a) Espectro tomado durante los 10ns que dura el pulso láser. Se observa un background continuo. b) Espectro obtenido luego de 2 μ s de retraso.	18
Figura 3.1. Esquema del interior de la fuente de rayos X (TRACER III – SD) que excita controladamente las porciones irradiadas sobre las muestras.	21
Figura 3.2. Fotografía del lote de muestras compactadas en pastillas	23
Figura 3.3. Espectro característico de la técnica XRF de la muestra Panzaleo (14-33-614).	25
Figura 3.4. Espectro XRF de la muestra 14-33-44 (Chorrera) en la que se observa que la coincidencia entre el espectro empírico y el espectro experimental es buena.	27
Figura 3.5. Esquema detallado del equipo LIBS 2000+ utilizado en este trabajo.	28
Figura 3.6. Espectro LIBS de la muestra Panzaleo (14-33-614), obtenido con el programa OOILIBS.....	30
Figura 3.7. Espectro de la muestra Engoroy (14-31-18) procesado y analizado con el programa LIBS Analyzer.	32
Figura 4.1. a) Espectro LIBS sin corrección de la línea base. b) Espectro anterior procesado en Origin Pro-8 SR0 ® y corregida la línea base.	39
Figura 4.2. Espectro para la muestra de Engoroy 14-61-25 (610nm – 650nm), con 4 picos asignados a al elemento Ca	43
Figura 4.3. Espectro para la muestra Engoroy 14-61-25 (420nm – 460nm) con 4 picos asignados a tres elementos distintos: Ca, Ti y Fe.....	44
Figura 4.4. Línea espectral de Ti en 335.061nm. a) La intensidad aumenta en función de la concentración. b) Aumento de figura en el inciso a)	45
Figura 4.5. Curva de calibración para el Ti, usando 4 muestras de referencia etiquetadas: 14-61, 14-62, 14-54, 14-33 para la línea espectral del Ti 335.061nm.	47
Figura 4.6. Curva de calibración para el Ti, usando 4 muestras de referencia etiquetadas: 14-61, 14-62, 14-54, 14-33 para el área de la línea espectral del Ti 335.061nm.....	50
Figura 4.7. Auto – reversa observada para la línea del Sodio 819.522nm.	51

Figura 4.8. Mapa de Puntuaciones: las muestras arqueológicas están en el plano de las dos primeras componentes principales..... 54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Lote de 11 muestras arqueológicas con etiqueta original y lugar de extracción correspondiente.	22
Tabla 3.2. Intensidades de las líneas espectrales LIBS de los elementos mayores	33
Tabla 3.3. Concentraciones reportadas por el INPC de los elementos mayores en las 4 muestras de referencia.....	33
Tabla 4.1. Elementos identificados con la técnica XRF	35
Tabla 4.2. Elementos identificados con LIBS a través del programa OOILIBS.	36
Tabla 4.3. Verificación de la presencia de una línea espectral para el elemento Calcio, en cada muestra. Se presentan los porcentajes correspondientes a la etiqueta “1”.....	41
Tabla 4.4. Elementos identificados con LIBS y con ayuda del programa LIBS Analyzer.	41
Tabla 4.5. Elementos identificados con la técnica LIBS.....	42
Tabla 4.6. Comparación de los elementos identificados con la técnica LIBS y con la técnica XRF.	42
Tabla 4.7. Pendientes, ordenadas al origen, errores típicos y coeficientes de determinación obtenidos para las curvas de calibración.....	48
Tabla 4.8. Límites de detección, de cuantificación y límite superior del intervalo analítico para cada especie química en las curvas de calibración.....	49

RESUMEN

En el presente trabajo se analizó la composición cualitativa de fragmentos de cerámicas arqueológicas de los asentamientos ancestrales: Chorrera – Engoroy (Jambelí y la isla Puná), de la Costa ecuatoriana; y Panzaleo de la Sierra y Amazonia ecuatorianas. Para el efecto se utilizaron dos técnicas: Fluorescencia de Rayos X (XRF) y Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Además, se ofrece un avance en los estudios semi-cuantitativos, así como también se examinaron características de validación de la técnica LIBS, con el objetivo principal de enriquecer el análisis cualitativo y contribuir a la metodología de la Arqueometría como disciplina científica.

Con cada una de las técnicas, se obtuvieron espectros de emisión únicos que dependen de los elementos constitutivos y, en teoría, de sus correspondientes concentraciones en las muestras. Se realizó la asignación de diversas líneas espectrales y en el caso concreto de LIBS se validaron los datos con OOILIBS y previa corrección de la línea base, con LIBS ANALYZER. También se identificaron en los espectros LIBS, picos que tienen “hundimientos” cerca de la frecuencia central. Esto se adjudicó al fenómeno de auto – reversa. Finalmente, los datos espectrales LIBS obtenidos fueron sometidos a un Análisis de Componentes Principales (ACP) para observar los grupos de muestras correlacionados sobre la base de las especies químicas constitutivas mediante características espectrales comunes; y relacionar esos resultados con los sitios de extracción del lote de cerámicas originales.

Elementos como Ca, K, Fe, Ti, Al, entre otros fueron identificados con ambas técnicas en las muestras examinadas. Adicionalmente se consiguió identificar patrones repetidos o “huellas digitales” en los espectros LIBS, lo que permitió establecer comparaciones sobre la potencia cualitativa de esta técnica frente a la XRF.

ABSTRACT

In the present work, the qualitative composition of archeological ceramics from the Chorrera – Engoroy (Jambelí, Puná Island) and Panzaleo cultures was analyzed by two techniques: X-Ray Fluorescence (XRF) and Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). In addition, a progress in the semi-quantitative studies was achieved, as well as validation characteristics of the LIBS technique, enriching the qualitative analysis and contributing to the Archaeometry's methodology.

A unique emission spectrum was obtained with each technique. The spectra depend on the constituent elements and, in theory, on their corresponding concentrations in the samples. The spectral line assignment was made in each case. Using LIBS technique, data were validated with OOILIBS and after the correction of baseline, a new validation with LIBS ANALYZER was completed. Also, a "sag" near the central frequency on certain LIBS spectral lines was identified throughout the analysis. It was attributed to the physical phenomenon which is called self-reversal. Finally, the obtained LIBS spectral data were subjected to Principal Component Analysis (PCA), in order to observe groups of correlated samples based on constituent chemical species by common spectral characteristics. Also, these results were related to the places where the original samples were recovered.

Ca, K, Fe, Ti and Al were identified on the samples examined with both techniques. The identification of repeated patterns or "fingerprints" on the LIBS spectra was attained and the comparisons on the qualitative power between LIBS and XRF techniques were established.

1. INTRODUCCIÓN

El Ecuador posee una diversidad de asentamientos ancestrales extendidos a lo largo de las tres regiones continentales del país, los cuales están caracterizados por diversas manifestaciones culturales, tales como la manufactura de cerámicas. Las fuentes de materia prima para llevar a cabo esa actividad dependieron del sitio geográfico y son determinantes en la composición mineralógica y elemental del producto final. ^[1-2] En esta investigación, se plantearon como intereses fundamentales la identificación cualitativa elemental y el avance en la cuantificación de la composición elemental del material cerámico arqueológico que permita diferenciar y clasificar grupos de piezas de este tipo que pueden resultar parecidos entre sí.

Desde el punto de vista de la Arqueometría, el análisis mineralógico se enfoca en las arcillas constituyentes de las cerámicas, aunque la caracterización resulta ser compleja puesto que no todos los minerales (como los feldespatos de composición indefinida), presentes en piezas arqueológicas de un yacimiento particular, resultan distintivos en relación con las arcillas del entorno. Así las cosas, los resultados no son significativos si distintos yacimientos arqueológicos se asientan sobre una misma región de gran superficie, como es el caso en este trabajo.^[1-2] En este contexto, los elementos mayores presentes en feldespatos y silicatos no proporcionan información óptima arqueométrica y esto limita la comprensión colectiva de las interacciones tales como: determinación de fuentes de aprovisionamiento de la materia prima, formas y sitios de fabricación y posibles rutas de distribución/intercambio.^[3-5]

Por otro lado, es estadísticamente improbable que los valores de las concentraciones de los elementos menores y los elementos traza de una pieza cerámica particular (por ejemplo, de la Amazonia ecuatoriana) coincidan, cuantitativamente, con los valores correspondientes de otra localidad (como por ejemplo la Costa o la Sierra ecuatorianas). Por esta razón dichos elementos son útiles para distinguir los orígenes de las arcillas similares entre sí en estudios regionales. ^[1-2, 4,5]

Por esto, a través del presente trabajo se pretende añadir información analítica con el estudio de carácter elemental de las cerámicas realizado con Fluorescencia de Rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) y con Láser – induced Breakdown Spectroscopy (LIBS, por sus siglas en inglés). Ambas técnicas instrumentales son multi – elementales, no destructivas y de fácil y rápida aplicación. Además, en ambos casos, la metodología presenta tasas significativamente altas de muestras analizadas. [3, 6-8] LIBS ha sido introducida en trabajos previos como una alternativa con vasto potencial cualitativo en la determinación del origen de material cerámico recogido en otros sitios del Ecuador. [3] Esos trabajos mostraron la necesidad de desarrollar de manera formal y sistemática la calidad cuantitativa de esta técnica, con lo cual su valor analítico se multiplique. Por ello este trabajo presenta una comparación cualitativa y sistemática de los resultados LIBS con los de XRF que permita avanzar con respecto a la información actualmente disponible sobre la composición elemental de hallazgos cerámicos. [3]

1.1. ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

Este documento está estructurado como se describe a continuación. El primer capítulo se refiere en términos generales al proyecto realizado, incluyendo los objetivos de este. En el segundo capítulo se encuentra el fundamento teórico que respalda las técnicas analíticas XRF y LIBS. El detalle de la metodología de cada técnica se encuentra en el tercer capítulo. En el cuarto capítulo constan los resultados obtenidos con ambas técnicas y su correspondiente discusión y análisis. En el quinto capítulo están consignadas las conclusiones y recomendaciones del presente trabajo.

1.2. OBJETIVOS DEL PROYECTO

1.2.1. OBJETIVO GENERAL

Analizar de forma cualitativa y semi - cuantitativa la composición química elemental de once (11) muestras cerámicas arqueológicas problema, rescatadas de los yacimientos arqueológicos ubicados en la Costa ecuatoriana y en un sitio arqueológico en el centro de la Sierra y Amazonia ecuatorianas,

mediante la aplicación de las técnicas LIBS y XRF, considerando las características espectroscópicas de cada una de ellas.

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Establecer la preparación adecuada de las muestras para obtener espectros XRF y LIBS apropiados.
- b) Hacer comparaciones sistemáticas cualitativas y cuantitativas con los datos obtenidos mediante XRF y LIBS para determinar condiciones que permitan usar a LIBS como una técnica cuantitativa en el caso de cerámicas y establecer ventajas y desventajas comparativas.
- c) Usar las técnicas LIBS y XRF para avanzar en la determinación de la composición cuantitativa elemental de las piezas cerámicas arqueológicas del estudio.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. TÉCNICA FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)

El fenómeno físico de la XRF describe cómo determinadas sustancias son capaces de absorber cierto tipo de energía (longitudes de onda determinadas) y luego emitir parte de ella en forma de radiación electromagnética, cuya longitud de onda es de mayor magnitud que la de la energía incidente. [6], [9]

El ciclo de la fluorescencia de rayos X transcurre en el orden de los nanosegundos e involucra dos etapas que se ilustran en la Figura 2.1. [6], [10-11]

En concreto, desde una fuente emerge un haz de electrones que interacciona con un objetivo de metal a fin de generar rayos X, denominada radiación primaria en esta técnica. [6-7], [9] Si una muestra se irradia con esos rayos X pueden ocurrir tres fenómenos distintos: dispersión Rayleigh o coherente; dispersión Compton o incoherente y absorción de la radiación, luego de la cual se crean vacancias electrónicas de uno o varios de los elementos constituyentes. [10]

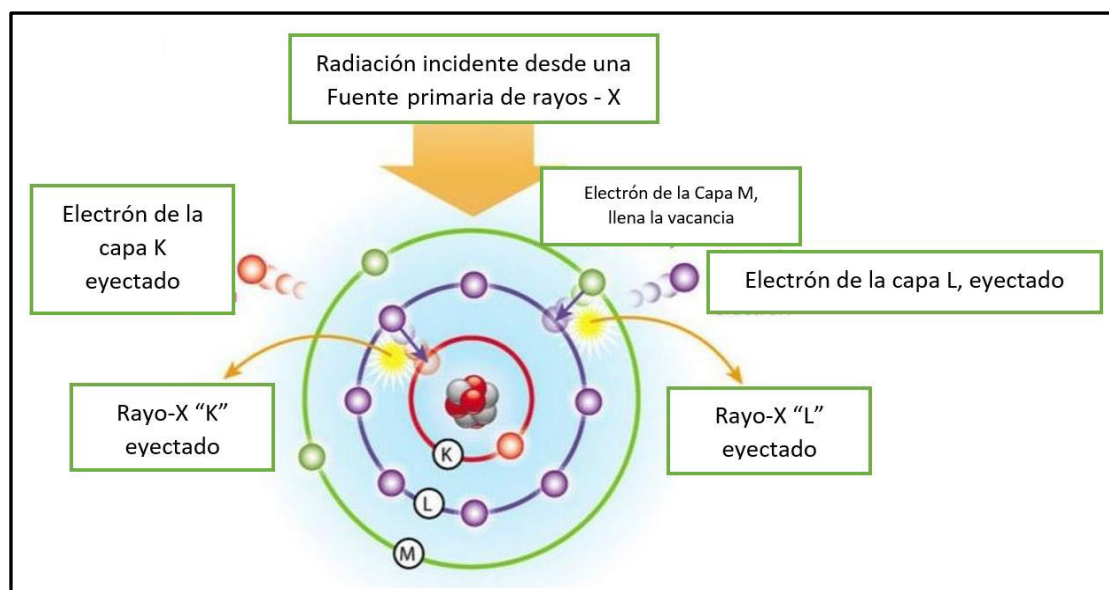


Figura 2.1. Etapas en el ciclo de la Fluorescencia de Rayos X en un átomo neutro¹

En esta primera etapa de excitación con los rayos X primarios (20 – 60kV), un sistema atómico, en su estado fundamental, recibe energía que es absorbida parcial o totalmente por los electrones internos de los átomos (por ejemplo, de la

¹ Tomado y adaptado de [10]

capa K) de modo que ellos tienen dos posibilidades: abandonar el átomo por completo (átomo ionizado) o “saltar” a una capa exterior del mismo. [6], [10-11] En cualquier caso, el sistema evoluciona hacia un estado excitado inestable de mayor energía.

La siguiente etapa en el ciclo de la fluorescencia es el proceso de desexcitación, en el que electrones de capas exteriores llenan la vacancia original y la relajación del sistema atómico libera energía en forma de emisión de fotones característicos (rayos X). Esta radiación se llama de segundo orden o fluorescente y está bien establecida para cada átomo.

A los fotones emitidos, cuando un electrón de la capa L llena la vacancia en la capa K , se les asocia las líneas alfa ($K\alpha$) en el espectro de fluorescencia y, correspondientemente, los fotones generados en el proceso cuando el electrón que llena la vacancia de la capa K proviene de la capa M , son asociados a las líneas beta ($K\beta$). Si la vacancia se produce en la capa L y los electrones que la llenan provienen de las capas M o N , entonces las líneas asociadas serán las líneas $L\alpha$ y $L\beta$, respectivamente. [6], [10-11] En los espectros de fluorescencia de rayos X, las líneas alfa son más intensas que las líneas beta. Los picos $K\alpha$ se obtienen más fácilmente y vienen en dobletes: $K\alpha 1$ y $K\alpha 2$ y también son los únicos medibles mediante la técnica de XRF. Por esto último, cuando se hace la medición de los picos de fluorescencia es importante tener en cuenta los problemas de interferencia entre las líneas alfa (Figura 2.1). [10-12]

Dado que la longitud de onda de los fotones fluorescentes depende de la diferencia de energías entre los niveles involucrados en la transición, y que las diferencias energéticas entre las capas electrónicas son conocidas y fijas, entonces la radiación emitida siempre tiene energía característica y por ello la XRF es un eficaz instrumento analítico de identificación elemental y de detección de las abundancias de ciertos elementos que están presentes en una muestra determinada. [6], [9-12]

El método de XRF es no destructivo, con alta precisión, cuyos requerimientos de preparación de las muestras son relativamente simples, aunque tiene baja sensibilidad. [13]

2.1.1. FENÓMENOS QUE AFECTAN LAS MEDICIONES POR XRF

La presencia de ruido en los espectros de XRF se manifiesta de dos formas posibles: en amplitud y en energía. El ruido producido en amplitud se debe a la estadística en el proceso del conteo; y solamente se puede reducir su intensidad adquiriendo el espectro correspondiente durante un período de tiempo mayor. En contraste, los ruidos producidos en la energía propician que las líneas espectrales presenten anchos mayores a los que deberían tener ($5 - 10eV$); y su reducción depende de la calidad del sistema de detección. Esto último se debe a que la radiación X primaria que no produce fluorescencia puede ser dispersada y sus efectos en el espectro se manifiestan con la superposición de líneas espectrales. [6,10-12], [14]

La dispersión elástica o coherente (Rayleigh) surge del rebote de los rayos X primarios con el aparato de fluorescencia o con los mismos átomos de la muestra, sin producir la XRF y suele presentar un pico característico en el espectro que se denomina pico Rayleigh. La dispersión inelástica o incoherente (Compton) se genera por las colisiones entre los rayos X y los electrones exteriores débilmente enlazados a la superficie de la muestra. [6], [12-14]

En las mediciones de la XRF, las dispersiones mencionadas se amplifican cuando disminuye el número atómico del dispersador. Esto explica el orden de magnitud ($1/z^2$) que alcanza el ruido en la región del espectro que corresponde a especies con números atómicos bajos ($z < 14$), para los cuales la técnica es incapaz de proveer información espectral fiable. [10], [12]

Asimismo, aparecen en el espectro los “picos escape” cuando un fotón fluorescente que incide sobre el detector (hecho de un semiconductor como Si) desprende, por efecto fotoeléctrico, un electrón de este y en el proceso se emite un fotón que afecta la forma del espectro. Finalmente, si dos o más fotones impactan simultáneamente el detector, aparecerá un pulso que corresponde a la suma de las energías de tales fotones; el espectro muestra en ese caso un “pico suma”. [6], [10]

2.2. TÉCNICA LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)

LIBS es una técnica espectroscópica de emisión atómica utilizada anteriormente en el estudio cualitativo de cerámicas arqueológicas. [3], [15] Estos estudios mostraron varias ventajas tales como alta sensibilidad para detectar especies químicas [3]; así

como también mostró ser un método de fácil y rápida aplicación sobre muestras. [15] En ellos se pudo apreciar la potencia cualitativa de esta técnica y también se realizaron esfuerzos por extraer información cuantitativa elemental. [15]

La técnica LIBS consiste en enfocar un haz de radiación láser pulsado de alta energía sobre un área micrométrica de la superficie de una muestra. [3-4], [16-18] Las características del pulso láser afectan las mediciones LIBS, entre las que se cuentan: la densidad de energía mínima del pulso o umbral de ruptura para la ignición de un plasma ($\sim 10^9 W/cm^2$ en este trabajo), la longitud de onda y la duración del pulso láser. También afecta el tamaño del punto en donde se enfoca el láser ($\sim 1mm$), la masa de material vaporizado (en lo posible se debe mantener la composición del plasma igual a la de la muestra), las condiciones ambientales, las propiedades físicas y químicas de la muestra y las características de la ventana de detección (tiempo de retraso, ancho temporal del detector). [3-4], [8], [15], [17]

Para pulsos del orden de microsegundos (μs) existe alta absorción por parte de la superficie y el cráter formado es relativamente grande. En contraste, para pulsos del orden de los nanosegundos (ns) y femtosegundos (fs) se tiene baja absorción y el cráter formado será más pequeño, como es el caso en esta investigación. [4], [16]

2.2.1. ABLACIÓN LÁSER Y PLASMA LIBS

Si el pulso láser tiene la suficiente potencia por unidad de área (irradiancia) se produce la ablación láser de la superficie de la muestra; es decir, el proceso de remoción mediante el cual una fracción de microgramo (μg) del material impactado se evapora o atomiza, rompiendo los enlaces químicos de las moléculas constitutivas y dando lugar al plasma o chispa láser. [8], [17], [19-20] Este plasma LIBS es un estado disociado de la materia compuesto de átomos neutros, iones, electrones y otras especies en diversos estados excitados; todos ellos coexistiendo brevemente a una temperatura instantánea que bordea los $15000K$ y emitiendo gran Bremsstrahlung continuo. [3-4], [16], [18] La desexcitación o relajación de las especies no neutras se da cuando el plasma empieza a decaer o enfriarse a velocidades supersónicas lo que produce radiación de diferentes longitudes de onda propias de cada elemento. [3], [16] Las mediciones LIBS se realizan sobre la base del fenómeno descrito y la interpretación de dicha luz emitida y codificada en un espectro (análisis espectral) permite conocer en principio la composición

elemental, que es la caracterización cualitativa-cuantitativa de una determinada muestra.^{[3], [16-19]} Dependiendo de la matriz química, la mayor parte del análisis de tales emisiones se realiza durante los pocos microsegundos que perdura el decaimiento del plasma; es decir, mientras no se pierde la estructura de líneas. Durante este tiempo, las transiciones de orden más alto decaen rápidamente dejando solo las emisiones atómicas conocidas como de tipo I y II. ^{[4], [8], [21]}

2.2.2. CARACTERÍSTICAS IMPORTANTES DEL PLASMA LIBS

El objetivo de la técnica LIBS es generar un plasma ópticamente delgado (opacidad), termodinámicamente en equilibrio local y cuya composición elemental sea en esencia la misma que aquella de la muestra. ^{[4], [8], [17-18]} Si estas condiciones son alcanzadas de modo aproximado en el experimento, entonces la información de las intensidades de las líneas espectrales puede ser relacionada con las concentraciones relativas de los elementos presentes en la muestra. ^{[4], [18], [21]}

Opacidad

La opacidad es un parámetro físico del plasma que incide en el perfil y el ancho de la línea espectral, los cuales proporcionan información de la densidad electrónica y el grado de ionización del plasma. ^[16-17] En LIBS se considera que un plasma es ópticamente transparente si la radiación que emite puede atravesar y luego escapar del volumen del plasma sin que se produzcan absorción o dispersión significativas. ^{[16], [22-23]} Este parámetro está estrechamente relacionado con los procesos de emisión y dispersión de la radiación del plasma. ^[23] Particularmente en LIBS, los plasmas ópticamente opacos no son característicos, aunque en ellos se presenta fenómenos como auto reversa. ^{[4], [22-23]} Por esto último, podría ser necesario en el análisis cualitativo para cerámicas arqueológicas, tomar en consideración la opacidad del plasma.

