

**ANÁLISIS CUALITATIVO Y SEMI-CUANTITATIVO DE MICROFÓSILES
PROVENIENTES DEL DEPARTAMENTO DE BOYACÁ UTILIZANDO
ESPECTROSCOPIA DE μ -PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (μ -LIBS)**

SANDRA LILIANA HERRERA CELIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012**

**ANÁLISIS CUALITATIVO Y SEMI-CUANTITATIVO DE MICROFÓSILES
PROVENIENTES DEL DEPARTAMENTO DE BOYACÁ UTILIZANDO
ESPECTROSCOPIA DE μ -PLASMA INDUCIDA POR LÁSER (μ -LIBS)**

SANDRA LILIANA HERRERA CELIS

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar por el título
de QUÍMICA**

**Director:
ENRIQUE MEJÍA OSPINO
Dr. Ciencias Químicas**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**A mi mamá Fanny Celis
Por su colaboración y amor**

**A mi hermano Sergio por su
Compañía, ayuda y amistad**

AGRADECIMIENTOS

Agradezco especialmente:

A DIOS porque sin su voluntad apoyo y luz no habría encontrado el camino correcto.

A mi madre Fanny Celis porque con su apoyo y buena formación me dirigió hacia mi realización personal y profesional, por su especial entrega y sacrificio.

A mi hermano Sergio, por su colaboración constante apoyo y amistad incondicional.

Al profesor Enrique Mejía Ospino director de este proyecto por su paciencia, apoyo y múltiples enseñanzas.

Al profesor Rafael Cabanzo por su increíble aporte intelectual y humano.

A mis compañeros del laboratorio de espectroscopia atómica y molecular LEAM.

A la escuela de Geología por la facilitación de las muestra que dieron lugar a este proyecto de investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. CONCEPTOS GENERALES	17
1.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA	17
1.2 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)	19
1.3 LIBS COMO HERRAMIENTA DE IDENTIFICACIÓN Y DISCRIMINACIÓN DE MATERIALES GEOLÓGICOS	25
1.3.1 Dificultades de LIBS con muestra geológicas.	26
1.4 MICROFÓSILES	27
1.4.1 Tipos de microfósiles	27
1.4.2 Foraminíferos	28
1.4.3 Estructura	28
1.4.4 Utilidad geológica de los microfósiles	29
2. ESTADO DEL ARTE	30
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
3.1 MONTAJE EXPERIMENTAL	34
3.1.1 El láser Nd: YAG.	35
3.1.2 Sistema estereoscópico de enfoque.	36
3.1.3 Soporte del microscopio	37
3.1.3 Porta – Fibra.	38
3.1.4 Espectrómetro. Se	39
3.1.5 Plato del microscopio con desplazamiento longitudinal.	39
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	41
4.1 PRUEBAS PRELIMINARES Y SELECCIÓN DE ESPECTROS	41
4.2 ANÁLISIS CUALITATIVO	42
4.3 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL PLASMA	46

4.4 ANÁLISIS A PROFUNDIDAD	47
4.5 MAPEO	50
4.6 RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA	52
4.7 PRECISIÓN EN LOS DATOS ANÁLITICOS	54
CONCLUSIONES	57
RECOMENDACIONES	59
BIBLIOGRAFÍA	60
ANEXOS	69

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama esquemático de los seis pasos del proceso LIBS	20
Figura 2. Esquema de un sistema LIBS típico (1) Láser de pulso cortó, (2) sistemas ópticos de enfoque del haz láser sobre la muestra, (3) un espectrómetro y (4) sistema de cómputo procesador de las señales.	21
Figura 3. Mecanismo de interacción láser-materia (Ortiz y Blanco (2005))	22
Figura 4. Evolución temporal de la radiación emitida por el plasma	24
Figura 5. Montaje experimental	35
Figura 6. Fotografía del láser pulsado Nd: YAG (<i>Quanta Ray Spectra Physics, Indi</i>)	36
Figura 7. Fotografía frontal del microscopio SM-LUX-POL <i>Leitz</i> .	37
Figura 8. Soporte de hierro para el microscopio, atornillado a la mesa de trabajo y con ajuste de altura.	38
Figura 9. (a) y (b) Vistas laterales del sistema porta fibra.	38
Figura 10. Esquema del porta fibra acoplable al microscopio óptico	39
Figura 11. Esquema del plato del microscopio con desplazamiento longitudinal	40
Figura 12. Ventana de 780: Observación de las líneas de Potasio	41
Figura 13. Ventana 580: Observación de las líneas 5890,0 y 5895,9 provenientes de Na (I).	42
Figura 14. Espectros para (a) potasio en roca, (b) potasio en fósil, (c) Sodio en roca, (d) Sodio en fósil	45
Figura 15. Espectros para roca y fósil en la ventana de 280 nm donde se observan líneas de emisión para silicio, magnesio, hierro y calcio.	46
Figura 16. Perfiles a profundidad basada en las líneas de (a) potasio, (b) sodio y (C) calcio.	49
Figura 17. Mapeo de un microfósil en la ventana de 780 nm.	51