Equilibrio Termodinámico Local (ETL) y densidad electrónica en un plasma LIBS

Las mediciones analíticas LIBS se realizan cuando el plasma alcanza un estado de ETL, puesto que bajo esta condición empiezan a aparecer las líneas de emisión características en un espectro. ^{[4], [8], [23]} Por esta razón los detectores temporizados, empleados en LIBS, deben permitir que la emisión óptica que proviene del plasma

sea recogida con algún tiempo de retraso después de la acción del pulso láser. [16], [22-23]

Además, en el ETL, la densidad crítica de los electrones (n_c) se relaciona con los efectos de la longitud de onda del pulso láser (λ), según la expresión:

$$n_c \approx \frac{10^{21}}{\lambda^2} \quad (2.1)^2$$

De aquí que para pequeños valores de λ , la densidad crítica de electrones aumenta considerablemente.

Dos mecanismos son responsables de generar e incrementar el número de electrones en el plasma: absorción multifotónica e ionización inducida por colisión. [22-23] El primero involucra la absorción simultánea de un cierto número de fotones por un átomo o molécula, lo que causa la ionización. Pero, con respecto al tiempo este mecanismo incrementa linealmente la densidad electrónica (electrones libres por unidad de volumen). En el segundo proceso, los electrones libres obtenidos en la primera etapa son acelerados por el campo eléctrico del láser y eventualmente ganan energía y colisionan con átomos neutros. Si dicha energía es suficiente, ellos pueden ionizar los átomos y elevar la densidad electrónica exponencialmente. [22-23]

La relación entre el número de electrones con el número de otra especie química, ya sean átomos iones o moléculas, es el grado de ionización del plasma y con base en esa relación se distinguen entre plasmas débilmente ionizados y altamente ionizados. [8], [16] Los primeros poseen un grado de ionización que no supera el 10% y en esta categoría se encuentran los plasmas LIBS; mientras que los segundos tienen un grado de ionización significativamente más alto. [8], [22-23]

Un plasma débilmente ionizado contiene una proporción importante de átomos neutros y puesto que ellos son los que generan la emisión de líneas espectrales características en LIBS, entonces se vuelve sustancial para el análisis cualitativo de muestras cerámicas arqueológicas que el plasma posea tal característica. [4], [21]

Evolución Espacio - Temporal de un plasma LIBS

En los primeros $100ns$, el plasma está caracterizado por altas densidades iónicas y electrónicas ($\sim 10^{20} cm^{-3}$), las cuales se originan en las colisiones fuertes entre electrones libres y átomos excitados. [22] Lo descrito anteriormente se conoce como

² Tomada de [8]

ruido de fondo continuo y su espectro de emisión característico carece de valor analítico. [8], [16], [22] Alrededor de $300ns$ después, se observa las primeras líneas de emisión atómica superpuestas al ruido, pero la alta densidad electrónica imperante en el plasma aún ensancha aquellas líneas a través del efecto Stark. [8], [22] Durante la expansión y enfriamiento del plasma ($1000ns$), se recombinan electrones e iones para formar elementos neutros; el ruido de fondo decae y las líneas de emisión atómica se hacen más delgadas y débiles. La emisión de las líneas espectroscópicas depende de la composición química del plasma siempre que cada fotón emitido muestre una longitud de onda característica de la transición atómica de donde se originó (contando que a cada átomo le pertenece un valor único de energía para cada transición electrónica). [8], [22-23] Cuando el plasma inicia su decaimiento, la intensidad de la señal LIBS aumenta hasta alcanzar un valor máximo en un tiempo apenas superior al de la duración del pulso láser y luego disminuye mientras se abre el detector por un corto tiempo “ tb ” durante el cual se recoge la señal, como se observa en la Figura 2.2. [8], [22] Un esquema de la evolución temporal del plasma se muestra en la Figura 2.2.

El espectro resultante depende decisivamente tanto del tiempo desde el que incide el pulso láser hasta que se abre el detector, “ td ”; así como del tiempo durante el cual se recoge la señal, “ tb ”. [8], [22]

Partiendo de una misma muestra, se presentan en la Figura 2.3 dos espectros tomados en diferentes rangos de tiempos. En el primer espectro la intensidad de la radiación de fondo oscila alrededor de 10 cuentas, mientras que en el segundo espectro se observa, sobrepuesta a la radiación de fondo, diversas líneas con diferentes intensidades. Cada línea corresponde a un elemento y la intensidad de cada línea depende, en principio, de la cantidad del elemento presente en el plasma. [3-4]

Composición del plasma con respecto a una muestra

Los elementos y compuestos en las muestras tienen diversas volatilidades y su evaporación en el plasma no refleja necesariamente la composición de la muestra. [4], [22-23] El problema de evaporación selectiva se supera depositando grandes cantidades de energía sobre la muestra para que se alcance el mínimo nivel de vaporización que requieren los constituyentes y sean completamente vaporizados

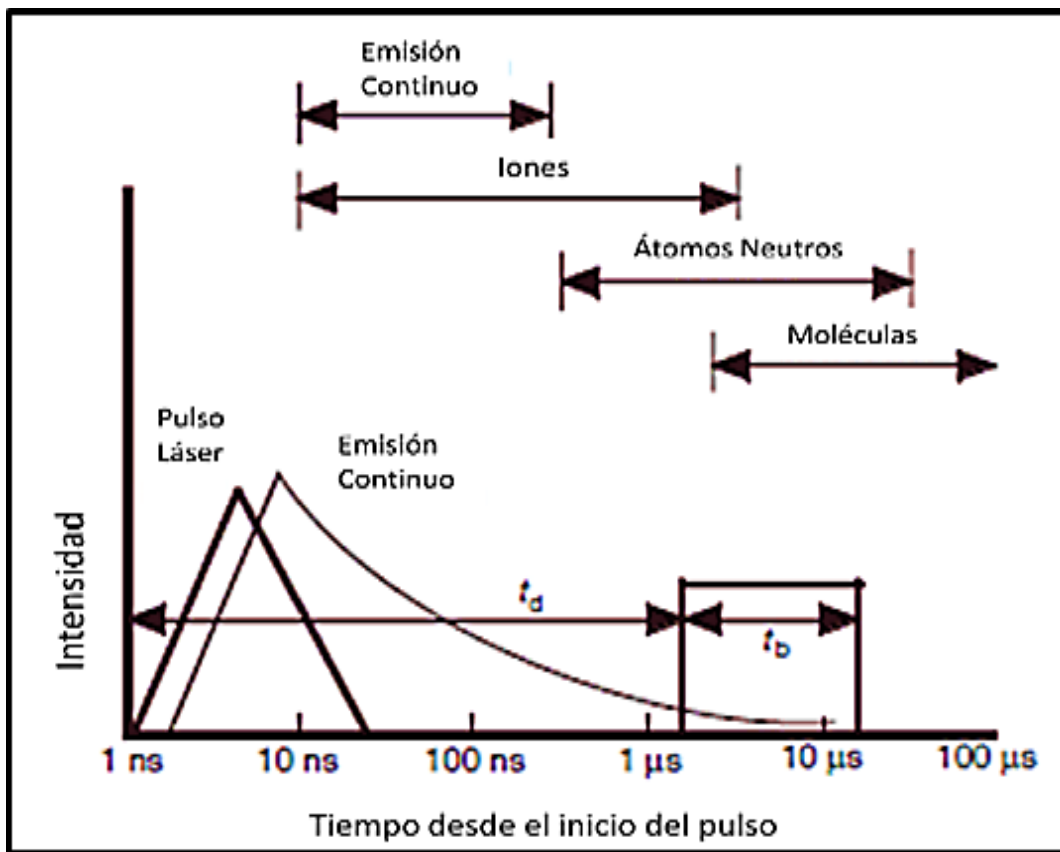


Figura 2.2. Evolución temporal de la intensidad de la señal LIBS³.

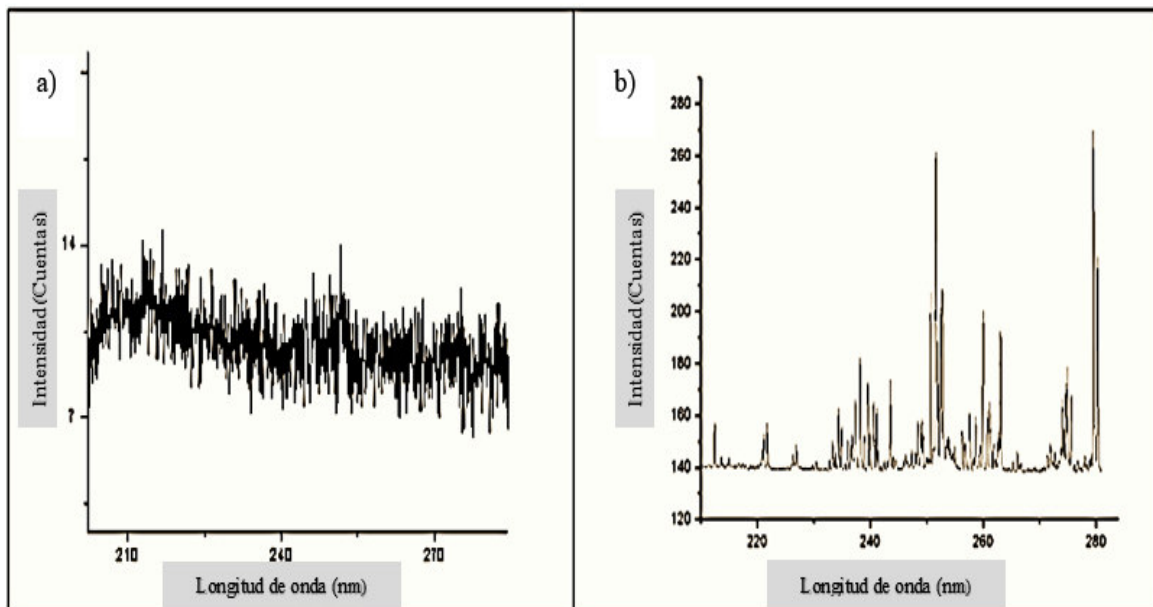


Figura 2.3. a) Espectro tomado durante los 10 ns que dura el pulso láser. Se observa un background continuo. b) Espectro obtenido luego de 2 μs de retraso⁴.

³ Tomado y adaptado de [3].

⁴ Tomado y adaptado de [3]

y removidos; con ello la estequiometría en el plasma es la más representativa posible de la muestra. [4], [8], [22]

Si los láseres alcanzan valores de irradiación relativamente altos ($> 10^9 W/cm^2$ para pulsos de ns, como es el caso del láser utilizado en la presente investigación), la presión ejercida sobre la superficie inhibe la vaporización diferencial hasta que el plasma alcanza el ETL, luego de lo cual el calentamiento sucede uniformemente y el material evaporado tiene una composición más parecida a la de la muestra. [4], [8], [21-22] En contraste, los láseres con pulsos de μs y con valores de irradiación menores a $10^9 W/cm^2$ permiten la evaporación diferencial de los elementos del plasma. [8], [21]

2.2.3. FENÓMENO DE AUTO – REVERSA EN LIBS

Cierta parte de la radiación emitida, que depende de la longitud de onda, puede ser reabsorbida cuando intenta escapar del plasma. [8], [16], [18-19], [23] En ese caso, se ensancha una línea espectral determinada puesto que los fotones que configuran las alas del pico tienen menor probabilidad de ser reabsorbidos que aquellos en el centro de la frecuencia. [18-19], [23] Si la reabsorción es relativamente significativa en el centro del pico, entonces esto puede causar que la intensidad en esa región disminuya y se muestre una especie de “hundimiento” del pico. [23] El fenómeno descrito se denomina *auto – reversa* y suele ser otro factor que influye sobre la linealidad LIBS, puesto que varía la intensidad medida de un pico determinado. [23]

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1. INSTRUMENTACIÓN XRF

El equipo utilizado en este estudio se encuentra conformado por:

- Mortero y pistilo
- Prensa neumática modificada para compactación RETSCH
- Núcleo o Troquel RETSCH
- Analizador portátil de fluorescencia de rayos X, Tracer III – SD (ARTAX BRUKER)
- S1PXRF (software de ARTAX BRUKER)

Todo el equipo descrito anteriormente se encuentra en el Laboratorio de Química INPC.

Descripción del analizador Tracer III – SD.

El analizador se encontraba previamente calibrado al momento de las mediciones para el presente estudio. Su estructura externa semeja una pistola, en cuyo interior se encuentra ubicado un tubo de rayos X (fuente primaria) de cerámica metálica de 1W de potencia y un voltaje máximo de 40kV (2 – 60 μ A). Dispuesto dentro del tubo, está un ánodo de rodio o plata y un detector SDD (Silicon Drift Detector) de 10mm² X – Flash, que permite adquirir datos con alta velocidad y que reduce la necesidad de vacío durante las mediciones; posee enfriamiento termoeléctrico y una resolución de aproximadamente 145eV a la línea del Mn K α , lo cual permite mantener una tasa de 100000 cuentas por segundo y que a su vez permite generar las estadísticas necesarias para la detección de concentraciones de elementos traza. La obtención de datos se realizó mediante un Asistente Personal Digital (PDA, por sus siglas en inglés), que provee una interfaz de operación y que está integrado al software S1PXRF. Este último permitió seleccionar diversos modos analíticos, observar espectros, guardar datos; ofreciendo control completo de las condiciones de excitación: corriente, tensión y filtro, que optimizan las condiciones de las mediciones XRF. ^[10]

El Tracer III – SD se montó en un trípode convencional que permite mantener el dispositivo estable; lo que por otro lado ayuda con los protocolos de seguridad, que

exigen entre otras normas, permanecer fuera del alcance de la radiación X (1.50m aproximadamente) que emite el analizador durante las mediciones. Adicionalmente, los espectrómetros utilizados son de longitud de onda dispersiva y utilizan detectores de silicio o germanio. [10], [24] Con la instrumentación descrita se midió el rango espectral completo simultáneamente y con la ayuda de software se ejecutó la deconvolución bayesiana. [10], [24]

Se muestra un esquema del analizador portátil en la Figura 3.1, mientras que en el Anexo 1 se muestran fotografías de los insumos adicionales requeridos.

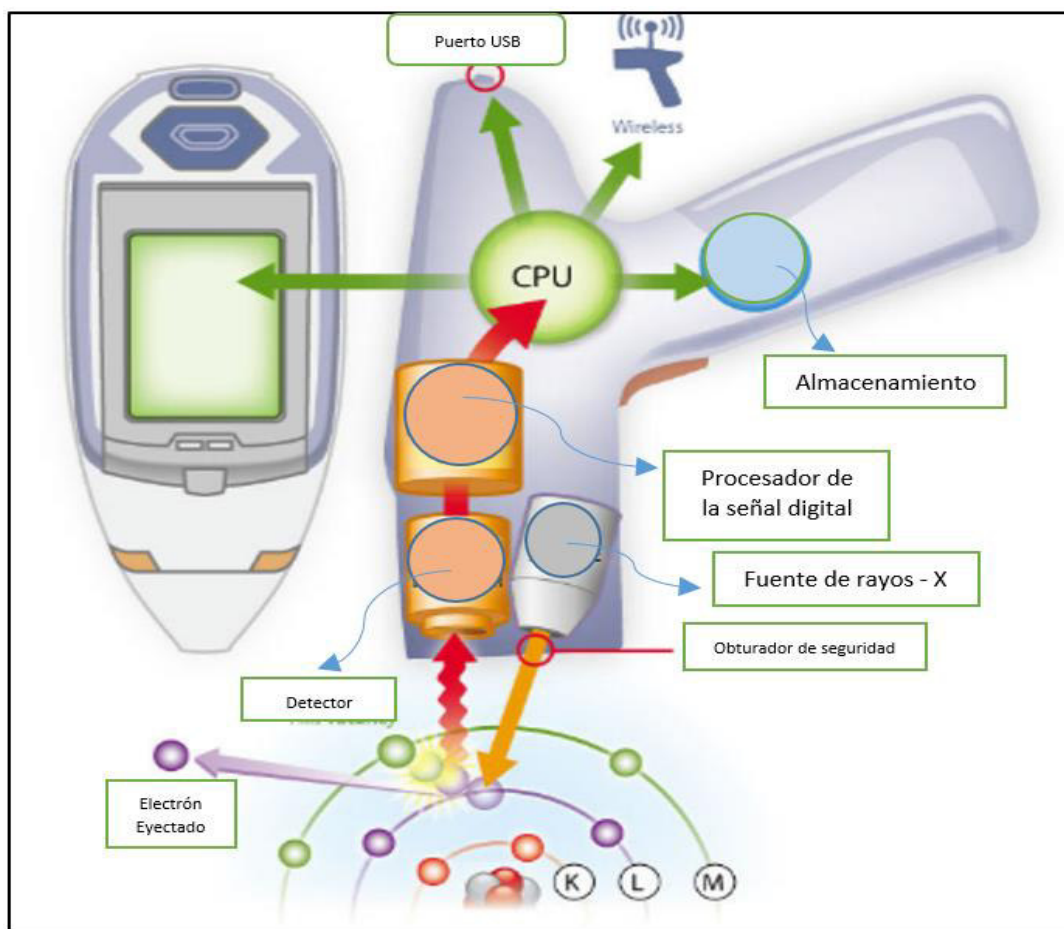


Figura 3.1. Esquema del interior de la fuente de rayos X (TRACER III – SD) que excita controladamente las porciones irradiadas sobre las muestras⁵.

3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

A la preparación de una muestra de las cerámicas arqueológicas subyace el problema de cuáles son los materiales con los que fueron manufacturadas

⁵ Tomado y adaptado de [24]

originalmente y así proceder con los diversos análisis. Esa es una tarea compleja dado que se desconocen métodos, materias primas y cantidades usadas con las que fueron fabricadas. ^[4] Para esto, basados en experiencias de trabajos anteriores, ^[4] el INPC proporcionó 4 “muestras de referencia en estado heterogéneo” con las que se construyó posteriormente curvas de calibración junto con 11 muestras “problema” proporcionadas también en estado heterogéneo. En la Tabla 3.1 se reportan las 11 muestras con sus respectivas etiquetas y lugar de procedencia.

Tabla 3.1. Lote de 11 muestras arqueológicas con etiqueta original y lugar de extracción correspondiente.

Etiqueta Original	Lugar de extracción
14-33-44	Chorrera
14-33-550	Chorrera
14-33-614	Panzaleo
14-54-09	Jambelí
14-61-04	Engoroy
14-61-11	Engoroy
14-61-15	Panzaleo
14-61-18	Engoroy
14-61-21	Panzaleo
14-61-25	Engoroy
14-62-02	Chorrera

Se escogió procesar el material heterogéneo de las muestras arqueológicas siguiendo el protocolo descrito a continuación

(a) Obtención del polvo fino homogéneo.

Con el fragmento de cerámica proporcionado, se procedió a pulverizarlo hasta disminuir su tamaño de partícula mediante el uso de un mortero y pistilo. ^[13]El proceso duró unos cuantos minutos por cada muestra hasta que se consiguió obtener polvo fino y lo más homogéneo posible. El producto así obtenido se esparció en papel esterilizado para evitar contaminación. Posteriormente, se intentó hacer mediciones con la técnica LIBS utilizando este polvo, sin embargo, no se pudo evitar que la cámara de enfoque y el módulo de muestras se llenara de dicho polvo luego de disparar el láser, amenazando con deteriorar o dañar el equipo.

(b) Prensado del polvo para construir una pastilla.

Luego del proceso de molienda, el polvo de cada muestra se depositó en el troquel y éste a su vez se colocó dentro de la prensa neumática hasta conseguir la presión

máxima de 80psi o 550KPa. ^[13] El resultado que se obtuvo fue una pastilla de un diámetro promedio de 4cm, relativamente densa y de composición homogénea. La cantidad de polvo utilizada para construir las pastillas no fue tomada en cuenta de forma que el espesor de las pastillas es variable; sin embargo, este hecho no fue relevante puesto que se consideró previamente que las superficies irradiadas son muy pequeñas y lo suficientemente homogéneas para una adecuada secuencia analítica con XRF. El estado de la “pastilla ideal”, cuyo volumen de ensayo constituye una fracción representativa del volumen total disponible de la pieza cerámica arqueológica, fue tal que, antes y durante la secuencia analítica de XRF, se mantuvo razonablemente constante. ^{[13]. [24]} En la Figura 3.2 se puede ver una fotografía de las pastillas prensadas que se obtuvieron.