Figura 18. Esquema de la muestra sobre el plato acoplado con el sistema de desplazamiento y medición milimétrica *Olympus (Japan)* del microscopio

52

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de microfósiles calcáreos	27
Tabla 2. Clasificación de los microfósiles foraminíferos de acuerdo al tipo de cámaras	29
Tabla 3. Parámetros experimentales de operación del láser Nd:YAG	36
Tabla 4. Elementos mayoritarios encontrados en la roca matriz y en el microfósil	43
Tabla 6. Parámetros espectroscópicos para las líneas de emisión de potasio en la ventana de 7800 nm.	47
Tabla 7. Valores experimentales de intensidades de las líneas y valores de las constantes utilizadas para el cálculo de la relación estequiométrica para 3 ensayos en cada muestra.	53

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A1. Comparación espectros en la ventana de 780nm para observación de líneas de emisión de potasio.	69
ANEXO A2. Comparación espectros en la ventana de 580 nm para observación de líneas de emisión de Sodio	70
ANEXO A3. Comparación espectros en la ventana de 400 nm para observación de líneas de emisión de Calcio	71

RESUMEN

TÍTULO: Análisis cualitativo y semi-cuantitativo de microfósiles provenientes de Samacá departamento de Boyacá por medio de espectroscopia de μ -plasma inducida por láser (μ -LIBS)

Herrera Celis, Sandra Liliana y Mejía Ospino, Enrique^{2**}

Palabras claves: μ -LIBS, Espectroscopia, ablación laser, microfósiles

Los microfósiles foraminíferos son muestras geológicas de gran importancia por su carácter de marcadores biológicos que permiten llevar a cabo la reconstrucción paleoambiental y paleoclimática de una zona específica.

En este trabajo, se diseñó y construyó un montaje que acopló Microscopía óptica en modo estereoscópico con Espectroscopía de μ -plasma inducida por láser (μ -LIBS), para llevar a cabo el análisis elemental de conchas de foraminíferos bentónicos. Se encontró que los elementos mayoritarios tanto en la roca matriz como en los microfósiles son (K, Na, Ca, Mg, Fe y Si), su reconocimiento se llevó a cabo gracias a las diferencias de intensidad y por ende de concentración de los mismos, lo cual se manifestó espectralmente en la intensidad de las líneas de emisión.

Se llevó a cabo también, un mapeo de la muestra en la ventana de 780 nm región donde se observan las líneas más intensas para K, demostrando que esta técnica es completamente viable para el mapeo de muestras geoquímicas; asimismo, se realizó el perfilamiento a profundidad de los especímenes donde se demostró que no hay un patrón de comportamiento de los elementos mayoritarios, hipótesis confirmada al llevar a cabo la relación estequiométrica de K/Na y Ca/Na que fue casi aleatoria en su totalidad.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director Enrique Mejía Ospino

ABSTRACT

TITLE: Qualitative and semi-quantitative analysis of microfossils from Boyacá Samacá through μ -spectroscopy laser-induced plasma (μ -LIBS)*

Herrera Celis, Sandra Liliana and Mejía Ospino and, Enrique² **

Keywords: μ -LIBS, spectroscopy, laser ablation, microfossils

The microfossils foraminifera are very important geological samples by their nature biological markers bearing paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction in a specific area.

In this paper, we design and build an assembly that mode coupling optical microscopy stereoscopic with Laser-Induced breakdown μ -Spectroscopy (μ -LIBS) to carry out elemental analysis of benthic foraminifera shells. It was found that the major elements in both the rock matrix as in the microfossils are (K, Na, Ca, Mg, Fe and Si); recognition was carried out thanks to the concentration differences of the same spectral intensity shown emission lines.