Figura 3.2. Fotografía del lote de muestras compactadas en pastillas

El experimento consistió en analizar las muestras de la Figura 3.2 con XRF y posteriormente, con LIBS en la EPN. Aunque ambas técnicas no requieren de destruir las piezas arqueológicas, en la presente investigación se optó por reducir una parte pequeña de ellas a pastillas dado que no pueden abandonar el INPC, tal como se requería para hacer los correspondientes estudios LIBS. Así, resultó adecuado para ambas técnicas, estudiar las muestras bajo un mismo formato: pastillas prensadas. Esto a su vez resultó beneficioso para el estudio dado que la XRF solamente permite analizar la composición de las superficies de un material; mientras que con las pastillas se pudo asegurar un examen más interior. ^[1]

3.3. ADQUISICIÓN DE ESPECTROS XRF

Una vez que se realizó el montaje del analizador Tracer III – SD, se colocaron una a una las pastillas elaboradas, utilizando guantes de nitrilo y pinzas. Se utilizó papel

filtro transparente para evitar que el polvo contamine la ventana del analizador, por la cual emerge la radiación X primaria; y afecte las mediciones XRF.

La adquisición de los datos se hizo bajo las siguientes condiciones de operación del equipo ^[24]:

- PC TRIGGER: desactivación de back scatter.
- Alto voltaje real: 40kV
- Corriente de ánodo real: 11 μ A
- Tiempo de Prueba: 180

El software S1PXRF adquiere cada 60s un espectro y durante el tiempo de prueba se tomaron 3 espectros XRF. En pantalla se muestra solamente el espectro promediado. ^{[10], [24]} Se realizó una medición por cada lado de la pastilla. Un espectro característico se observa en la Figura 3.3.

Una vez que la radiación fluorescente es detectada por el equipo, el software integrado codifica la información obtenida en una señal de voltaje con amplitud proporcional a la energía incidente; para luego ser decodificada en un espectro ^[10]. La altura de los picos del espectro de XRF como el anterior, representa una cantidad proporcional al número de fotones fluorescentes que alcanzaron el detector en el equipo de fluorescencia. ^{[10], [6]}

Para realizar la identificación elemental se procedió de dos modos diferentes a saber:

a) Se eligió en el programa S1PXRF la opción AUTOIDENT y se ejecutó el comando correspondiente para activar la tabla periódica interactiva. Esto muestra en pantalla una curva azul superpuesta a una curva roja. Esta última representa la deconvolución bayesiana y, si los parámetros preestablecidos y las condiciones de medición son las correctas, entonces la curva azul debe ser muy aproximadamente parecida a la curva teórica (roja). La deconvolución muestra cómo debería lucir un espectro si solamente los elementos seleccionados en la tabla periódica estuviesen presentes en dicho espectro. ^[24]

b) Sin elegir la opción de AUTOIDENT, solamente se ejecutó el comando que permite mostrar la tabla periódica y a partir de ahí agregar elemento por elemento hasta conseguir la mejor coincidencia entre ambas curvas.

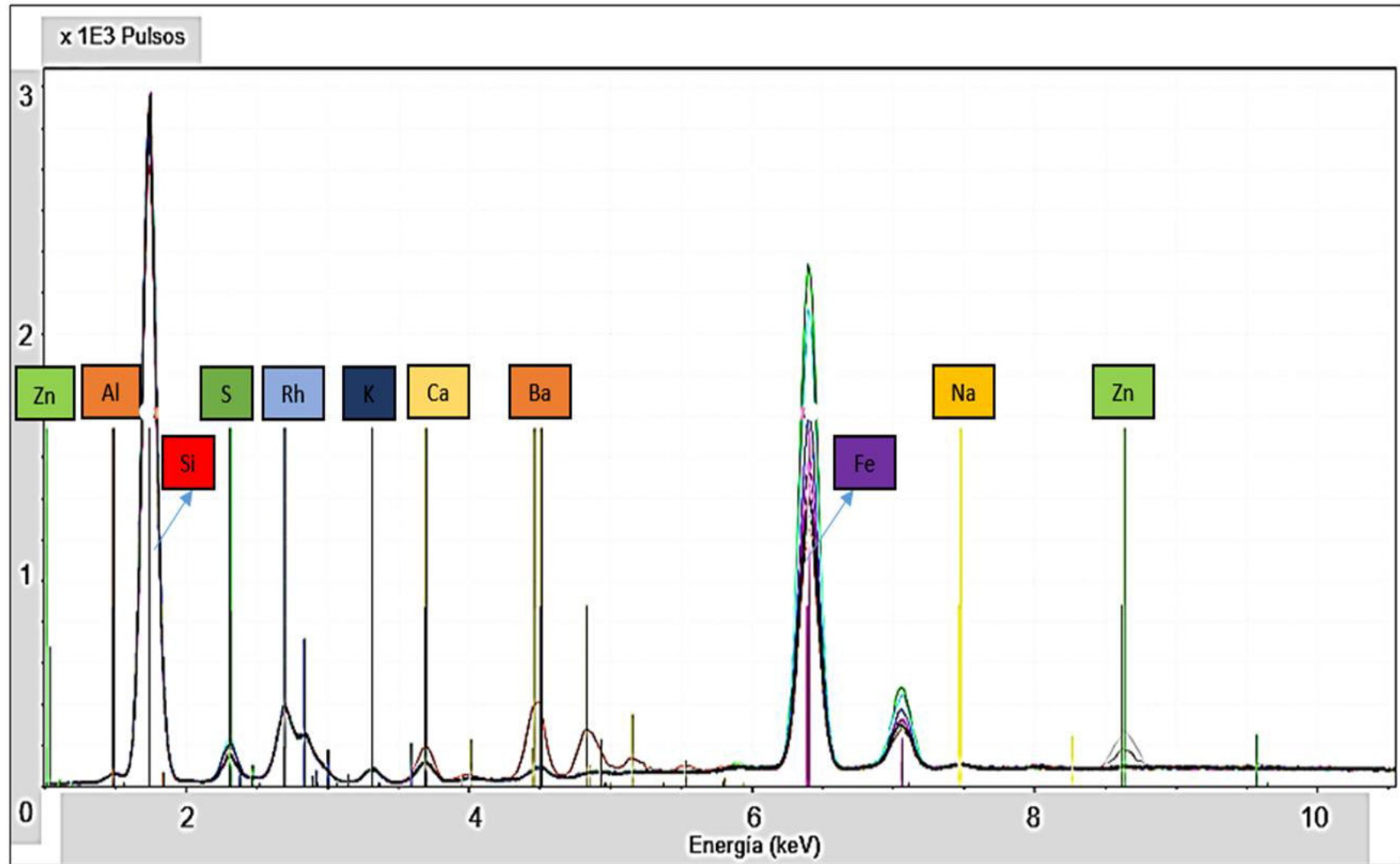


Figura 3.3. Espectro característico de la técnica XRF de la muestra Panzaleo (14-33-614).

Lo descrito en los dos incisos anteriores se muestra en la Figura 3.4. Las mediciones se hicieron combinando ambos procedimientos y, en cualquier caso, los elementos se “agregan” o se “eliminan” uno por uno de modo que la curva experimental cambia cada vez, con cada modificación. Este proceso de modificación se prolongó hasta conseguir la mejor coincidencia posible entre las curvas teórica y experimental. Al final de este procedimiento iterativo; es decir, cuando se alcanzó la coincidencia más satisfactoria entre tales curvas, el programa, a partir de esa información, fue capaz de generar una lista con el menor número de los elementos químicos que pueden recrear el espectro empírico.

Las líneas verticales en la Figura 3.4 representan las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ de los picos del espectro XRF obtenido, tal como se apuntó y que representan los elementos identificados por el programa. Este procedimiento se repitió para cada medición sobre cada pastilla analizada.

Ya que se tomaron dos mediciones (anverso y reverso de cada pastilla) entonces los elementos que no aparecieron simultáneamente en las listas generadas por el programa a partir de los espectros obtenidos no fueron tomados en cuenta.

En la Figura 3.4 se eligió una escala logarítmica para el eje de los pulsos o cuentas (eje vertical) y en ambos casos, el resultado experimental (línea azul) se ha obtenido luego de promediar los 3 espectros medidos independientemente uno de otro, como se ha detallado anteriormente.

La relación de correspondencia establecida entre una especie química y los picos en el espectro no se consideró unívoca, sino de 1 a 2. Es decir que la presencia de cada elemento en el espectro se verificó mediante la presencia de dos líneas: $K\alpha 1$ y $K\alpha 2$.

Si al añadir o eliminar un elemento determinado, la deconvolución bayesiana sufría un corrimiento o aparecimiento de un pico adicional, entonces tal cambio se juzgó como innecesario.

3.4. INSTRUMENTACIÓN LIBS

El equipo LIBS 2000+ (Ocean Optics Inc. Dunedin, FL) utilizado en el presente estudio se esquematiza en la Figura 3.5 y se encuentra conformado de la siguiente manera ^[25]:

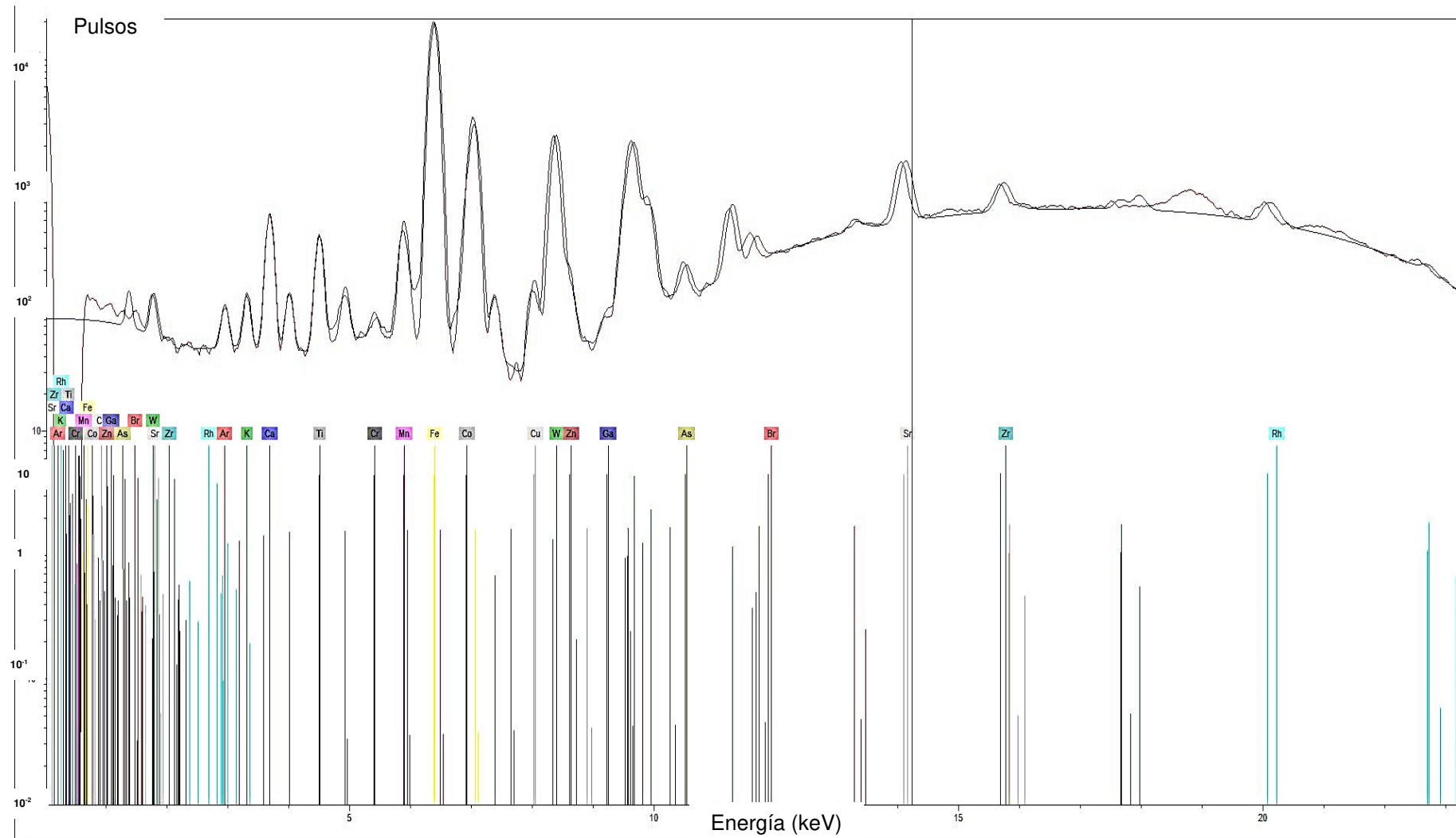


Figura 3.4. Espectro XRF de la muestra 14-33-44 (Chorrera) en la que se observa que la coincidencia entre el espectro empírico y el espectro experimental es buena.

- Láser pulsado de estado sólido ULTRA CFR 2000 Nd: YAG de 1064nm (estabilidad en condiciones de fábrica: $\pm 3\%$). Suministra pulsos de 10ns , con una energía máxima de 250mJ por pulso y con una tasa de repetición que va de $1 - 20\text{Hz}$.
- Siete espectrómetros HR200 Czerny – Turner, cada uno con una matriz lineal CCD de 2048 pixeles, activado para adquisición y lectura de datos en simultáneo, en el rango espectral: $200 - 980\text{nm}$ y resolución de 0.1nm para la región UV y 0.3nm para la región IR.
- Fuente de alimentación ICE (Integrated Cooler and Electronics) y módulo de muestras.

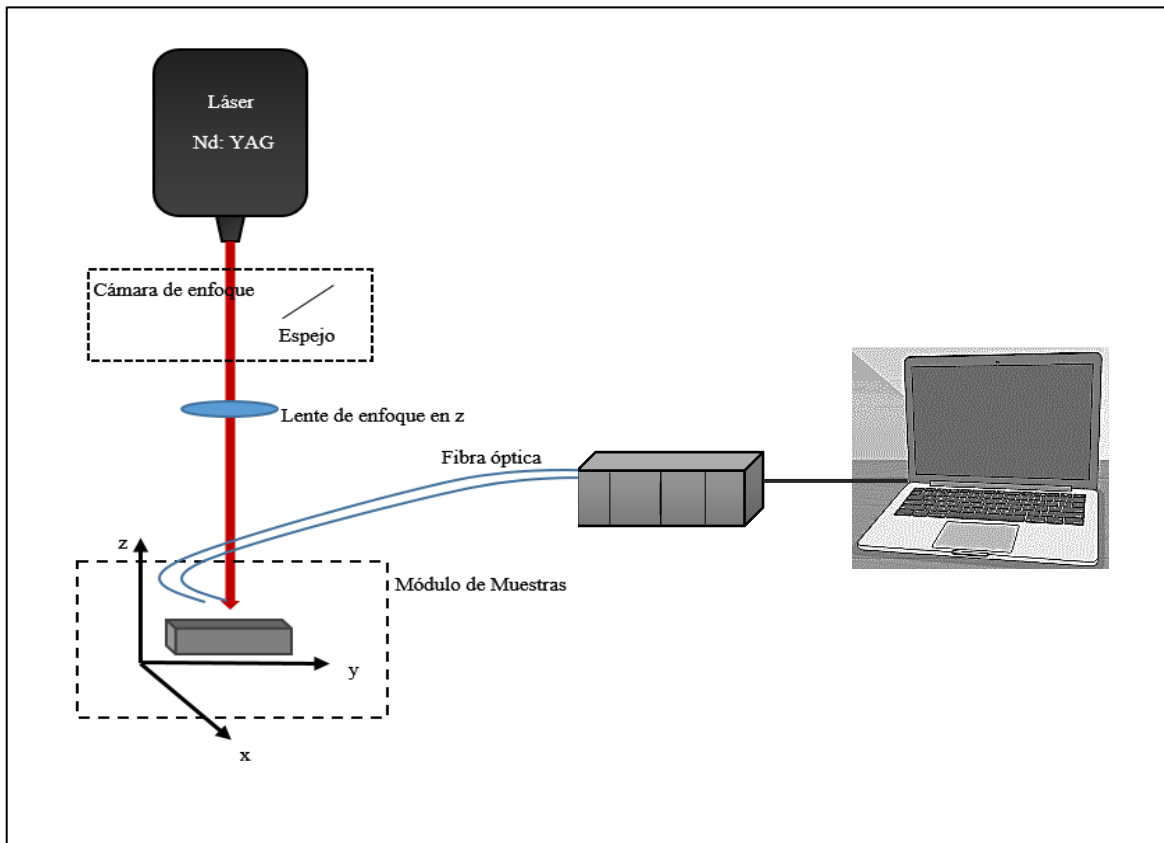


Figura 3.5. Esquema detallado del equipo LIBS 2000+ utilizado en este trabajo.

3.5. ADQUISICIÓN DE ESPECTROS LIBS

Se utilizaron las mismas pastillas prensadas del estudio de XRF y cuyos aspectos de preparación se detallaron en secciones anteriores de este trabajo. Las pastillas fueron ubicadas individualmente, una a una, dentro del módulo de muestras usando

pinzas y guantes de nitrilo para evitar su contaminación. Se ajustaron los parámetros del láser: cuentas, promedio y retraso de Q – switch ($-2.5\mu s$).^[3] Se recolectaron 3 espectros por cada cara de la pastilla tomados sobre diferentes puntos y se promediaron los espectros. Se utilizó energía del láser de 4 unidades en una escala de 0 (mínimo valor de energía) a 10 (máximo valor de energía). Además, cada espectro es el resultado de promediar 5 disparos en cada caso (con un retraso entre cada disparo de $20ms$).

Para la identificación elemental se utilizaron dos programas con el propósito de validación; el primero, OOILIBS, que es el software integrado al uso regular del sistema LIBS. El segundo, LIBS Analyzer, software desarrollado en México, en el CICATA.^[26]

Dinámica de Identificación de líneas

La identificación de picos o líneas espectrales, usando el software OOILIBS, se efectuó buscando aquellos dentro de una ventana de ancho arbitrario aproximado de ± 4 pixeles (1 pixel aproximadamente 0.1 nm) y con una altura mínima de la señal de 40 cuentas. El espectro de una muestra cerámica específica, con una corrección de línea base, luce como se muestra en la Figura 3.6.

Criterios de identificación de los elementos en las muestras

Para discriminar entre varias asignaciones de elementos a una misma línea, como sucede con frecuencia en OOILIBS, se aplicaron diversos criterios para la asignación unívoca: el estado de ionización de los elementos, el número de picos del elemento, el conocimiento previo de las muestras y la abundancia elemental en la corteza terrestre.^[3]

Las intensidades y concentraciones relativas (picos de los elementos), así como las probabilidades relativas como función de una longitud de onda particular fueron consultadas en la base de datos del National Institute of Standards and Technology (NIST, por sus siglas en inglés^[27]).

Luego de esto se asignaron las líneas identificadas a los elementos correspondientes sin utilizar información de muestras certificadas.

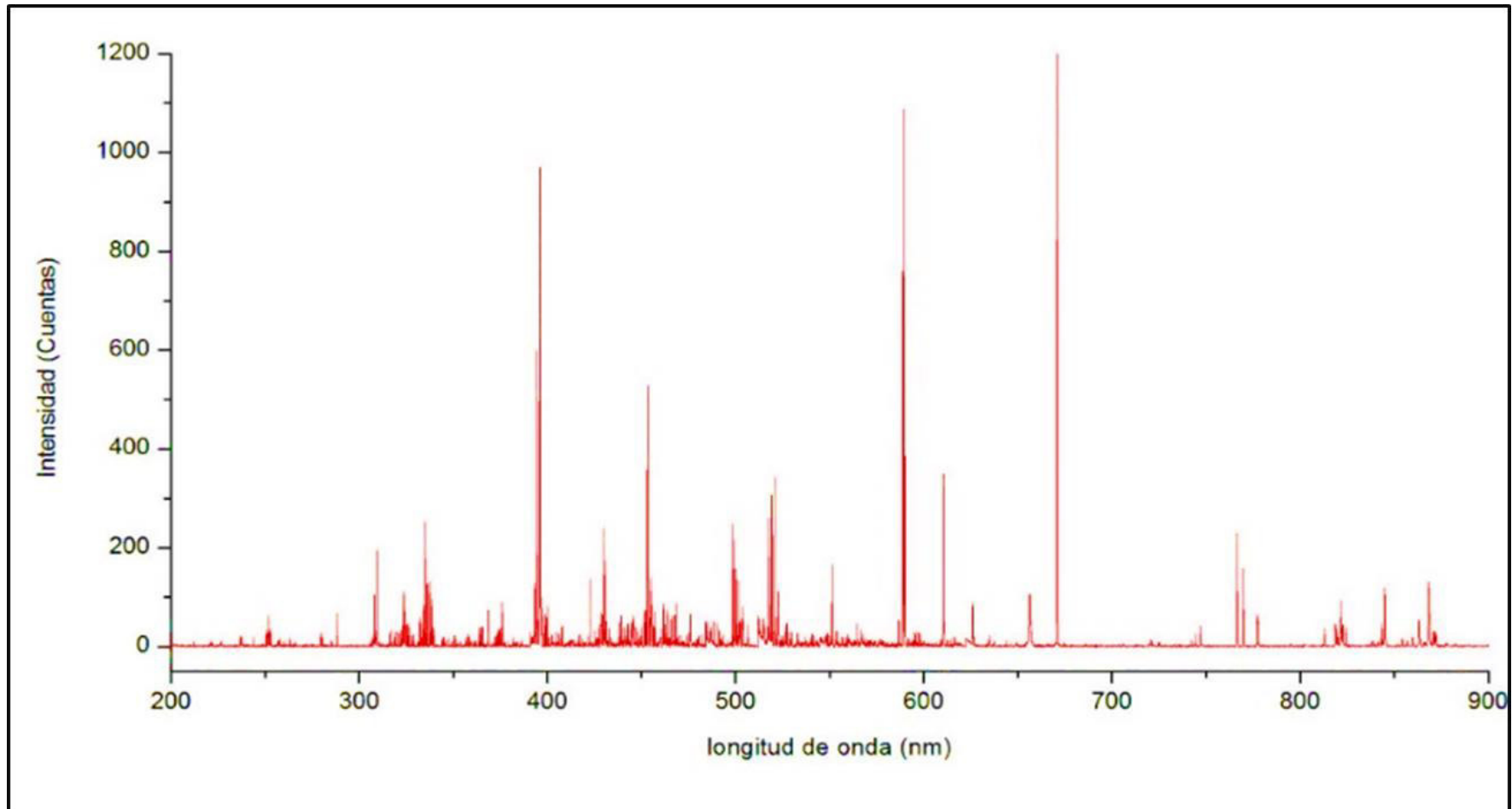


Figura 3.6. Espectro LIBS de la muestra Panzaleo (14-33-614), obtenido con el programa OOILIBS.⁶

⁶ Gráfico obtenido a partir de los datos de OOLIBS y exportado a Origin Pro 8 SR0 ®.

Todos los datos de los espectros LIBS obtenidos fueron migrados a la plataforma de Origin Pro-8 SR0 ® para facilitar su manipulación y, posteriormente fueron sometidos a un proceso de “corrección de la línea base” con la ayuda del software MATLAB R2012 ®. Finalmente, los datos manipulados del modo descrito fueron migrados hacia el software LIBS Analyzer, con el fin de realizar una validación elemental de OOILIBS. El nuevo programa permitió la identificación y asignación de elementos químicos a una línea espectral usando las bibliotecas integradas en el propio software. En la Figura 3.7 se observa un espectro generado con LIBS ANALYZER sujeto a la corrección de la línea base, que muestra la identificación elemental realizada del modo descrito anteriormente.

En la Figura 3.7 se puede apreciar cómo se asignó unívocamente a cada línea una longitud de onda determinada. El reconocimiento de las longitudes de onda se verificó en la base de datos del NIST sin ayuda de ningún software intermediario, pero respetando los criterios de identificación. Este procedimiento se realizó línea por línea sobre cada espectro tomado de cada muestra, incluidas las muestras de referencia. Se determinó sobre los dos espectros adquiridos (lado anverso y reverso de la pastilla) de cada muestra la presencia simultánea o no de un elemento en particular.

3.6. CURVAS DE CALIBRACIÓN

Para el presente estudio se construyeron curvas de calibración con el fin de explorar la respuesta instrumental a las muestras analizadas y para predecir las concentraciones de los elementos en dichas muestras. Se utilizó para el efecto la información contenida en las muestras de referencia y recolectada con ambas técnicas: intensidades de la señal LIBS (tomando en cuenta los puntos más altos de los picos) y las concentraciones de los elementos contenidos en las muestras de referencia, ^[28-30] que se encuentran bajo la norma de la muestra estándar certificada SRM 98b. Los valores se reportan en la Tabla 3.2 y en la Tabla 3.3, respectivamente.

Los resultados de la tabla 3.2 muestran la alta similitud composicional de las muestras cerámicas analizadas.

En el proceso de calibración, los datos que aparecen en las Tablas 3.2 y 3.3 se procesaron con la ayuda de Origin Pro-8 SR0 ®.

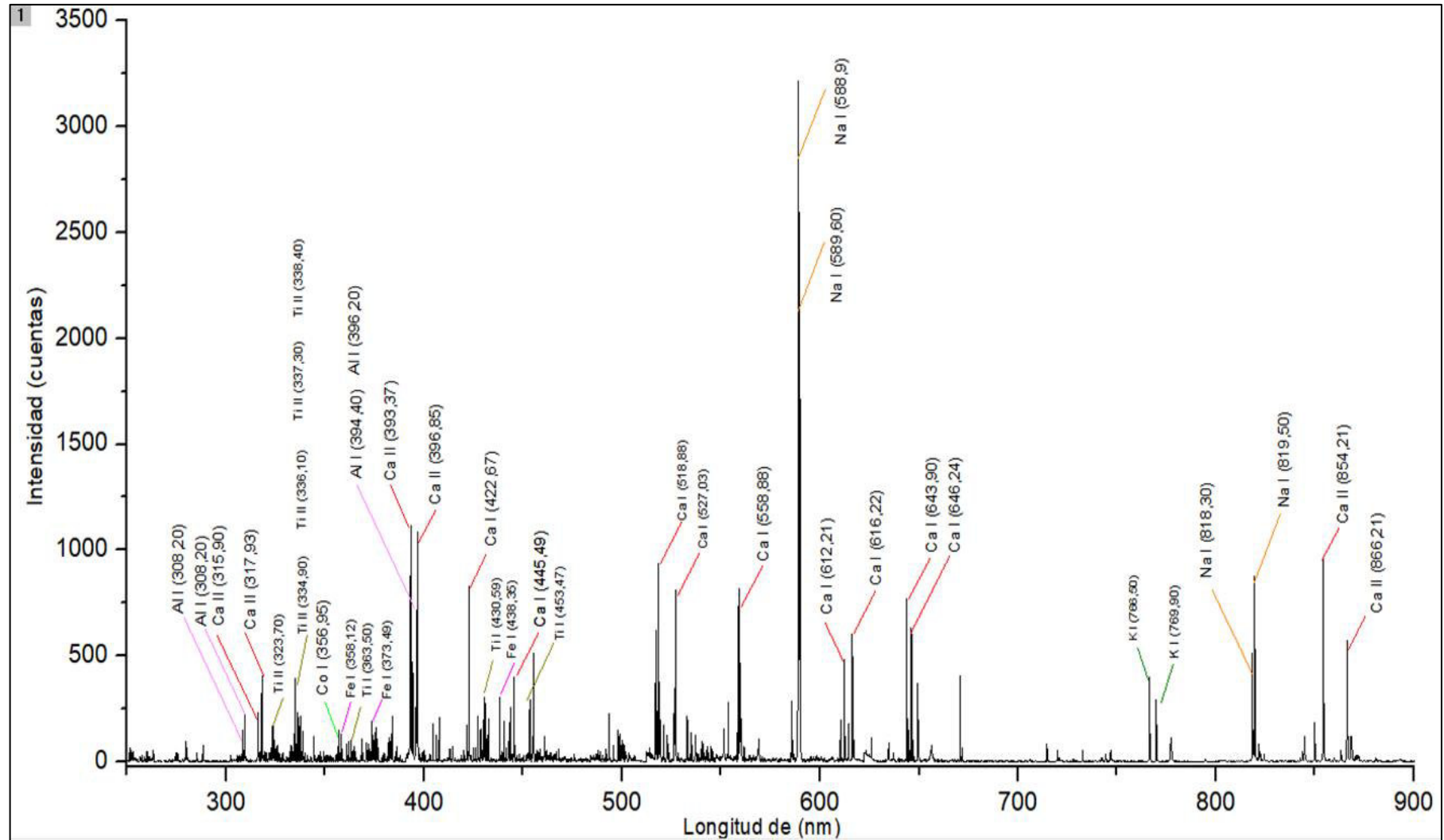


Figura 3.7. Espectro de la muestra Engoroy (14-31-18) procesado y analizado con el programa LIBS Analyzer.

Tabla 3.2. Intensidades de las líneas espectrales LIBS de los elementos mayores

Elemento	Longitud de onda (nm)	Intensidad LIBS			
		Muestra 1: 14-33	Muestra 2: 14-54	Muestra 3: 14-61	Muestra 4: 14-62
K	766.44	201.792	194.913	192.157	193.153
Ca	643.911	11.695	11.352	11.192	11.252
Ti	335.6	252.801	246.626	243.779	244.779
Fe	438.38	48.838	47.409	46.783	46.89
Al	396.025	968.466	940.539	927.344	932.212
Na	589.05	1087.999	1056.16	1041.236	1046.782

Tabla 3.3. Concentraciones reportadas por el INPC de los elementos mayores en las 4 muestras de referencia

Elemento	Content W%				SRM 98b
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	
K	0.260	0.253	0.249	0.250	0.28 +/-0.07
Ca	1.654	1.606	1.583	1.592	1.7590 +/-0.0035
Ti	1.202	1.164	1.137	1.144	1.189 +/-0.012
Fe	85.199	82.706	81.538	81.972	85.18 +/-0.01
Al	0.076	0.073	0.072	0.073	0.070 +/-0.20
Na	5.945	5.771	5.689	5.719	5.7496 +/- 0.0066

Así, para las muestras de referencia, los 3 disparos realizados sobre distintos puntos del anverso de una pastilla en particular generaron 3 espectros LIBS a partir de los que se promediaron los valores de las intensidades para cada línea espectral. Luego se repitió este proceso para el reverso de la misma pastilla. Finalmente, con ambos valores promedios de intensidades (cuentas) se hizo, una vez más, un promedio por cada pico para que represente el “valor característico” de la intensidad de la pastilla en consideración. Este último valor de la intensidad fue considerado en la Tabla 3.2 para cada uno de los elementos como la señal para construir la curva de calibración correspondiente. ^[30]

3.7. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (ACP)

Los modelos matemáticos convencionales univariados descartan gran cantidad de información contenida en los espectros LIBS debido a la complejidad de estos. ^[31] Por esta razón las inferencias cualitativas basadas en los datos de esos espectros se complican. Se compensa tal complejidad por causa de efectos de matriz química, fluctuaciones entre disparo y disparo del láser o variaciones del plasma inducido con diversos métodos de aproximación y normalización para el tratamiento de intensidades o áreas de los picos de los espectros LIBS. ^[31-33] Como resultado de la gran cantidad de variables que se miden sobre las muestras, el análisis

estadístico multivariado se torna indispensable para la interpretación de los resultados. Su aplicación permite clasificar los objetos relacionados entre sí en función de sus características espectrales. Para tal fin se usó el análisis de componentes principales (ACP). ^{[1], [31]} En el presente trabajo, se dispone de información analítica acerca de la composición elemental del conjunto de cerámicas arqueológicas; por ello surge la necesidad de comparar y agrupar los elementos de ese conjunto de acuerdo con las especies químicas que constituyen las muestras y extraer interpretaciones del agrupamiento. En concreto, se representaron a los especímenes de las cerámicas arqueológicas de interés como los n elementos muestrales, mientras que los datos de las intensidades asumieron el papel estadístico de las p variables aleatorias. ^[32, 34-35] Los datos analíticos fueron organizados en una matriz de dimensiones: 11 filas (muestras) por 26 columnas (variables), en las que constan las variables observadas; es decir, las intensidades de las líneas espectrales de cada especie química asignada a una muestra particular y etiquetadas como I1, I2, I3, ..., I26 como se muestra en el Anexo 2. ^[31] Para justificar matemáticamente el ACP se utilizó la prueba de esfericidad de Bartlett (con la ayuda del complemento XLSTAT de Microsoft Excel 2010®), se descartó la homocedasticidad de los datos y se verificó la normalidad multivariante de los mismos. ^[31-32] Al ejecutar el ACP, en virtud de la interpretación simplificada de sus variables (intensidades LIBS), se observó el comportamiento grupal de las muestras y se establecieron diferencias y similitudes entre grupos de muestras determinados; así como también se realizaron la gráfica de puntuaciones factoriales y la gráfica de correlaciones. Estas dos últimas permitieron: interpretar las asociaciones entre las muestras y las variables nuevas y presentar las relaciones entre variables nuevas y antiguas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las pastillas que se presentan en la Figura 3.2 fueron utilizadas en el presente trabajo, tanto para la secuencia analítica XRF como para el análisis LIBS. En esta última, se observó que el uso de la muestra en estado heterogéneo dificultó las mediciones con los disparos láser puesto que, con cada secuencia, la cámara del láser se saturó con el polvo generado. En este sentido la utilización de las “press pellets” resultaron ser la mejor opción para las mediciones.

4.1. TÉCNICA XRF

Las líneas identificadas con esta técnica se detallan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Elementos identificados con la técnica XRF

Elementos identificados con XRF														
Al	Ca	K	Fe	Ti	Cr	Co	Sr	Zr	Mn	Zn	As	Ni	Cu	Rb

En particular, trabajos anteriores y manuales de operación del software utilizado en el presente estudio, indican que existe la probabilidad de la presencia de picos escape o picos suma, picos de Compton, así como también se advierte la presencia perenne en todos los espectros del rodio (Rh) y el paladio (Pd). Estos últimos son causados por el objetivo en el tubo de rayos - X del analizador TRACER III – SD y el material del colimador del mismo instrumento, respectivamente. ^[10] Por estas razones ambos elementos fueron descartados en la identificación elemental; así como también se descartó el pico presente en repetidas ocasiones entre 18.5 – 19.5 keV, aproximadamente, puesto que se trata de un pico Compton y no de un pico de fluorescencia.

Aunque, el equipo de XRF utilizado en la presente investigación no es capaz de identificar de modo fiable elementos como el calcio o el aluminio, debido a que poseen números atómicos relativamente bajos. ^[10] Sin embargo, como se aprecia en la Tabla 4.1, estos elementos sí fueron identificados y tomados en consideración. Esto último debido a que la arcilla (materia prima de las cerámicas) procede de los feldspatos, cuya composición elemental incluye precisamente dichos elementos, entre otros.

4.2. TÉCNICA LIBS

Dados los criterios de identificación, descritos anteriormente de manera general, y diversos otros detalles propios de cada espectro o conjunto de ellos, la identificación de especies químicas con líneas espectrales se realizó en la base de datos del NIST, sin recurrir a muestras certificadas y el resultado de este procedimiento realizado con ayuda de OOILIBS, se reporta en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Elementos identificados con LIBS a través del programa OOILIBS.

Elemento identificado	# de líneas espectrales	Longitud de onda (nm)					
Al	1	396.150					
Be	1	527.080					
Bk	1	527.200					
Ca	6	412.110	422.670	558.880	616.210	643.900	646.240
Ca I	4	393.370	396.850	854.210	866.210		
Cs	1	455.530					
Dy	2	412.110	561.110				
Sc	1	393.340					
Sn II	1	558.880					
Eu II	1	393.050					
K	2	766.490	769.890				
Yb	1	766.950					
Li	1	670.790					
Mg	1	518.030					
Ne	1	616.360					
Na	4	588.890	589.600	819.500			
Pr	1	395.940					
Th II	1	318.020					
U II	2	393.200	422.770				
Zr	1	422.770					

En la Tabla 4.2 se resaltan en color rojo, las líneas espectrales que se descartaron. Por ejemplo, para una muestra en particular, en la línea 412.110nm se presentaron superpuestos dos elementos, asignados por el programa OOILIBS, a saber: Disprosidio doblemente ionizado (Dy II) y Calcio (Ca). En este caso particular se tomaron los elementos asignados a los picos de los espectros LIBS para verificarlos o descartarlos del siguiente modo:

- La abundancia del Ca en la corteza terrestre es aproximadamente del 5%; mientras que, en el caso del Dy, el valor correspondiente se acerca a 0.00062%. Esto sugiere que el primer elemento tiene más probabilidades de estar presente en una cerámica que el segundo.

- El Dy aparece doblemente ionizado y el Ca en estado neutro, lo que indica que en el plasma LIBS es más probable que se encuentre el primero.
- Al consultar la base de datos del NIST, para las líneas espectroscópicas más intensas del Ca, se encuentra que ninguna línea coincide con la longitud de onda 412.11nm para este elemento en estado neutro; mientras que en el caso del Disproso existe una línea no persistente y de muy baja intensidad relativa, en la longitud de onda 412.94nm para el Dy mono ionizado.
- El Ca es un elemento que se ha encontrado en varias cerámicas arqueológicas en estudios anteriores a diferencia del Dy.

Los cuatro hechos enumerados anteriormente “inclinaron la balanza” hacia el calcio de modo que la decisión es descartar la asignación del disproso a dicha línea espectral.

Al igual que en el caso anterior, se observó que en la línea 393.37nm se superponen dos elementos identificados a saber: Calcio mono ionizado (Ca I) y Escandio neutro (Sc). Se procede idénticamente al ejemplo anterior:

- En este caso la abundancia relativa sobre la corteza terrestre de ambos elementos también es significativamente diferente, hecho que sugiere que el Ca tiene una probabilidad favorable de presentarse en una cerámica arqueológica.
- El Ca aparece mono ionizado y el Sc en estado neutro, lo que indica que en el plasma LIBS es más probable que se encuentre el primero.
- Al consultar la base de datos del NIST, para las líneas espectroscópicas más intensas del Ca, se encuentra que existe una línea que coincide precisamente con la longitud de onda 393.37nm para este elemento mono ionizado; mientras que en el caso del Sc en estado neutro existe una línea poco intensa en la longitud de onda 393.34nm. Aunque las intensidades relativas (mostradas en el NIST) coinciden con líneas persistentes en ambos casos, la intensidad de pico relativa es de 1000 unidades arbitrarias para el caso del Ca; mientras que para el caso del Sc la intensidad correspondiente es de 200 unidades arbitrarias.
- El Ca es un elemento que se ha encontrado en varias cerámicas arqueológicas en estudios anteriores a diferencia del Sc y su eventual detección con LIBS es poco probable.

Los cuatro hechos enumerados indicaron que la asignación más adecuada de la línea espectral identificada en la longitud de onda 393.37nm corresponde a la especie calcio.

Por otro lado, elementos como el neón o como el uranio no son especies que se espera encontrar con la técnica LIBS, por tratarse de gases nobles o radiactivos, respectivamente. Por estas razones también son descartados en la Tabla 4.2.

Llevado a cabo el procedimiento anterior para cada línea espectral, la información consignada en la Tabla 4.2, sugirió que los elementos presentes en la composición química de las cerámicas arqueológicas analizadas son: aluminio (Al), calcio (Ca), potasio (K), litio (Li), magnesio (Mg), sodio (Na) y zirconio (Zr).

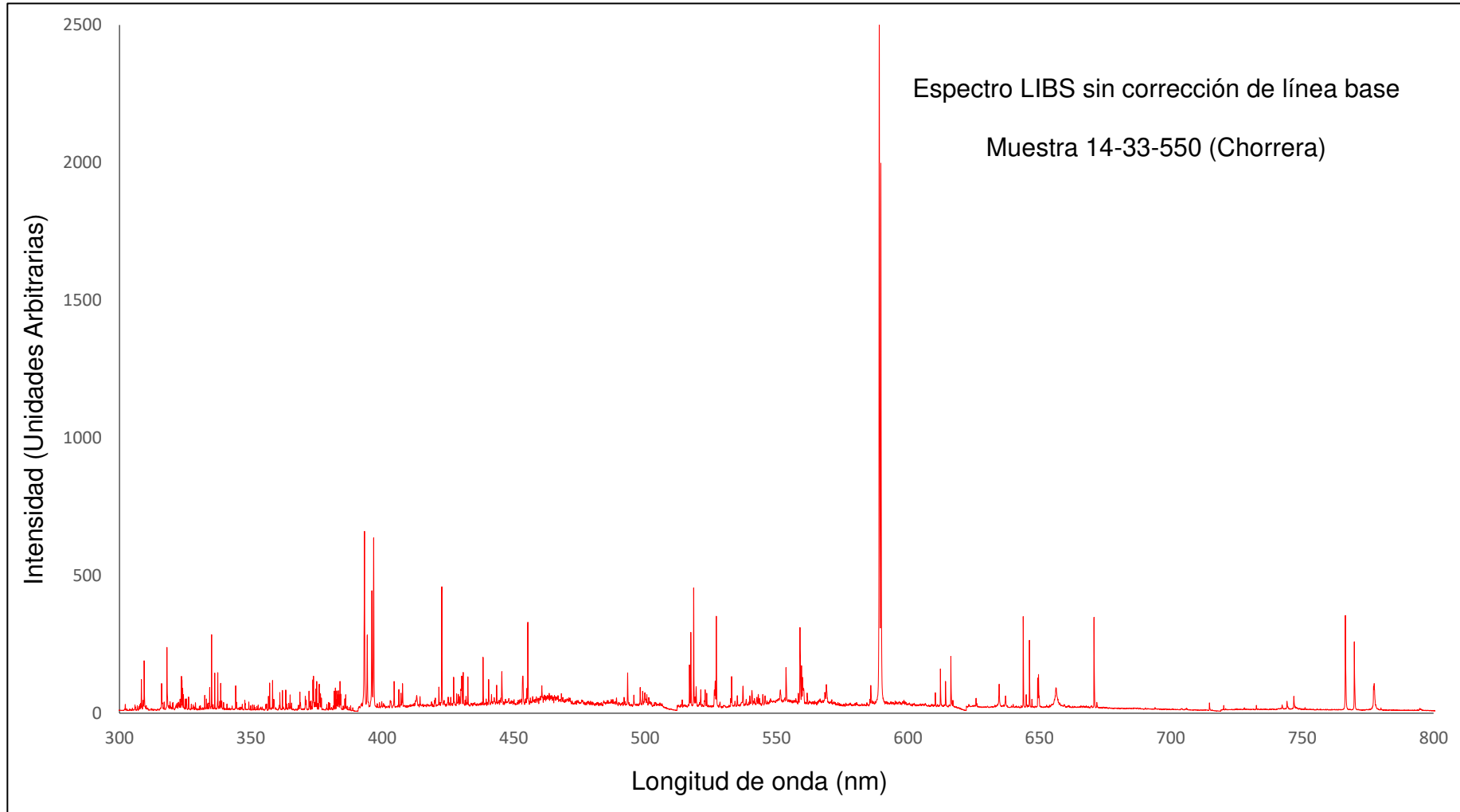
Por otro lado, en cuanto a esta técnica, el ruido en los espectros se manifiesta como una señal de baja intensidad o “línea base” y tiende a introducir errores en la medición de las intensidades espectrales, en especial cuando hay picos de baja intensidad. [4]. [23]

Un ejemplo de los resultados obtenidos al hacer la corrección se muestra en la Figura 4.1. Con la ayuda de Origin Pro-8 SR0 ® y MATLAB ®, se realizó la corrección de la línea base para la totalidad de los espectros del lote de cerámicas arqueológicas. Se puede ver en la Figura 4.1 que, para esa muestra en particular, en el rango visible, existe un cambio en la línea base. El proceso de corrección suprimió la señal no deseada de modo que los valores de las intensidades registradas para los diversos picos no se vean afectadas. Para el rango espectral mostrado, el error calculado para una línea particular fue cercano a 54%, en el que la intensidad fue de 570 cuentas sin corrección y 370 cuentas con la corrección de la línea base.