It also carried out a mapping of the sample in the window region 780 nm where are observed most intense lines for K, showing that this technique is completely viable for mapping geochemical samples, also was conducted in-depth profiling of specimens which showed that there isn't a pattern of behavior of the major elements, a hypothesis confirmed by carrying out the stoichiometric ratio of K / Na and Ca / Na which was almost entirely random.

LIBS technique proved to be robust enough to carry out the qualitative and semi-quantitative as well as microfossils to study their profiles and their analysis rofundidaddimensional or longitudinal scan through the mapping.

* Thesis of degree

** Faculty of Science, School of Chemistry, Director: Enrique Mejía Ospino

INTRODUCCIÓN

Los foraminíferos son animales microscópicos, pertenecientes al zooplancton, sus conchas generalmente compuestas de caliza (CaCO_3), fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) o Sílice (SiO_2); dichos animales una vez terminado su ciclo de vida, se convierten en microfósiles que son de vital importancia puesto que permiten estudiar las variaciones isotópicas del oxígeno, carbono marino y diversos elementos que ofrecen claves sobre las temperaturas del agua, la existencia o no de glaciaciones continentales, el volumen de los hielos e incluso el funcionamiento de las corrientes marinas; las relaciones en su composición permiten conocer las transiciones en el hábitat marino de sus diferentes especies como índices de la evolución climática. Asimismo, el análisis de la concentración de algunos elementos como Na, K, Mg y Ca presentes en pequeñas cantidades en sus conchas, es utilizado en la investigación paleoceanográfica y paleoclimática gracias a la amplia distribución, rápida producción y transferencia al fondo marino de los microfósiles, que les permite actuar como una bomba biológica [1].

Por lo anterior entre muchas otras razones es importante que se desarrollen nuevas y modernas técnicas de análisis de microfósiles foraminíferos como herramienta de trabajo en diversas ciencias como Geología, Paleontología y Biología; específicamente en nuestro país sería una estrategia útil a la hora de caracterizar y recrear las condiciones paleoambientes de una zona específica y, por lo tanto, su aplicación a posibles fuentes en el desarrollo e investigación de numerosas industrias como combustibles, minería, ingeniería y ambiental.

Se han invertido millones de dólares hasta la actualidad en investigaciones acerca de la composición, distribución y correlación estratigráfica de los microfósiles, mediante técnicas básicas como la observación bajo luz

polarizada de láminas delgadas y la marcha analítica, así como otras tantas más sofisticadas como la difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía RAMAN y EMPA (Análisis electrónico por microsonda), pero ninguna técnica ha conseguido resultados en tiempo real y tan precisos como la Espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS) [2].

La espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS) combina la generación de un plasma al hacer interaccionar una muestra con un láser de alta intensidad con la espectroscopía de emisión atómica; enfocando el haz láser directamente sobre la superficie de un microfósil sin retirarlo de la matriz sedimentaria, se esperaría obtener la composición elemental de dicho caparazón. Esta herramienta hasta el momento en Colombia no ha sido utilizada para este fin puesto que las técnicas de análisis convencional se basan en la caracterización geológica, mediante la observación microscópica de láminas delgadas ya sea con un microscopio óptico o de fluorescencia; sin embargo, siendo LIBS un técnica sencilla que no necesita tratamiento previo de la muestra y que aporta resultados confiables de manera inmediata, se presenta como una herramienta alternativa acoplada con microscopía óptica que genera un dispositivo μ -LIBS especialmente favorable para este tipo de muestras , ya que el aislamiento de las mismas presumiblemente mezclaría la muestra con la matriz lo que produciría falsos positivos.

En este trabajo de tipo experimental se analizó cualitativa y semi cuantitativamente muestras de foraminíferos provenientes del municipio de Samacá, departamento de Boyacá, Colombia por medio de μ -LIBS, como herramienta de caracterización paleoambiental de dicha zona; por otro lado, se realizó un mapeo de la muestra y un análisis del comportamiento respecto a la ubicación en la matriz, así como un análisis a profundidad de la misma.