Tal como fue descrito en la etapa metodológica, los datos espectrales obtenidos y procesados fueron migrados al software LIBS Analyzer, con el fin de realizar una validación del proceso realizado con OOILIBS. En esta ocasión, con ayuda de ese software se asignó a cada línea una longitud de onda específica. El trabajo consistió en determinar para cada muestra, la presencia simultánea de un elemento en particular con base en los espectros recolectados para la misma.

En la Tabla 4.3 se muestra un ejemplo de la labor realizada para el elemento Ca

Figura 4.1. a) Espectro LIBS sin corrección de la línea base. b) Espectro anterior procesado en Origin Pro-8 SR0 ® y corregida la línea base.



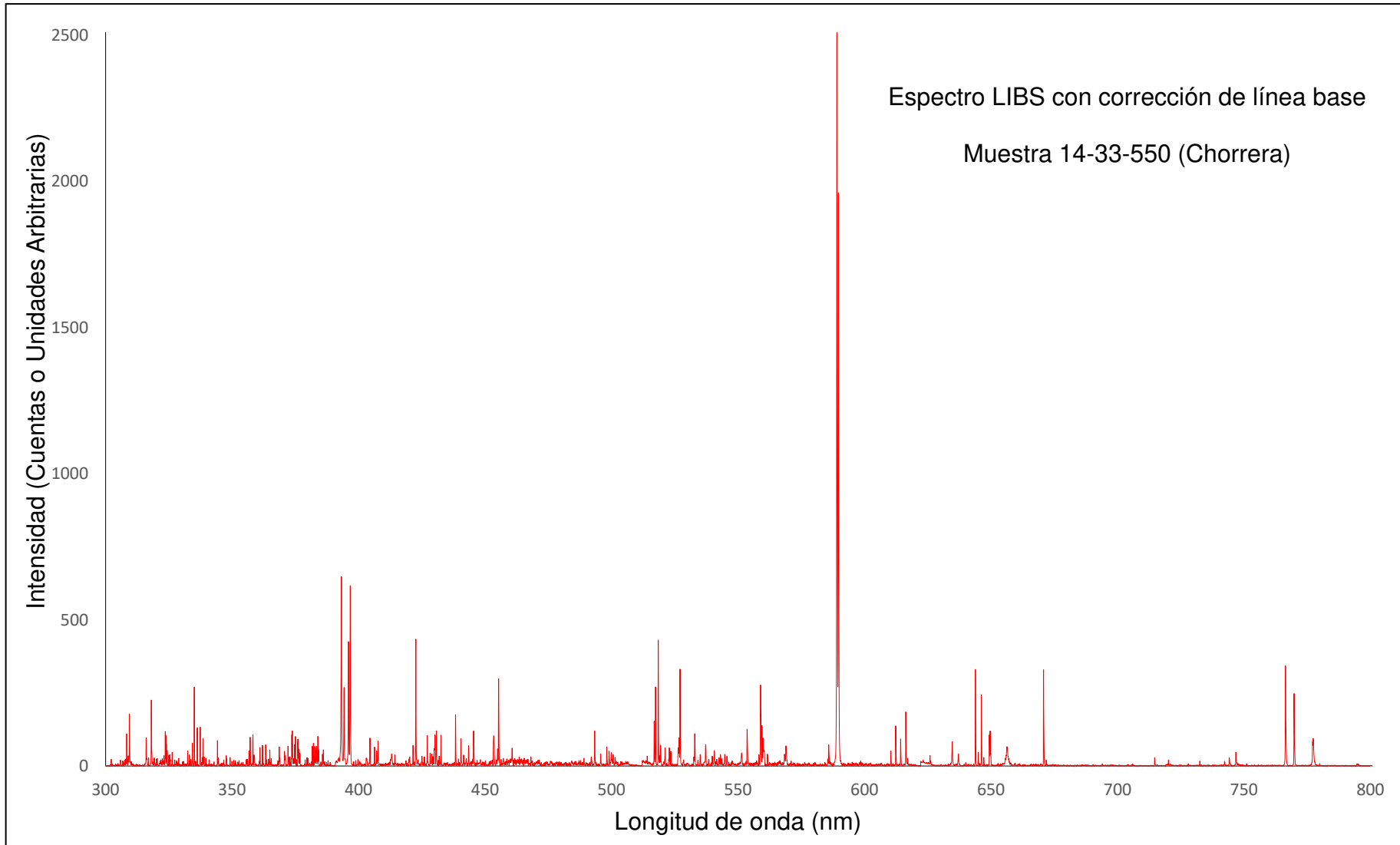


Tabla 4.3. Verificación de la presencia de una línea espectral para el elemento Calcio, en cada muestra. Se presentan los porcentajes correspondientes a la etiqueta “1”.

Espectros	Longitudes de onda (nm) identificadas para las líneas de Ca									
	422.67	445.49	518.88	527.03	558.88	585.85	612.22	616.21	643.9	646.24
referencia (1)	1	1	1	1	0	1	0	0	0	0
referencia (2)	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0
14-33-44(1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14-33-44(2)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-33-550(1)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-33-550(2)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-33-614(1)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-33-614(2)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-54-09 (1)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-54-09(2)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-61-04 (1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14-61-04 (2)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14-61-11(1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14-61-11(2)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14-61-15(1)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-61-15(2)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-61-18 (1)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-61-18 (2)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-61-21(1)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-61-21(2)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14-61-25(1)	1	0	1	1	1	0	1	1	1	1
14-61-25(2)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
14-62-02(1)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
14-62-02(2)	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1
Conteo	24.00	23.00	23.00	24.00	22.00	8.00	22.00	22.00	22.00	22.00
Porcentaje	100.00	95.83	95.83	100.00	91.67	33.33	91.67	91.67	91.67	91.67

En el ejemplo de la Tabla 4.3, se anotó un 1 cuando la presencia se corroboró en el espectro y un 0 en caso contrario. Nótese que se presentan 2 líneas del Ca en todos los espectros analizados. Dado que el procedimiento indicado se realizó para todas las muestras (anverso y reverso de cada muestra) y para todas las líneas espectrales, entonces fueron analizadas cerca de 1000 líneas. En la Tabla 4.4 se reportan los resultados de este proceso.

Tabla 4.4. Elementos identificados con LIBS y con ayuda del programa LIBS Analyzer.

Elemento identificado	# de líneas espectrales	Longitud de onda (nm)								
		308.2	309.3	396.3	527.03	558.88	612.22	616.21	643.9	646.24
Al	3									
Ca	9	422.67	445.49	518.88	527.03	558.88	612.22	616.21	643.9	646.24
Ca I	5	317.93	393.37	396.85	854.21	866.21				
Co	1	356.94								
Fe	3	358.12	373.49	438.35						
K	2	766.49	769.89							
Na	4	588.89	589.6	818.3	819.5					
Ti	3	430.59	453.47	498.21						
Ti I	5	323.45	334.9	336.1	337.3	338.4				

Las dos primeras filas, de la Tabla 4.6, muestran los resultados de cada técnica analítica, mientras que la tercera muestra los elementos que fueron identificados con ambas técnicas, a un tiempo. Dado que el Na muestra intensidades relativas significativas en todos los espectros LIBS, se incluye entre los resultados. La lista definitiva, es la siguiente: aluminio (Al), sodio (Na), potasio (K), calcio (Ca), hierro (Fe), titanio (Ti). Se descartó el cobalto y el circonio, puesto que ambos elementos fueron reportados como elementos traza en las muestras de referencia. [4]

4.4. PATRONES ESPECTRALES REPETIDOS EN ESPECTROS LIBS DE LAS CERÁMICAS ESTUDIADAS

A lo largo del estudio de los espectros LIBS, se observaron dos diferentes conjuntos de picos que se repitieron en el lote de las 11 muestras problema. En el primero, se registraron picos que fueron asignados a un solo elemento, mientras que, en el segundo, los picos se relacionaron con diferentes elementos. Esto constituye un resultado cualitativo de interés en la investigación. En el primer tipo está el caso del patrón de las líneas correspondientes al calcio. Este patrón aparece en todos los espectros LIBS; además, se trata de un elemento que se encontró en diversos estudios anteriores como componente de cerámicas arqueológicas. [3-4], [15], [19]

En la Figura 4.2, se muestra el patrón del calcio descrito para la muestra 14-61-25.

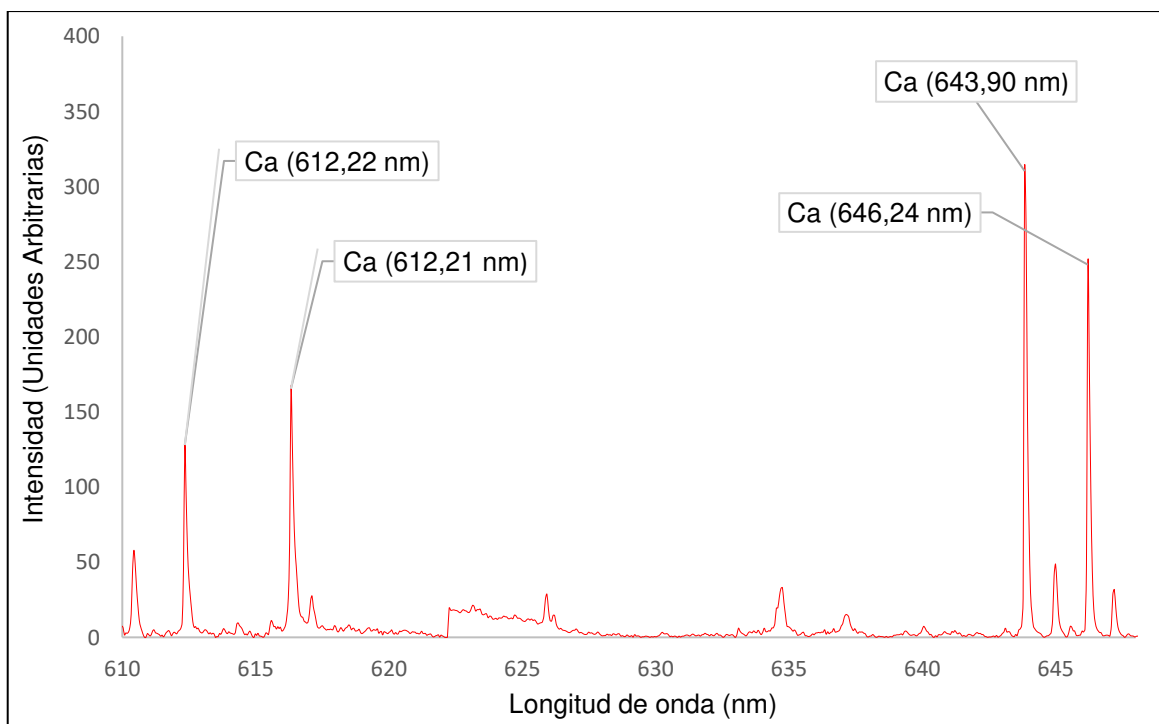


Figura 4.2. Espectro para la muestra de Engoroy 14-61-25 (610nm – 650nm), con 4 picos asignados a al elemento Ca

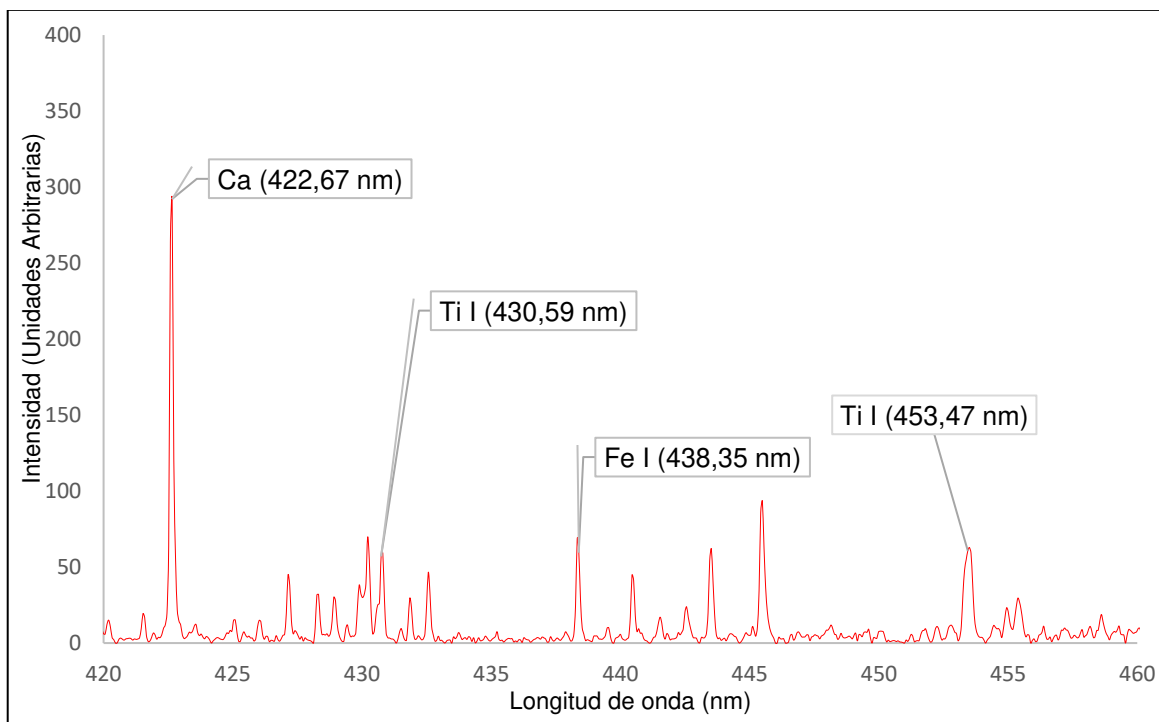


Figura 4.3. Espectro para la muestra Engoroy 14-61-25 (420nm – 460nm) con 4 picos asignados a tres elementos distintos: Ca, Ti y Fe.

Este patrón gráfico se puede presentar como argumento que valida cualitativamente la presencia de un elemento particular en las muestras analizadas. Seguidamente, un ejemplo del segundo tipo se recoge en la Figura 4.3.

El titanio y el hierro fueron identificados anteriormente, ^{[15], [19]} lo que indica que el patrón en la Figura 4.3 es un argumento cualitativo válido adicional para discriminar la presencia o no de los mismos en las muestras analizadas. Estos no fueron los únicos patrones encontrados a lo largo de este trabajo; por ello se puede considerar un patrón gráfico como una forma de conferir “huellas digitales” a una amplia gama de muestras de cerámicas arqueológicas que hayan sido reducidas a pastillas, tal como se hizo en esta investigación.

En otras palabras, referido a los anteriores patrones mostrados, se tomaron dichas huellas digitales como un criterio de identificación adicional que validó cualitativamente la presencia de un elemento o grupo de elementos en una muestra cerámica, en particular. Todas las ilaciones discutidas hasta aquí constituyen el soporte de la potencia analítica de LIBS.

4.5. CURVAS DE CALIBRACIÓN

En la Figura 4.4 se presenta una de las líneas LIBS del titanio con las que se construyeron las curvas de calibración.

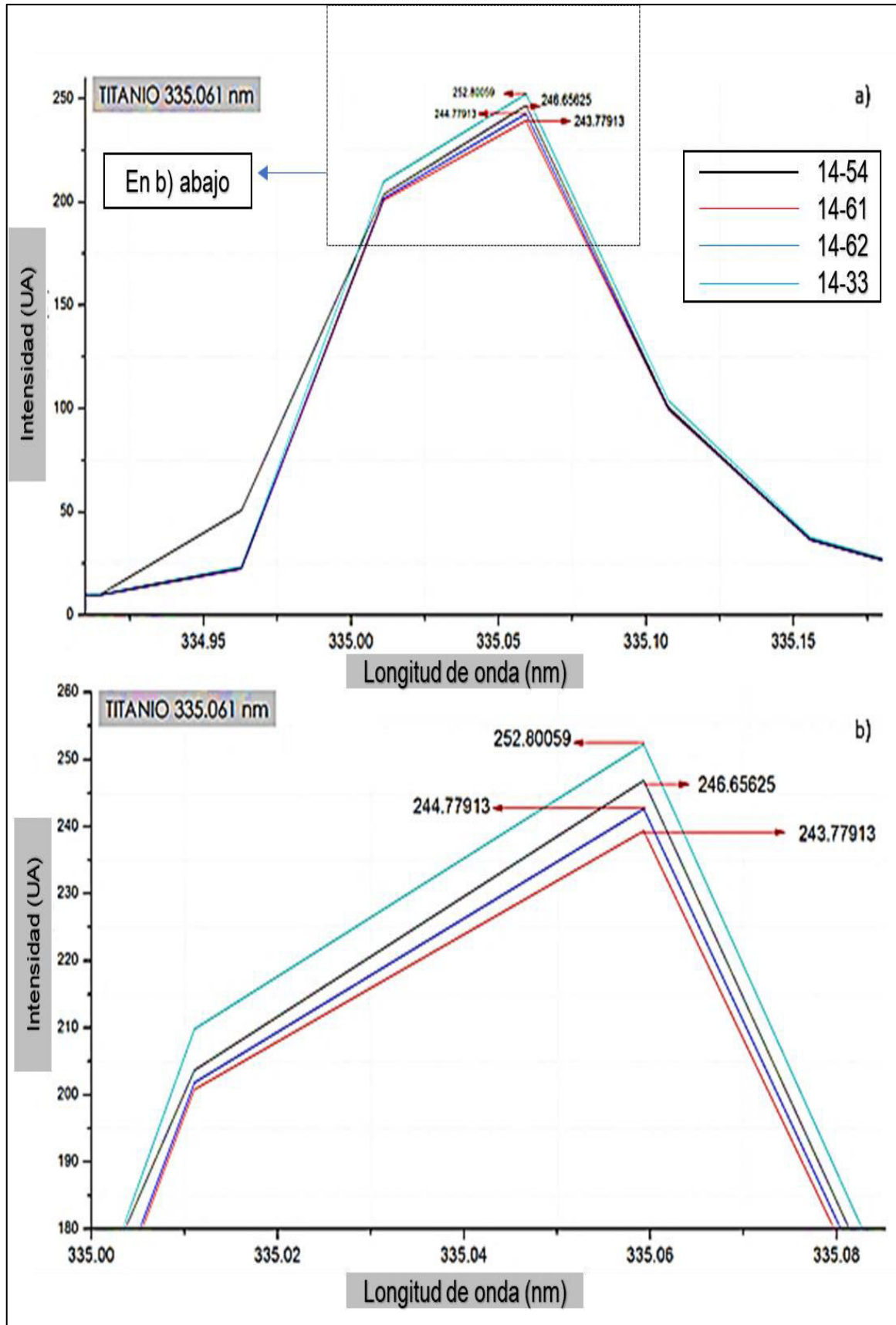


Figura 4.4. Línea espectral de Ti en 335.061nm. a) La intensidad aumenta en función de la concentración. b) Aumento de figura en el inciso a)

En la Figura 4.4 se representó la línea espectral en 335.061 nm que generó la mejor curva de calibración, para cada muestra de referencia; en la Figura 4.5 aparece la curva de calibración construida en base a la línea espectral representada anteriormente. Se puede observar que el ajuste lineal de esa curva de calibración se confirmó por el coeficiente de determinación, que en este caso es de 0.9882.

Adicionalmente, las barras de error corresponden a un coeficiente de variación de 1.637%; lo cual indicó que la incertidumbre es pequeña para cada valor medido de las intensidades LIBS con respecto al tamaño de la media muestral.

En particular, para el titanio se muestra un ejemplo del cálculo de la pendiente de la recta de calibración (β_1) y la ordenada al origen (β_0), a través del método de los mínimos cuadrados:

Se obtuvo el sistema de ecuaciones:

$$\begin{cases} \beta_0 n + \beta_1 \sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i \\ \beta_0 \sum_{i=1}^n x_i + \beta_1 \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{cases}$$

En donde n representa el número de muestras de referencia, que para este caso es 4. De esta forma el sistema queda como:

$$\begin{cases} \beta_0(4) + \beta_1(4.647) = 988.0151 \\ \beta_0(4.647) + \beta_1(5.401205) = 1148.17838 \end{cases}$$

El resultado para la pendiente y la ordenada al origen fue respectivamente:

$$\beta_1 = 137.826$$

$$\beta_0 = 86.881$$

En la Tabla 4.7 se sintetizan todos los resultados así obtenidos para las especies químicas en cuestión: desde la pendiente hasta el coeficiente de determinación, incluidos los errores típicos de la pendiente (m) y de la ordenada al origen (b) del ajuste lineal. Dada la información detallada en la Tabla 4.7 se observa que el menor valor conseguido para el coeficiente de determinación es 0.843, que le corresponde al hierro; mientras que el mayor valor es cercano a la unidad y le corresponde al calcio.

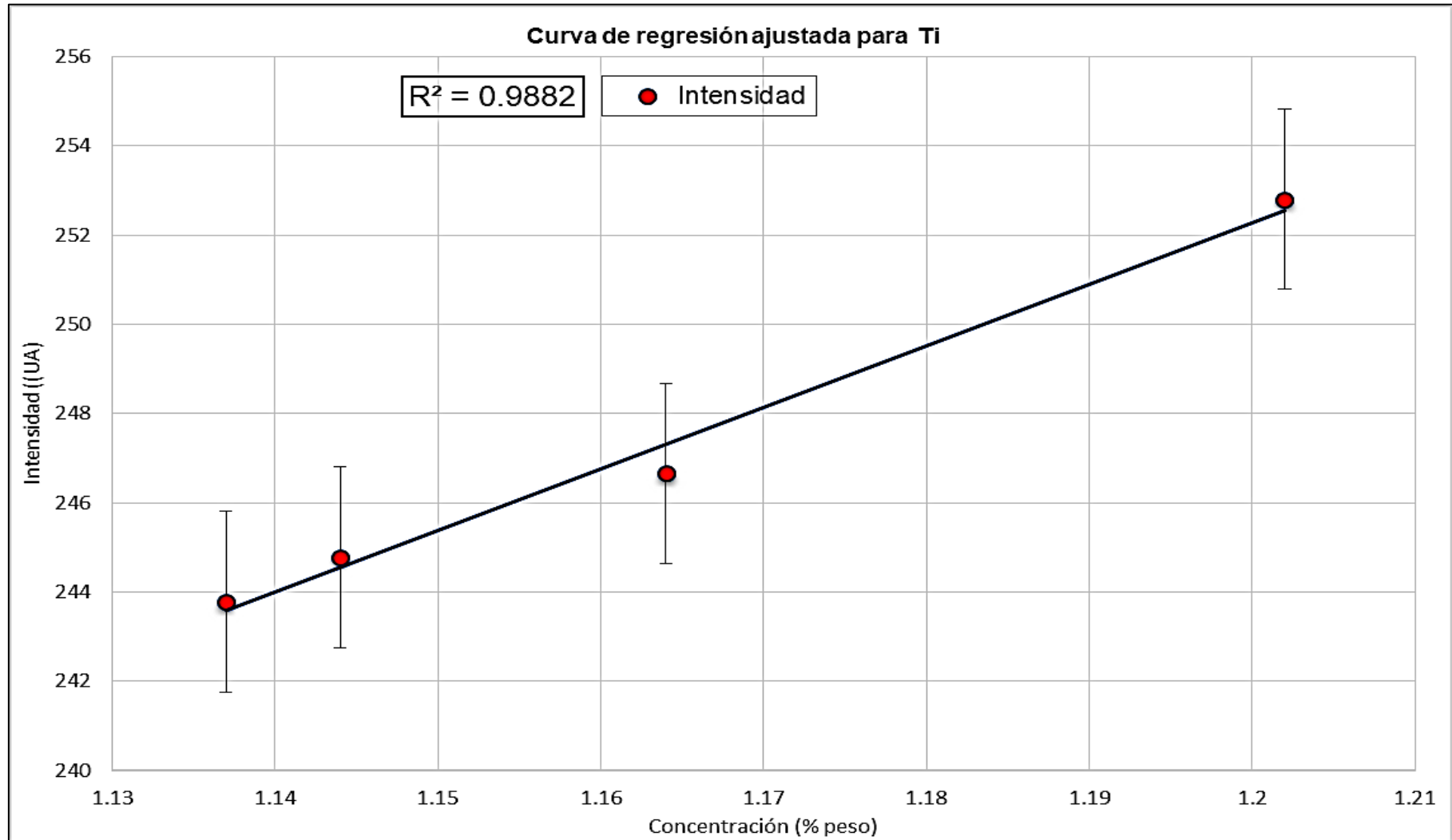


Figura 4.5. Curva de calibración para el Ti, usando 4 muestras de referencia etiquetadas: 14-61, 14-62, 14-54, 14-33 para la línea espectral del Ti 335.061nm.

Tabla 4.7. Pendientes, ordenadas al origen, errores típicos y coeficientes de determinación obtenidos para las curvas de calibración.

Elemento	Pendiente	error típico (β_1)	Ordenada al origen	error típico (β_0)	coeficiente de determinación
Ti	137.826	10.650	86.881	12.371	0.988
Al	2818.599	552.381	723.544	42.950	0.928
Fe	0.390	0.122	14.881	9.940	0.843
Na	182.581	11.351	1.642	65.661	0.992
Ca	7.001	0.0653	0.111	0.105	0.999
K	702.772	65.631	17.068	16.671	0.982

Relacionando los datos de la Tabla 4.7 con la información de la Figura 4.5, se verificó que el aumento en las intensidades LIBS es directamente proporcional al aumento de la concentración para el caso de la línea espectral analizada. Asimismo ocurre con las líneas espectrales del calcio, sodio, potasio, hierro y titanio.

Seguidamente, a partir de la información subyacente a las curvas de calibración de la Tabla 4.7 se calcularon tres parámetros de validación: límites de detección, límites de cuantificación y límites superiores de los intervalos analíticos para cada curva. Un ejemplo del cálculo realizado para obtener uno de esos parámetros se muestra a continuación para el caso del Ti:

$$LOD = \frac{kS_{\beta}}{\beta_1}$$

$$LOD = \frac{3 \cdot 12.371}{137.826} = 0.269$$

El valor de k depende de a cuántas unidades de desviación estándar (error típico de la ordenada al origen) de la señal sin presencia del analito (ordenada al origen de las curvas de calibración en este estudio) está la más pequeña señal analítica discernible del promedio de las medidas de la señal analítica tomada sin presencia del analito. Por tanto, se tomó el valor de k igual a 3, mientras que para cada especie, los valores de los errores típicos y de las pendientes se extrajeron de la Tabla 4.7.

Para el caso que ocupa: todos los valores restantes obtenidos de esta manera se resumen en la Tabla 4.8. en la cual se observa que el orden de magnitud de los valores de los límites de detección y cuantificación son especialmente diferentes en el caso del hierro respecto de todos los demás.

Tabla 4.8. Límites de detección, de cuantificación y límite superior del intervalo analítico para cada especie química en las curvas de calibración.

Elemento	LOD	LOQ	Límite superior
Ti	0.269	0.898	252.801
Al	0.046	0.152	968.466
Fe	76.462	254.872	48.838
Na	1.079	3.596	1087.999
Ca	0.045	0.150	11.695
K	0.071	0.237	201.793

Esto podría deberse a que en las muestras cerámicas de referencia, los altos contenidos de hierro son comparativamente altos. Idénticamente se puede argumentar acerca del límite de cuantificación. Las altas concentraciones se verificaron también en trabajos LIBS anteriores realizados sobre cerámicas arqueológicas del INPC.^[3] Sin embargo, en el presente trabajo se comprobó que el número de picos identificados para el hierro es relativamente menor.

4.5.1. ELECCIÓN ENTRE INTENSIDADES Y ÁREAS

En la presente investigación se trabajó con intensidades LIBS en lugar de las áreas de los picos para construir las curvas de calibración de los distintos elementos involucrados en el análisis cualitativo de las muestras. Esto fue debido a que los errores típicos de las pendientes en el primer caso resultaron menores a los correspondientes en el segundo caso.

En la Figura 4.6 se muestra una curva de calibración construida para la línea del titanio que corresponde a la longitud de onda 335.061nm . La curva de calibración para el valor del área bajo el pico de la línea LIBS del Ti, tiene una pendiente cuyo error típico de 161.641. Por otro lado, el error típico de la pendiente de la curva de calibración de la misma línea del Ti para el caso de las intensidades LIBS, fue de 10.650. Además, el coeficiente de determinación para la curva de calibración con la Intensidad (0.9982) es superior al valor correspondiente en la curva de calibración con el área (0.8991).

Adicionalmente, las barras de error en la Figura 4.6 corresponden a un coeficiente de variación de 2.247%, el cual es superior al valor del coeficiente de variación calculado para la curva de calibración realizada con la línea LIBS. Estos hechos sugieren que la curva de calibración que se debe escoger es la que se construyó con los valores de las intensidades de las líneas espectrales.

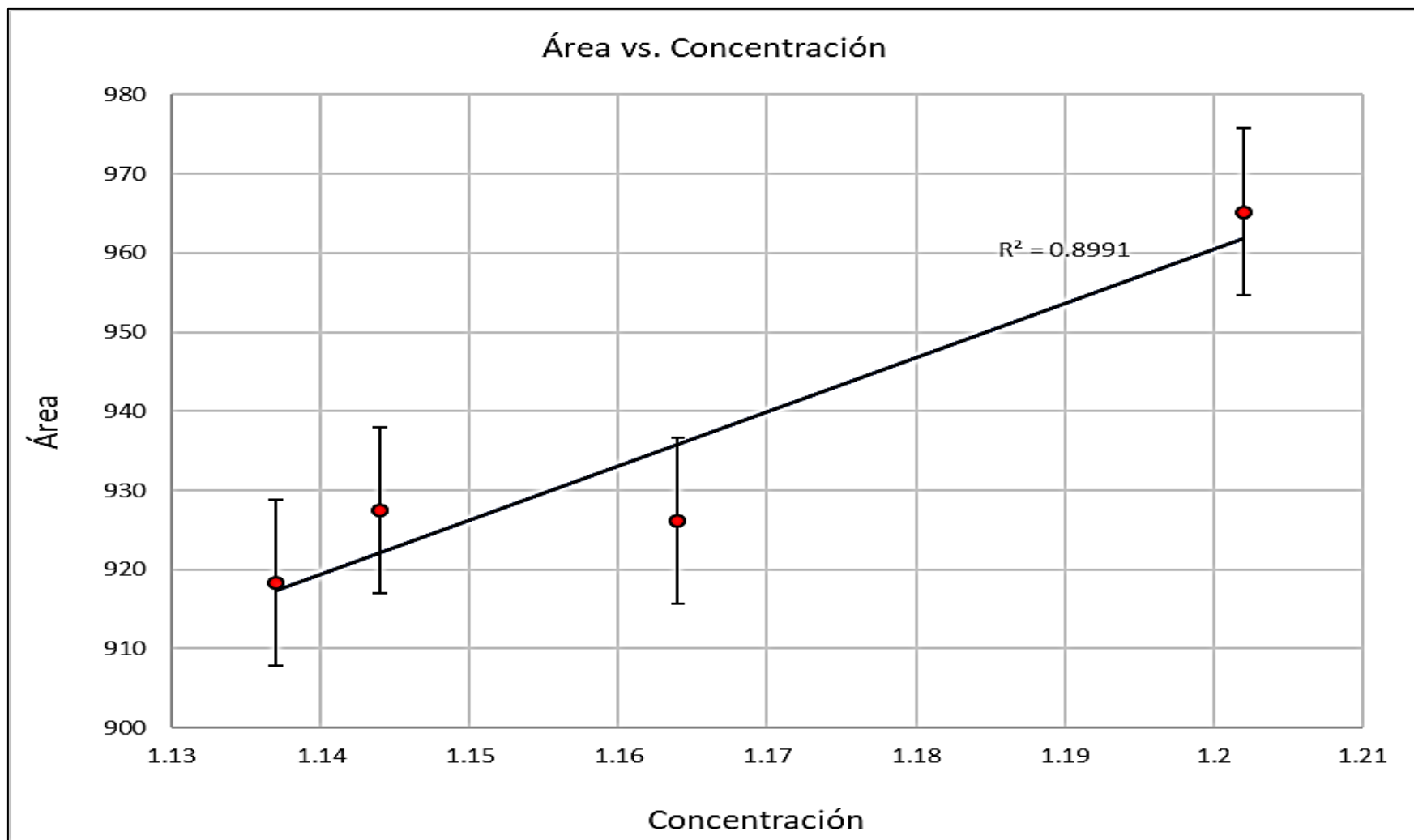


Figura 4.6. Curva de calibración para el Ti, usando 4 muestras de referencia etiquetadas: 14-61, 14-62, 14-54, 14-33 para el área de la línea espectral del Ti 335.061 nm.

Esta tendencia se repitió con las líneas espectrales restantes con las que se hizo curvas de calibración.

4.5.2. FENÓMENO DE AUTO – REVERSA EN CIERTAS LÍNEAS LIBS.

De acuerdo con lo descrito en el apartado 2.2.3, en la Figura 4.7 se muestra un ejemplo de la presencia de este fenómeno en los espectros analizados. Los picos afectados en esta investigación son los del aluminio, hierro, titanio y el sodio.

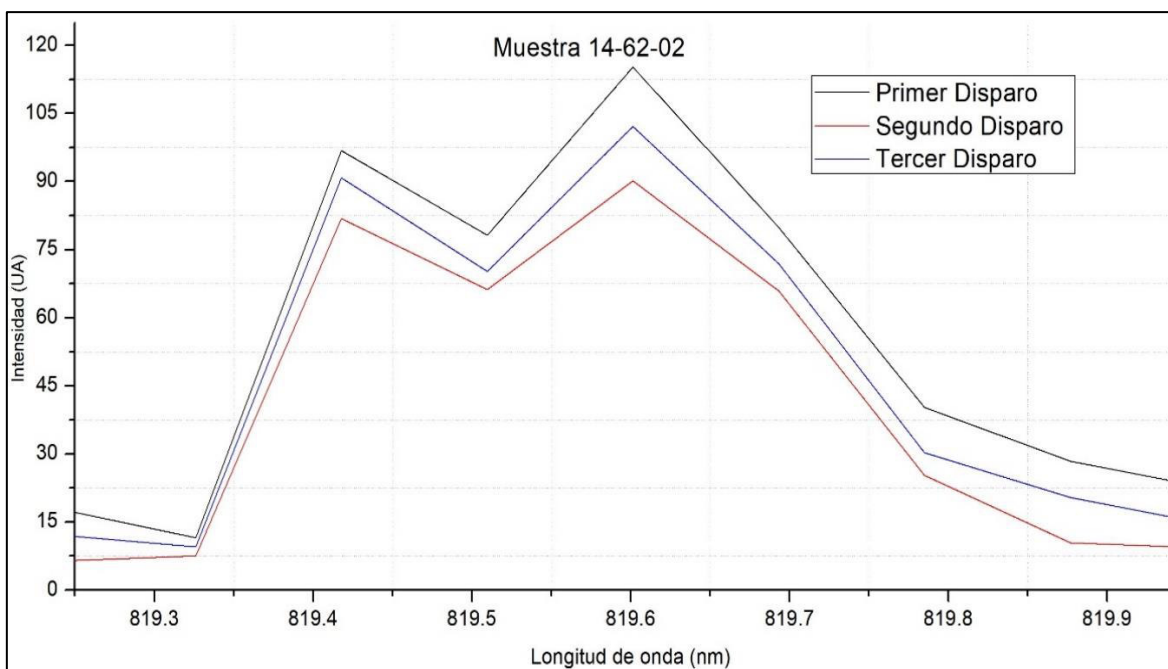


Figura 4.7. Auto – reversa observada para la línea del Sodio 819.522nm.

Sin embargo, se debe tomar en cuenta que este fenómeno no se presentó en todas las líneas del sodio de las muestras analizadas. Únicamente se pudo registrar este fenómeno en la muestra cerámica representada en la Figura 4.7.

Por el contrario, los picos LIBS de hierro sí se vieron afectados por el proceso de auto - reversa en el 50% aproximadamente de las muestras analizadas. Esta debió ser la causa principal por la que las curvas de calibración de dicho elemento resultaron ser aquellas con el coeficiente de determinación más bajo de todas las especies químicas estudiadas en el presente trabajo.

4.6. INFERENCIAS DEL ACP

4.6.1. HOMOCEASTICIDAD, VALORES Y VECTORES PROPIOS Y PROPORCIÓN DE LA VARIACIÓN EXPLICADA

Se muestra en la Tabla 4.9 la prueba de hipótesis de Bartlett.

Tabla 4.9. Prueba de esfericidad para homocedasticidad.

Prueba de Bartlett / Prueba bilateral:	
Chi-cuadrado (Valor observado)	209.35742
Chi-cuadrado (Valor crítico)	18.307038
GL	10
valor-p (bilateral)	> 0.08
alfa	0.05
Interpretación de la prueba:	
H0: Las varianzas son idénticas.	
Ha: Al menos una de las varianzas es diferente de la otra	

En la prueba de esfericidad mostrada en la Tabla 4.9, se observa que el valor de la potencia p es superior a 0.08 que a su vez es mayor que el nivel de significancia de 0.05. Esto significa que se debe descartar la hipótesis alternativa y aceptar la hipótesis nula. Esto implica que no existe homocedasticidad de los datos, lo cual permitió dar paso al ACP.

Seguidamente se calcularon los valores propios y la proporción de la variación explicada partiendo de la matriz de correlaciones, que se muestra en la Tabla del Anexo 6; la cual a su vez se derivó de la matriz de intensidades LIBS, que se muestra en la Tabla A.4.1 del Anexo 4. El resumen de dichos cálculos se presenta en la Tabla 4.10

Tabla 4.10. Valores propios y proporción de la variación explicada.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Valor propio	22.126	2.509	0.708	0.272	0.194	0.114	0.047	0.020	0.008	0.002
Variabilidad (%)	85.100	9.649	2.722	1.047	0.745	0.440	0.180	0.076	0.032	0.009
% acumulado	85.100	94.749	97.472	98.519	99.263	99.703	99.883	99.959	99.991	100.000

De la información en la Tabla 4.10 se desprende que para el ACP es suficiente tomar las dos primeras componentes principales dado que la variabilidad acumulada hasta el segundo vector propio o componente principal (F2) es de 94.479%. La matriz de vectores propios que determinan los componentes principales se encuentra en la Tabla A4.1 en el Anexo 4. Dada la discusión anterior, los vectores propios que se tomaron para generar las componentes principales son F1 y F2. Para interpretar cada vector propio, se examinó la magnitud relativa y la dirección de los coeficientes de las variables originales que aparecen en la Tabla A4.1. Cuanto mayor sea el valor absoluto del coeficiente, más importante será la variable correspondiente en el cálculo del componente. Este análisis indicó, que las variables originales I3, I8, I15 e I16 tienen mayor peso sobre la componente

principal F1 porque son relativamente los mayores valores en la columna de F1: 0.209 y 0.210. El signo positivo de ambas cantidades indicó que ambas variables aportan en forma directamente proporcional a la primera componente F1. Siguiendo la misma lógica, I11 e I12 son las variables de mayor importancia sobre la segunda componente principal. Estas también aportan en forma directamente proporcional. En el caso opuesto se encuentran las variables I18, I19 e I23. Sus signos son negativos y esto naturalmente significa que su aporte es inversamente proporcional con respecto a la segunda componente principal. Sus pesos sobre dicha componente principal son relativamente inferiores al de aquellos que son mayores y positivos.

En la Tabla A4.1, se puede verificar que a las variables I3, I8, I11, I12, I15, I16, I18, I19 e I23 les corresponde unívocamente los valores de las longitudes de onda: 336.10nm, 438.35nm, 818.30nm, 819.50nm, 518.88nm, 527.03nm, 585.86nm, 612.22 nm y 393.37nm, respectivamente. La primera es una línea espectral del titanio, la segunda le pertenece al hierro. La tercera y cuarta le pertenecen al sodio. Las líneas espectrales restantes le pertenecen al calcio.

Las asociaciones descritas en el párrafo anterior se pueden verificar en el espacio de configuración generado por las componentes principales. Dado que se conservaron solamente dos componentes principales, entonces ese espacio es un plano, que para el caso del ACP, se representa en el gráfico de puntuaciones y se presenta en la Figura 4.8. En consecuencia, es posible representar las 11 muestras cerámicas en un plano bidimensional, tan solo tomando las 2 primeras componentes principales F1 y F2.

La Figura 4.8 se generó mediante los datos de la Tabla 4.11, en la que constan las nuevas coordenadas o puntuaciones de las 11 muestras analizadas y etiquetadas como M1, M2, M3, ..., M11. Se pudo notar que las muestras arqueológicas analizadas en este documento, que pertenecen a las culturas costeñas del Ecuador, se agruparon aproximadamente alrededor de la primera componente principal, en el segundo y tercer cuadrante. Es decir, todas estas muestras poseen valores negativos de la segunda componente principal, lo cual indicó que sus rasgos espectrales son similares con respecto a las intensidades LIBS: I11 e I12 (correlación directamente proporcional) e I18, I19 e I23 (correlación inversamente proporcional).

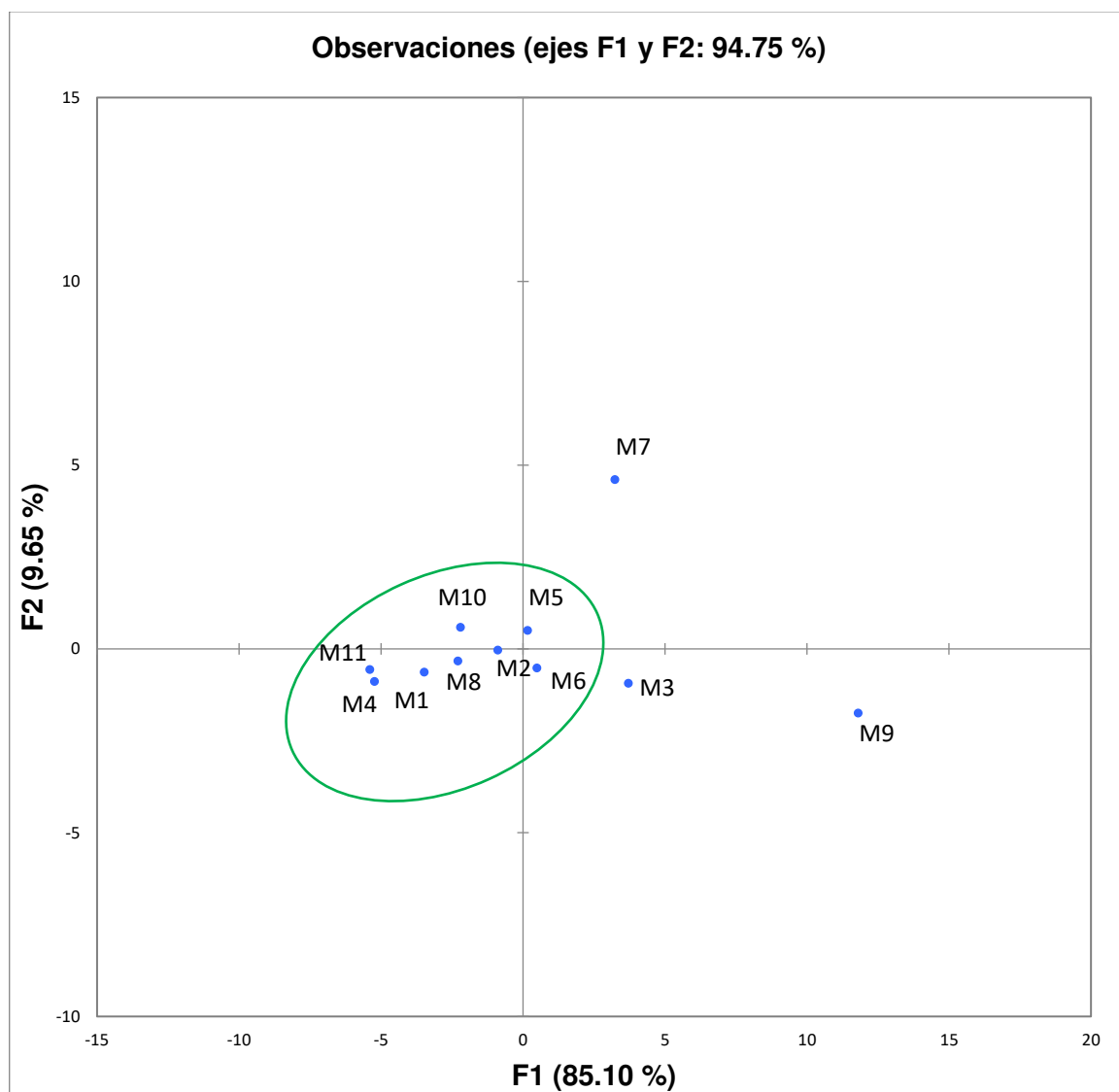


Figura 4.8. Mapa de Puntuaciones: las muestras arqueológicas están en el plano de las dos primeras componentes principales.

Este grupo se representó en color verde, en la Figura 4.8 y en la Tabla 4.11. La discusión sobre esto se amplía a continuación.

La importancia de los datos que se encuentran en la Tabla 4.11 radica en que, mediante los valores de las coordenadas, mostrados en las columnas F1 y F2, se pueden ubicar las 11 muestras en los diferentes cuadrantes del mapa de puntuaciones. Dicho lo cual, se puede afirmar que las muestras cerámicas que yacen en el primer y cuarto cuadrantes poseen valores de $F1 > 0$. Por tanto, muestras como M3, M7 y M9 poseen valores parecidos de las intensidades LIBS que les corresponden a las líneas espectrales del calcio, hierro y titanio, según la asociación discutida en párrafos anteriores.

Tabla 4.11. Lugares de extracción de las piezas arqueológicas con su respectiva etiqueta de grupo y los puntos factoriales en el espacio de componentes principales.

		Puntuaciones factoriales										
Lugar de extracción	Etiqueta Original	ACP	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Chorrera	14-33-44	M1	-3.474	0.640	0.127	0.015	0.077	0.232	0.154	0.203	0.093	0.108
Chorrera	14-33-550	M2	-0.881	0.036	0.811	0.382	0.022	0.753	0.318	0.158	0.027	0.009
Panzaleo	14-33-614	M3	3.722	0.938	1.425	0.273	0.950	0.266	0.012	0.087	0.041	0.003
Jambelí	14-54-09	M4	-5.221	0.889	0.187	0.955	0.078	0.090	0.002	0.192	0.148	0.032
Engoroy	14-61-04	M5	0.173	0.498	1.192	0.391	0.733	0.566	0.068	0.149	0.012	0.035
Engoroy	14-61-11	M6	0.498	0.526	1.045	1.030	0.527	0.042	0.292	0.138	0.024	0.017
Panzaleo	14-61-15	M7	3.240	4.600	0.240	0.377	0.122	0.125	0.112	0.007	0.006	0.001
Engoroy	14-61-18	M8	-2.287	0.336	0.647	0.218	0.426	0.191	0.169	0.219	0.015	0.103
Panzaleo	14-61-21	M9	11.813	1.750	0.805	0.345	0.440	0.097	0.043	0.003	0.002	0.000
Engoroy	14-61-25	M10	-2.192	0.583	0.919	0.366	0.057	0.418	0.502	0.132	0.029	0.011
Chorrera	14-62-02	M11	-5.391	0.564	0.753	0.453	0.081	0.015	0.078	0.013	0.237	0.010

Estas muestras, además corresponden, según la Tabla 4.11 (sombreado en color púrpura), a cerámicas arqueológicas cuyos sitios de extracción están asociados con la cultura Panzaleo, en la sierra ecuatoriana. Discutiendo sobre las mismas muestras, el contraste entre ellas se genera en la segunda componente principal. Cuanto mayor es el valor absoluto de F2 (caso de M7) entonces menor es la relación que guardan las muestras con líneas espectrales cuyas intensidades sean I18, I19 e I23, mientras que mayor es la relación que tienen con I11 e I12 (líneas LIBS del sodio). Muestras como M3, M9 e incluso M6 poseen valores relativamente parecidos de la segunda componente principal, lo que indicó que sus valores en las intensidades LIBS de las líneas espectrales del Sodio, son parecidas. Es decir, estas últimas muestras mencionadas asumen características espectrales grupales en cuanto a líneas particulares del Sodio.

Por otro lado, se observó que la gran mayoría (>50%) de las muestras se encuentran en el segundo y tercer cuadrantes, más aún, todas se concentraron alrededor del eje negativo del primer componente principal, según se muestra en la Figura 4.8. Esto indicó que las muestras cerámicas en este grupo se encuentran caracterizadas por valores negativos de la primera componente principal F1. Al igual que en el caso anterior, este último hecho indicó que muestras como M1, M2, M4, M8 y M11 poseen características espectrales parecidas en cuanto a las líneas LIBS del calcio, hierro y titanio.

Con base en la Figura 4.8, y dadas las discusiones anteriores, los colores con los que se etiquetó los nombres de las diferentes culturas ancestrales relacionadas con las muestras arqueológicas en estudio guardan relación con respecto a las características espectrales que poseen. Por ejemplo, M3, M7 y hasta M9, se pudieron incluir dentro del mismo grupo en el que la primera componente principal es positiva, es decir, poseen propiedades espectrales parecidas con respecto a las Líneas LIBS del calcio, hierro y titanio. Todas ellas pertenecen a la cultura Panzaleo, la cual según los registros históricos se ubicó originalmente en el centro de la Sierra ecuatoriana ^[1]. La misma discusión se puede realizar con respecto a muestras como M1, M2 y M11. Estas poseen líneas LIBS del calcio cuyas intensidades están relacionadas por sus magnitudes relativas y todas ellas pertenecen a la cultura Chorrera, la cual se desarrolló completamente en la región de la Costa ecuatoriana ^[1].

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

1.- Los análisis estadísticos del presente trabajo confirmaron que la reducción de las piezas arqueológicas hasta pastillas (pressed pellets) ayudan a la clasificación en cuanto al origen de las muestras estudiadas con el ACP y resultaron ser el método óptimo para las secuencias analíticas, frente al uso del polvo homogéneo obtenido inicialmente.

2.- Se confirmó (respecto de estudios anteriores) que las muestras cerámicas arqueológicas tanto de la costa como de la sierra ecuatorianas estudiadas en esta investigación contienen calcio. Además, se encontraron patrones en los espectros LIBS (incluidas las líneas espectrales del calcio), los cuales se utilizaron a modo de huellas digitales de cada elemento con el fin de confirmar, cualitativamente, la presencia de las especies químicas en las muestras.

3.- Con la técnica LIBS se identificaron en total 18 especies químicas en todas las muestras analizadas. Por otra parte, con la técnica XRF se identificaron solamente 15 elementos en las mismas muestras. Este hecho permitió corroborar que LIBS es una técnica multi – elemental más efectiva. Se verificó que las comparaciones sistemáticas realizadas con ambas técnicas permitieron realizar las asignaciones elementales a los picos en los espectros con mayor grado de certeza sobre las muestras de interés. En concreto se identificaron en común seis elementos con los cuales posteriormente se construyeron las curvas de calibración: aluminio, calcio, sodio, potasio, hierro y titanio.

4.- Desde el punto de vista cualitativo, la identificación de picos relacionados con elementos como silicio, aluminio o sodio no fue posible realizar con espectroscopia XRF, debido a su número atómico relativamente pequeño. Este constituye un limitante ya que el silicio es uno de los elementos más abundantes sobre la corteza terrestre mientras que las arcillas –base de las cerámicas – provienen de los feldspatos o silicatos de aluminio y, por tanto, podrían compartir probabilidades significativas de presentarse en cerámicas arqueológicas.

5.- Las curvas de calibración construidas arrojaron resultados con buena linealidad. Se observó que las líneas espectrales LIBS poseen intensidades que se

correlacionan proporcionalmente con la concentración relativa de las especies químicas encontradas en las muestras de interés. Los parámetros de las curvas de calibración permitieron calcular los valores de límites de detección y cuantificación. Al respecto, en la Tabla 4.8 se observa que el calcio, potasio y aluminio presentan los valores de LOD y LOQ más pequeños en comparación con los demás elementos considerados para construir curvas de calibración.

6.-En el contexto del análisis cualitativo, los espectros XRF mostraron, en todas las cerámicas analizadas, un pico intenso para el hierro y lo propio sucedió para los espectros LIBS con el sodio, lo cual se evidenció con el ACP. Se concluyó que las intensidades I7 e I8 (líneas del hierro) tienen un peso de correlación elevado con respecto al primer componente principal (F1); mientras que las intensidades I11 e I12 (líneas del sodio) se correlacionan fuertemente con la segunda componente principal (F2). Esto constituye un elemento de comparación para el rendimiento cualitativo de ambas técnicas, que a su vez permitió establecer, en virtud de sus ventajas y desventajas, la jerarquización de estas.

7.- En este estudio, se presentaron casos en los que picos específicos de los espectros LIBS: líneas de sodio, calcio y hierro, mostraron el fenómeno de auto – reversa; sin embargo, no se encontró evidencia de efectos sobre a la linealidad en el proceso de la calibración.

5.2. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

1.- De acuerdo con uno de los resultados obtenidos en esta investigación, se recomienda la construcción de matrices para los espectros que se repiten como patrones, puesto que ellos pueden ser tomados como “huellas digitales” que permitan identificar y clasificar más fácilmente las cerámicas arqueológicas; o en su defecto, para apoyar o desestimar argumentos de identificación elemental con otras técnicas.

2.- Analizar el papel del fenómeno de auto – reversa y del efecto matriz en las cerámicas arqueológicas.

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Munita, C. S. (2010). Contribución de la química a la arqueología. En Instituto Nacional de Patrimonio Cultural Ecuador, *Técnicas Analíticas Nucleares y el Patrimonio Cultural* (págs. 23-33). Quito: Ediecuatorial.
- (2) Nunes, K. P., Munita, C. S., Oliveira, P. M., Neves, E. G., & Tamanaha, E. K. (2010). Caracterización química de cerámicas del sitio Hatahara, Amazonia-Brasil. En Instituto Nacional de Patrimonio Cultural Ecuador, *Las Técnicas Analíticas Nucleares y el Patrimonio Cultural* (págs. 54-72). Quito: Ediecuatorial.
- (3) Pérez, A. E. (2010). *Análisis elemental semicuantitativo de la composición química de cerámicas arqueológicas usando la técnica LIBS*. (Tesis de Licenciatura, Escuela Politécnica Nacional del Ecuador, Quito).
- (4) Fotakis, C., Anglos, D., Zafiropulos, V., Georgiou, S., & Tornari, V. (2007). *Laser in the preservation of cultural heritage: Principles and Applications*. New York: Taylor & Francis Group.
- (5) Shackley, S. M. (2011). X-Ray Fluorescence Spectrometry in Twent-First Century Archaeology. En S. M. Shackley, *X-Ray Fluorescence Spectrometry in Geoarchaeology* (págs. 1-6). California: Springer.
- (6) Valentinuzzi, M. C. (2008). *Análisis por Fluorescencia de Rayos-X: Implementación de guías de haces en reflexión total*. (Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba).
- (7) Lakowicz, J. R. (2002). *Topics in Fluorescence Spectroscopy: Volume 1 Techniques*. New York: Kluwer Academic Publishers.
- (8) Cremers, D. A., & Radziemski, L. J. (2006). *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy*. Chichester : John Wiley & Sons Ltd.
- (9) Shackley, S. M. (2011). An introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) analysis in Archaeology. En S. M. Shaclely, *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology* (págs. 7-44). California: Springer.
- (10) Kaiser, B. (2013). Handheld XRF for art and archaeology. En A. N. Shugar, & J. Mass, *Studies in archaeological sciences* (1 ed., págs. 300-325). Leuven, Bélgica: Leuven University Press.
- (11) Lakowicz, J. R. (2002). *Topics en Fluorescence Spectroscopy: Volume 2 Principles*. New York: Kluwer Academic Publishers.

- (12) Hunt, A. M., & Speakman, R. J. (2015). Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics. *Journal of Archaeological Science*, 53, 626-638.
- (13) Buhrke, V. E., Jenkins, R., & Smith, D. K. (1998). *Preparation of specimens for X-ray Fluorescence and X-ray diffraction analysis*. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- (14) Davis, K. M., Jackson, T. L., Shackley, S. M., Teague, T., & Hampel, J. H. (2011). Factors affecting the energy-dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) analysis of archaeological Obsidian. En S. M. Shackley, *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology* (págs. 45-64). New York: Springer.
- (15) López, A. J., Nicolás, G., Mateo, M. P., Piñón, V., Ramil, A., & Yáñez, A. (2005). Análisis de cerámicas romanas Terra Sigillata mediante espectroscopia de plasmas inducidos (LIPS). *Sociedad española de Cerámica y Vidrio*, 44(6), 373-378.
- (16) Cremers, D. A., Yueh, F.Y., Singh, J., & Zhang, H. (2000). *Laser - induced Breakdown Spectroscopy: Elemental Analysis*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- (17) Alvira, F. C. (2010). *Espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial*. (Tesis de doctorado, Universidad Nacional de la Plata, La Plata).
- (18) Miziolek, A. W., Palleschi, V., & Schechter, I. (2006). *Laser-induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press.
- (19) Melessanaki, K., Mateo, M., Ferrence, S. C., Betancourt, P. P., & Anglos, D. (2002). The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. *Elsevier*, 156-163.
- (20) Álvarez, C. (2008). *Desarrollo instrumental y de metodología analítica para el análisis directo de sólidos mediante LIBS*. (Tesis de maestría, Universidad de Oviedo, Oviedo).
- (21) Anzano, J., Gutierrez, J., & Villoria, M. (2005). Direct Determination of Aluminium in Archaeological Clays by Laser-induced Breakdown Spectroscopy. *Analytical Letters*, 38(12), 1957-1965.
- (22) Hollas, M. J. (2004). *Modern Spectroscopy* (4 ed.). Chichester, West Sussex, England: John Wiley.

- (23) Musazzi, S., & Perini, U. (2014). *Laser - induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*. Heidelberg: Springer.
- (24) User Guide Tracer Series: *Hand-held analyzers*. Bruker Corporation, Wisconsin, 2008.
- (25) Instalation and Operation Manual: *Laser - induced Spectroscopy 2000+*. Ocean Optics Inc., Dunedin, 2010.
- (26) Pérez, Z. (2015). *Desarrollo de software para el análisis de espectroscopia de ruptura inducida por láser*. (Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Altamira (CICATA), Tamaulipas).
- (27) NIST DATA BASE (NIST). (14 de Junio de 2016). Obtenido: <https://www.nist.gov/about-nist>.
- (28) Lind, D. A., Marchal, W. A., & Wathen, S. A. (2008). *Estadística aplicada*. México D.F.: McGraw-Hill Interamericana.
- (29) Rubinson, K. A., & Rubinson, J. F. (2001). *Análisis instrumental*. Madrid: Pearson Educación S.A.
- (30) Skoog, D. A., Holler, J. F., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental* (5 ed.). Madrid: McGraw-Hill Interamericana.
- (31) Clegg, S. M., Sklute, E., Dyar, D. M., Barefield, J. E., & Wiens, R. C. (2009). Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques. *Elsevier*, 64, 79-88.
- (32) Pla, L. E. (1986). *Análisis multivariado: Método de componentes principales*. Washington, DC: Organización de los Estados Americanos.
- (33) Montanero, J. M. (2017). *Análisis multivariante*. Cáceres: Universidad de Extremadura.
- (34) Cuadras, C. M. (2014). *Nuevos métodos de análisis multivariante*. Barcelona: CMC Editions.
- (35) Arriaza, M. (2006). *Guía práctica de análisis de datos*. Córdoba: Junta de Andalucía, Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera.

ANEXOS

Anexo 1. ELEMENTOS IDENTIFICADOS CON LIBS

Elemento identificado	# de líneas espectrales	Longitud de onda (nm)					
Al	1	396.15					
Be	1	527.08					
Bk	1	527.2					
Ca	6	422.67	422.67	558.88	616.21	643.9	646.24
Ca I	4	393.37	396.85	854.21	866.21		
Cs	1	455.53					
Dy	2	412.11	561.11				
Sc	1	393.34					
Sn II	1	558.88					
Eu II	1	393.05					
K	2	766.49	769.89				
Yb	1	766.95					
Li	1	670.79					
Mg	1	518.03					
Ne	1	616.36					
Na	4	588.89	589.6	819.5			
Pr	1	395.94					
Th II	1	318.02					
U II	2	393.2	422.77				
Zr	1	422.77					

Para una muestra en particular, en la línea 412.11 nm, se presentan superpuestos dos elementos asignados por el programa OOILIBS, a saber: Disproso doblemente ionizado (Dy II) y Calcio (Ca). Se siguen entonces los criterios de identificación para escoger el elemento que sea probablemente el correcto o, en su defecto, para descartarlos:

- a) El Disproso es un elemento de número atómico 66, mientras que el Ca tiene número atómico 20. La Tabla 7.1 sugiere que el segundo elemento tiene más probabilidades de estar presente en una cerámica que el primero.
- b) El Disproso aparece doblemente ionizado y el Calcio en estado neutro, lo que indica que en el plasma LIBS es más probable que se encuentre el primero y no el segundo.
- c) Al consultar la base de datos del NIST, para las líneas espectroscópicas más fuertes del Calcio, se encuentra que ninguna línea coincide con la longitud de onda 412.15 nm para este elemento en estado neutro; mientras que en el caso del Disproso existe una línea no persistente y de muy baja intensidad relativa de pico, en la longitud de onda 412.94 nm para el Disproso mono ionizado.
- d) El Calcio es un elemento que se ha encontrado en varias cerámicas arqueológicas en varios estudios anteriores a diferencia del Disproso.

Los cuatro hechos enumerados anteriormente “no inclinan la balanza” hacia ninguno de los dos elementos químicos de modo que la decisión es descartar ambas asignaciones a una línea espectral.

Anexo 2. LÍNEAS ESPECTRALES UTILIZADAS PARA CURVAS DE CALIBRACIÓN

Líneas espectrales de los elementos que se consideran para realizar la curva de calibración. Estos elementos aparecen como mínimo en el 75% de todos los espectros del lote de muestras.

Número de línea	Elemento	Longitud de onda (nm)	Número total de líneas
1	Al	394.4	2
2	Al	396.03	
3	Ca	422.67	12
4	Ca	445.49	
5	Ca	518.88	
6	Ca	527.03	
7	Ca	558.85	
8	Ca	585.85	
9	Ca	612.22	
10	Ca	616.21	
11	Ca	643.89	
12	Ca	646.24	
13	Ca l	393.37	
14	Ca l	396.85	
15	Fe	358.12	2
16	Fe	438.38	2
17	K	766.44	2
18	K	769.89	
19	Na	588.89	4
20	Na	589.05	
21	Na	818.3	
22	Na	819.5	
23	Ti	453.47	4
24	Ti l	334.06	
25	Ti l	336.1	
26	Ti l	337.3	

Se observa que a un elemento en particular le corresponden más de una línea espectral; aunque, no todas ellas originarán la misma curva de calibración puesto que tienen diferentes intensidades; para superar este problema se construyó una curva de calibración para cada línea con el fin de favorecer la que mejores resultados presente.

Anexo 3. INSUMOS E INSTRUMENTACIÓN

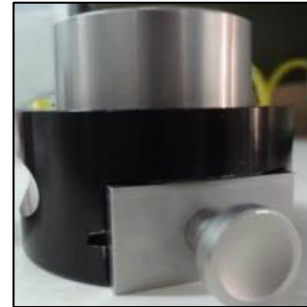
A continuación, se exhiben las fotografías de los insumos e instrumentación utilizada en el laboratorio de INPC. Se muestra el procedimiento para la preparación de la muestra.



a) Reducción de muestra heterogénea a polvo homogéneo



b) Desmontado de troquel para prensa hidráulica RETSCH



c) Troquel armado para prensa hidráulica RETSCH



d) Prensa hidráulica RETSCH



e) Núcleo del troquel sin desmontar



f) Núcleo del troquel desmontado con la pastilla o "press" pellet



g) Tracer III SD armado



h) Pastilla colocada sobre el Tracer III SD, lista para analizar

Anexo 4. MATRIZ DE INTENSIDADES LIBS

Matriz en la que constan las muestras de cerámicas arqueológicas y las intensidades del conjunto de líneas espectrales asignadas a un elemento químico en particular mediante el análisis cualitativo conjunto de las técnicas XRF y LIBS.

Tabla A4.1. Matriz de intensidades LIBS

Elemento	INTENSIDADES DE LA SEÑAL ANALÍTICA SOBRE LAS MUESTRAS CERÁMICAS																																
	Titanio						Aluminio						Hierro						Sodio						Calcio						Potasio		
Longitud de onda	11	12	13	14	15	16	17	18	19	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126							
	M6	M5	M4	M3	M2	M1																											
14-61-11	14-61-04	14-54-09	14-33-614	14-33-550	14-33-44	Etiqueta Original	Etiqueta ACP	116.254	159.091	95.322	92.349	250.492	418.492	84.814	181.396	2137.056	1638.007	194.919	504.929	553.524	213.353	18.957	401.942	453.726	178.765	28.452	38.643	584.568	543.492	141.874	666.458	478.932	353.763
								180.453	151.728	91.145	101.274	378.623	632.657	85.990	245.485	3102.678	2440.879	259.047	615.595	601.682	162.701	23.062	351.086	268.471	87.295	11.580	33.354	252.113	205.425	146.291	949.957	287.871	190.098
								24.647	11.342	7.321	15.251	43.862	58.461	13.931	22.603	351.653	282.167	14.418	47.484	64.490	23.690	3.150	25.913	21.726	17.720	2.969	3.745	82.631	39.640	21.803	58.037	58.017	42.960
								290.730	340.981	233.980	217.480	476.141	717.729	133.300	304.102	2877.660	2263.199	232.229	628.575	830.595	403.823	37.815	522.230	648.787	256.077	40.133	58.774	736.339	633.059	302.810	1083.782	342.554	222.013
								103.678	189.110	119.869	132.924	268.859	425.563	106.652	175.504	2298.726	1739.545	145.175	486.123	434.062	119.951	12.193	235.393	197.909	72.900	10.152	18.062	289.009	243.793	136.002	616.778	292.529	187.577
								57.665	44.981	30.330	54.397	137.807	216.195	49.526	82.777	1046.860	792.388	21.854	83.382	265.809	71.078	7.421	98.889	90.784	39.667	7.523	8.778	139.201	95.692	74.474	261.344	227.032	160.091
								453.47	334.9	336.1	337.2	394.4	396.2	358.12	438.35	588.89	589.6	818.3	819.5	422.67	445.49	518.88	527.03	558.8671	585.8562	612.22	616.21	643.91	646.24	393.37	396.85	766.49	769.89

Tabla A4.1. Matriz de intensidades LIBS (continuación...)

14-62-02	14-61-25	14-61-21	14-61-18	14-61-15	Etiqueta Original	Longitud de onda	Elemento
M11	M10	M9	M8	M7	Etiqueta ACP		
0.596	62.860	289.622	100.205	248.562	I1	453.47	Titanio
0.486	50.031	549.114	97.119	347.266	I2	334.9	
1.741	30.392	447.086	63.630	227.735	I3	336.1	
0.836	48.485	264.081	82.288	138.509	I4	337.2	
9.774	131.938	762.671	230.981	463.033	I5	394.4	Aluminio
11.333	221.434	1243.337	406.955	762.409	I6	396.2	
1.861	46.512	192.569	67.963	106.065	I7	358.12	Hierro
4.963	68.384	518.341	148.754	270.185	I8	438.35	
549.431	2096.408	3886.159	1763.453	3838.682	I9	588.89	Sodio
452.290	1716.446	3884.236	1293.130	3837.455	I10	589.6	
12.521	372.951	576.312	35.067	1448.069	I11	818.3	
47.193	712.934	1375.184	148.525	2533.947	I12	819.5	
35.546	292.033	2017.753	392.538	562.379	I13	422.67	Calcio
8.002	93.563	746.833	77.700	157.483	I14	445.49	
1.395	17.817	66.305	13.412	27.185	I15	518.88	
9.708	162.138	916.197	162.267	378.562	I16	527.03	
2.932	164.399	1246.121	97.858	283.954	I17	558.8671	
2.250	72.590	499.187	39.570	86.892	I18	585.8562	
2.196	9.861	105.891	7.964	12.574	I19	612.22	
3.641	26.121	152.500	11.876	119.597	I20	616.21	
10.160	274.457	1416.041	149.373	334.844	I21	643.91	
4.581	247.911	1237.104	94.296	293.707	I22	646.24	
3.969	66.642	764.929	93.345	117.076	I23	393.37	
4.707	259.300	3070.982	544.613	728.700	I24	396.85	
155.305	331.211	758.841	246.429	551.107	I25	766.49	Potasio
110.695	239.140	501.820	162.413	389.069	I26	769.89	

Anexo 5. MATRIZ DE CORRELACIONES PARA LAS INTENSIDADES ESPECTRALES

Se exhibe la correspondiente matriz, en la cual se ha asignado la letra I por Intensidad y el número correspondiente al mismo orden en el que aparecen las líneas espectrales en Anexo 2

Variabes	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9	I10	I11	I12	I13	I14	I15	I16	I17	I18	I19	I20	I21	I22	I23	I24	I25	I26
I1	1	0.932	0.892	0.931	0.950	0.938	0.906	0.928	0.907	0.891	0.607	0.700	0.799	0.807	0.883	0.886	0.802	0.765	0.698	0.844	0.771	0.765	0.742	0.779	0.765	0.726
I2	0.932	1	0.991	0.960	0.974	0.966	0.955	0.968	0.870	0.899	0.606	0.714	0.912	0.905	0.940	0.948	0.904	0.877	0.849	0.934	0.889	0.884	0.879	0.898	0.878	0.837
I3	0.892	0.991	1	0.946	0.964	0.956	0.941	0.964	0.821	0.865	0.553	0.665	0.947	0.938	0.957	0.953	0.933	0.913	0.902	0.934	0.920	0.912	0.928	0.936	0.875	0.830
I4	0.931	0.960	0.946	1	0.957	0.941	0.983	0.957	0.835	0.816	0.425	0.549	0.897	0.908	0.922	0.935	0.899	0.878	0.831	0.807	0.885	0.876	0.875	0.880	0.788	0.735
I5	0.950	0.974	0.964	0.957	1	0.998	0.966	0.996	0.910	0.915	0.560	0.672	0.931	0.902	0.954	0.960	0.898	0.867	0.837	0.900	0.872	0.864	0.883	0.924	0.862	0.816
I6	0.938	0.966	0.956	0.941	0.998	1	0.960	0.994	0.918	0.924	0.571	0.681	0.931	0.890	0.949	0.956	0.888	0.856	0.830	0.903	0.863	0.855	0.877	0.925	0.874	0.830
I7	0.906	0.955	0.941	0.983	0.966	0.960	1	0.971	0.873	0.852	0.452	0.580	0.915	0.897	0.920	0.948	0.897	0.874	0.833	0.822	0.888	0.883	0.878	0.900	0.847	0.800
I8	0.928	0.968	0.964	0.957	0.996	0.994	0.971	1	0.884	0.885	0.497	0.617	0.952	0.925	0.959	0.975	0.923	0.896	0.869	0.882	0.899	0.891	0.910	0.947	0.863	0.817
I9	0.907	0.870	0.821	0.835	0.910	0.918	0.873	0.884	1	0.978	0.732	0.816	0.752	0.698	0.826	0.836	0.712	0.664	0.605	0.846	0.688	0.693	0.659	0.738	0.849	0.824
I10	0.891	0.899	0.865	0.816	0.915	0.924	0.852	0.885	0.978	1	0.815	0.889	0.779	0.720	0.846	0.840	0.732	0.686	0.649	0.928	0.709	0.713	0.694	0.766	0.891	0.868
I11	0.607	0.606	0.553	0.425	0.560	0.571	0.452	0.497	0.732	0.815	1	0.988	0.356	0.298	0.469	0.443	0.320	0.269	0.244	0.779	0.309	0.321	0.262	0.335	0.665	0.681
I12	0.700	0.714	0.665	0.549	0.672	0.681	0.580	0.617	0.816	0.889	0.988	1	0.483	0.427	0.585	0.568	0.449	0.399	0.370	0.852	0.437	0.448	0.392	0.463	0.754	0.762
I13	0.799	0.912	0.947	0.897	0.931	0.931	0.915	0.952	0.752	0.779	0.356	0.483	1	0.979	0.972	0.968	0.974	0.967	0.970	0.850	0.963	0.954	0.988	0.996	0.857	0.811
I14	0.807	0.905	0.938	0.908	0.902	0.890	0.897	0.925	0.698	0.720	0.298	0.427	0.979	1	0.970	0.967	0.995	0.994	0.983	0.819	0.987	0.980	0.984	0.965	0.814	0.769
I15	0.883	0.940	0.957	0.922	0.954	0.949	0.920	0.959	0.826	0.846	0.469	0.585	0.972	0.970	1	0.976	0.966	0.953	0.933	0.892	0.952	0.946	0.949	0.956	0.869	0.827
I16	0.886	0.948	0.953	0.935	0.960	0.956	0.948	0.975	0.836	0.840	0.443	0.568	0.968	0.967	0.976	1	0.977	0.959	0.928	0.874	0.964	0.963	0.936	0.953	0.894	0.858
I17	0.802	0.904	0.933	0.899	0.898	0.888	0.897	0.923	0.712	0.732	0.320	0.449	0.974	0.995	0.966	0.977	1	0.997	0.981	0.828	0.995	0.993	0.972	0.957	0.847	0.809
I18	0.765	0.877	0.913	0.878	0.867	0.856	0.874	0.896	0.664	0.686	0.269	0.399	0.967	0.994	0.953	0.959	0.997	1	0.988	0.799	0.997	0.993	0.973	0.949	0.822	0.785
I19	0.698	0.849	0.902	0.831	0.837	0.830	0.833	0.869	0.605	0.649	0.244	0.370	0.970	0.983	0.933	0.928	0.981	0.988	1	0.793	0.980	0.974	0.986	0.960	0.806	0.767
I20	0.844	0.934	0.934	0.807	0.900	0.903	0.822	0.882	0.846	0.928	0.779	0.852	0.850	0.819	0.892	0.874	0.828	0.799	0.793	1	0.815	0.816	0.802	0.834	0.920	0.901
I21	0.771	0.889	0.920	0.885	0.872	0.863	0.888	0.899	0.688	0.709	0.309	0.437	0.963	0.987	0.952	0.964	0.995	0.997	0.980	0.815	1	0.999	0.964	0.941	0.851	0.818
I22	0.765	0.884	0.912	0.876	0.864	0.855	0.883	0.891	0.693	0.713	0.321	0.448	0.954	0.980	0.946	0.963	0.993	0.993	0.974	0.816	0.999	1	0.952	0.931	0.863	0.833
I23	0.742	0.879	0.928	0.875	0.883	0.877	0.878	0.910	0.659	0.694	0.262	0.392	0.988	0.984	0.949	0.936	0.972	0.973	0.986	0.802	0.964	0.952	1	0.985	0.793	0.742
I24	0.779	0.898	0.936	0.880	0.924	0.925	0.900	0.947	0.738	0.766	0.335	0.463	0.996	0.965	0.956	0.953	0.957	0.949	0.960	0.834	0.941	0.931	0.985	1	0.830	0.779
I25	0.765	0.878	0.875	0.788	0.862	0.874	0.847	0.863	0.849	0.891	0.665	0.754	0.857	0.814	0.869	0.894	0.847	0.822	0.806	0.920	0.851	0.863	0.793	0.830	1	0.995
I26	0.726	0.837	0.830	0.735	0.816	0.830	0.800	0.817	0.824	0.868	0.681	0.762	0.811	0.769	0.827	0.858	0.809	0.785	0.767	0.901	0.818	0.833	0.742	0.779	0.995	1

Anexo 6. VALORES Y VECTORES PROPIOS DEL ACP

Se hace el cálculo de los valores propios asociados a una dimensión, la cual está relacionada a su vez con un vector propio que es una combinación lineal de las intensidades LIBS originales, I_i . Ninguno de los vectores propios está correlacionado entre sí y los valores propios reflejan la calidad del proceso de reducción de la dimensionalidad de los datos originales ^[41].

Tabla A.6.1. Valores propios de la matriz de correlación.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Valor propio	22.126	2.509	0.708	0.272	0.194	0.114	0.047	0.020	0.008	0.002
Variabilidad (%)	85.100	9.649	2.722	1.047	0.745	0.440	0.180	0.076	0.032	0.009
% acumulado	85.100	94.749	97.472	98.519	99.263	99.703	99.883	99.959	99.991	100.000

De la tabla, se puede inferir que tan solo con el primer componente principal (F1) con valor propio 22.126, se podría explicar el 85% aproximadamente $\left(\frac{\text{Valor propio}}{\text{tamaño de las muestras}} \times 100 = \frac{22.126}{26} \times 100 = 85.1\% \right)$ de la variabilidad total. Y con los dos primeros componentes principales (F1 y F2), con valores propios de 22.126 y 2.509, se puede explicar el 95% de la variabilidad total. Esto quiere decir en este caso que bastan las dos nuevas variables para recoger la mayor cantidad de información de los datos originales de modo tal que la dimensión del problema original (26) se ha reducido a un problema bidimensional ^[31-34].

Anexo 7. VECTORES PROPIOS

A continuación, se presenta la Tabla A4.1, misma que exhibe los vectores propios de la matriz de correlación. Se encuentran encolumnados y etiquetados como F1, F2, F3, ..., F10

Tabla A7.1. Vectores propios de la matriz de correlación

VECTORES PROPIOS:										
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
I1	0.19186367	0.12212303	-0.38262692	-0.0716937	-0.3280068	-0.34876519	-0.3838923	0.26406302	0.0021595	0.11735812
I2	0.20784909	0.05741107	-0.10792203	-0.18176194	-0.17421385	0.30427336	-0.07449134	-0.17408491	-0.37274785	-0.2568324
I3	0.20887209	0.00172142	-0.03222019	-0.27955295	-0.04548719	0.31079558	0.00248999	0.00207764	-0.36949329	-0.2109842
I4	0.20047512	-0.03776556	-0.32442704	0.01875788	-0.30175657	0.31504397	0.22060467	0.25314947	-0.07204387	0.03349999
I5	0.2077912	0.04507117	-0.21723061	-0.00714233	0.14422066	-0.00268119	-0.20019738	0.01156151	0.1546515	0.12666454
I6	0.20718073	0.05647364	-0.19316709	0.03981848	0.24585574	-0.00222145	-0.25708282	0.03305226	0.21594266	-0.30261725
I7	0.20314108	-0.01446161	-0.24962312	0.24030594	-0.08875144	0.43199834	0.19842415	-0.01619749	0.4678135	0.16668562
I8	0.20856717	-0.00387196	-0.19210624	0.04957821	0.16869764	0.03044869	-0.30483416	-0.18491247	0.0567911	-0.02756228
I9	0.18465724	0.2472821	-0.22207792	0.37909593	0.1355286	-0.25125342	0.36614003	-0.13543888	-0.28497313	-0.04040031
I10	0.189743	0.27039514	-0.06178315	0.10168482	0.20598771	-0.1433558	0.26607631	-0.08631981	-0.21836917	0.1425911
I11	0.11591993	0.51085088	0.19061955	-0.27214562	-0.07659702	-0.0327465	0.06590143	0.01519011	0.27882275	0.04251332
I12	0.14056091	0.46048481	0.1522342	-0.20280907	-0.06610719	0.02611489	0.17553726	-0.19178013	0.14898597	0.06507348
I13	0.20534224	-0.13638516	0.04262514	-0.02915366	0.3078217	0.02391892	0.01987029	0.1099014	0.15011429	0.06565732
I14	0.20231423	-0.18422242	0.03154018	-0.11788074	-0.0880897	-0.14143016	0.05860074	0.10525118	-0.13393028	0.42595572
I15	0.20880224	-0.05727381	-0.00947434	-0.08208292	0.0448152	-0.37896926	0.26897395	0.48055545	0.06580754	-0.42497338
I16	0.20978838	-0.06494037	-0.01885765	0.14242471	-0.06206407	-0.18356187	-0.19639832	-0.41668534	-0.03507509	0.02332953
I17	0.20326841	-0.16868371	0.09108274	-0.00535085	-0.15209843	-0.16013157	-0.03794983	-0.19818282	-0.11318297	0.2742348
I18	0.19884451	-0.20496148	0.12319167	-0.0266063	-0.17591193	-0.15145001	0.04461753	-0.07190593	0.03940443	0.06405059
I19	0.19405004	-0.22772334	0.20502189	-0.1501746	0.05760751	-0.00376339	0.00035322	0.09137148	-0.04653646	-0.08684289
I20	0.19758596	0.17250708	0.20337018	-0.33313573	0.04514379	0.00210593	-0.18646557	0.02149965	0.00169119	0.06933456
I21	0.20069729	-0.17770017	0.14836712	0.04073034	-0.23832284	-0.05901794	0.13182285	-0.15285543	0.28840777	-0.26957287
I22	0.20009851	-0.16773722	0.17948816	0.09310434	-0.27954125	-0.08084901	0.14573037	-0.25212382	0.12439695	-0.18862662
I23	0.19790963	-0.20600911	0.05892923	-0.18493409	0.24113376	0.10534632	0.2006915	0.14528948	-0.00101044	0.35832344
I24	0.20211657	-0.14377401	0.01577222	-0.07338101	0.4646752	0.04864146	-0.0066676	-0.16224038	0.00318137	-0.11919622
I25	0.19548498	0.11550721	0.32932098	0.37271653	0.01138922	0.17928712	-0.14771203	0.26520969	-0.18773857	0.00326129
I26	0.18760278	0.13912922	0.40344416	0.43285588	-0.05804492	0.12176285	-0.25733929	0.22741453	-0.0375148	0.03226155

Anexo 8. COMPARACIÓN CUALITATIVA

Tabla A8.1 Elementos identificados con LIBS que no fueron identificados con XRF.

Elemento identificado	# de líneas espectrales	Longitud de onda (nm)					
Al	1	396.15					
Be	1	527.08					
Bk	1	527.2					
Ca	6	422.67	422.67	558.88	616.21	643.9	646.24
Ca I	4	393.37	396.85	854.21	866.21		
Cs	1	455.53					
Dy	2	412.11	561.11				
Sc	1	393.34					
Sn II	1	558.88					
Eu II	1	393.05					
K	2	766.49	769.89				
Yb	1	766.95					
Li	1	670.79					
Mg	1	518.03					
Ne	1	616.36					
Na	4	588.89	589.6	819.5			
Pr	1	395.94					
Th II	1	318.02					
U II	2	393.2	422.77				
Zr	1	422.77					

Anexo 9. IDENTIFICACIÓN CON LIBS ANALYZER

Líneas espectrales identificadas con ayuda de LIBS Analyzer

# DE LÍNEA	ELEMENTO	λ (NM)	# TOTAL LÍNEAS
1	Al	308.2	4
2	Al	309.3	
3	Al	394.4	
4	Al	396.2	
5	Ba I	455.4	3
6	Ba I	493.41	
7	Ba I	553.55	
8	Ca	422.67	10
9	Ca	445.49	
10	Ca	518.88	
11	Ca	527.03	
12	Ca	558.85	
13	Ca	585.85	
14	Ca	612.22	
15	Ca	616.21	
16	Ca	643.90	
17	Ca	646.24	
18	Ca I	315.9	6
19	Ca I	317.93	
20	Ca I	393.37	
21	Ca I	396.85	
22	Ca I	854.21	
23	Ca I	866.21	
24	Co	356.94	1
25	Cr	427.48	1
26	Fe	358.12	3
27	Fe	373.49	
28	Fe	438.35	
29	K	766.49	2
30	K	769.89	
31	Na	588.89	4
32	Na	589.60	
33	Na	818.30	
34	Na	819.5	
35	Sr	460.73	1
36	Ti	363.55	5
37	Ti	375.29	
38	Ti	430.59	
39	Ti	453.47	
40	Ti	498.21	
41	Ti I	323.45	5
42	Ti I	334.90	
43	Ti I	336.10	
44	Ti I	337.30	
45	Ti I	338.40	