1. CONCEPTOS GENERALES

1.1 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA

Según la teoría atómica, un átomo se concibe como un sistema compuesto por un núcleo con uno o más electrones ocupando ciertos orbitales que representan la probabilidad de encontrar el electrón en una posición relativa al núcleo. Los átomos solo pueden existir en determinados niveles energéticos y el de menor energía es conocido como el estado fundamental. Los estados de energía superiores se denominan estados excitados. La transición entre estados de energía se produce por absorción o emisión de un fotón, de manera que la frecuencia característica de esta transición (ν) viene determinada por la relación:

$$\nu = \Delta E / h; \Delta E = E_f - E_i \quad (1)$$

Donde h es la constante de Planck y ΔE la diferencia de energía entre los estados inicial (E_i) y final (E_f). La medición e interpretación de la radiación electromagnética emitida, dispersada o absorbida por átomos, moléculas u otras especies químicas, se puede utilizar para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición química y estructural de la muestra. Los métodos atómicos de emisión se basan en la medida de la radiación emitida por los átomos de una muestra principalmente en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético, mediante un proceso de tipo excitación-relajación [3,5]:



La energía utilizada en el proceso de excitación puede proceder de diversas fuentes, dando lugar a la implementación de varias técnicas espectroscópicas como lo son la fluorescencia de rayos X, espectrometría de emisión por chispa,

plasma generado por acoplamiento inductivo de radiofrecuencia (ICP) y la espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) entre otros [6,7].

Las líneas espectrales de emisión son utilizadas para determinar la presencia de las especies en el plasma. La intensidad de una línea de emisión depende de la población en el estado superior (N_s), de la probabilidad de transición del estado superior al inferior (A_{si}) y la diferencia de energía entre ambos estados ($E_{\text{fotón}}$).

$$I = A_{si} N_s h \nu \quad (2)$$

A su vez la población en el estado superior sigue la distribución de Boltzman que se expresa:

$$N_s = g_s \left(\frac{N}{Z} \right) e^{(-E_s/KT)} \quad (3)$$

Donde N es la concentración de especies en el estado inferior, Z es la función de partición total de átomo, g_s es el peso estadístico el estado excitado, E_s es la energía del estado excitado, K es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

Por lo cual la intensidad se puede expresar como:

$$I = A_{si} h \nu \left(\frac{N}{Z} \right) g_s e^{(-E_s/KT)} \quad (4)$$

Se puede observar que la intensidad está determinada en gran medida por la concentración y la temperatura, entonces se puede utilizar las líneas de emisión para determinar la concentración de un elemento.

La determinación espectroscópica de especies atómicas solo se puede llevar a cabo dentro de un medio gaseoso, en el cual los átomos individuales y/o iones elementales están separados. Por lo cual la eficiencia y reproducibilidad del proceso de atomización determina en gran parte la sensibilidad, precisión y exactitud del método.

El plasma generado por la ablación láser de una muestra, alcanza temperaturas del orden de los 10000 K y su tiempo de duración después del pulso láser está alrededor de los microsegundos. A estas temperaturas, los átomos son ionizados y excitados, al relajarse emiten radiación, la cual es observada en las regiones del espectro ultravioleta, visible o infrarrojo cercano.

1.2 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

La espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS) es una técnica espectroscópica de emisión atómica que hace posible la determinación de la composición elemental en tiempo real de cualquier tipo de sustancia sea sólida, líquida o gaseosa, en la cual un láser de alta potencia se usa como fuente de muestreo y excitación, mediante la ablación de pequeñas cantidades de material (pg o ng), y la formación de un μ -plasma. El proceso comprende un conjunto de fenómenos complejos que ocurren en varios pasos. La formación del plasma se inicia con la absorción de la energía electromagnética por parte de la muestra, cuando el haz láser irradia la superficie de la muestra con energía suficiente para generar el μ -plasma de alta temperatura que durante su enfriamiento genera la emisión de especies iónica, atómicas y fragmentos moleculares, según la duración del pulso y la irradiancia del láser (energía del pulso por unidad de área

por unidad de tiempo), puede primar uno de los dos procesos siguientes: evaporación o ablación [8-10].

La ablación es una extracción de material por un proceso explosivo que ocurre cuando sobre cualquier superficie de una muestra se focaliza un haz láser de pulsos cortos y alta irradiancia, superior a 10^9 W/cm^2 : la superficie del material, al interactuar con la radiación electromagnética, se calienta instantáneamente alcanzando su temperatura de evaporación a través de una absorción no lineal fotónica (absorción multifotónica), presentándose una descomposición del material y otros mecanismos adicionales no muy bien definidos [9].

La interacción explosiva ha sido descrita como un mecanismo no térmico, se observa fundición alrededor del cráter, evaporación; expulsión de átomos, iones, especies moleculares y fragmentos de materia, ondas de choque, deformación del material, iniciación y expansión del plasma, y un híbrido de estos y otros procesos (ver figura 1).

Figura 1. Diagrama esquemático de los seis pasos del proceso LIBS

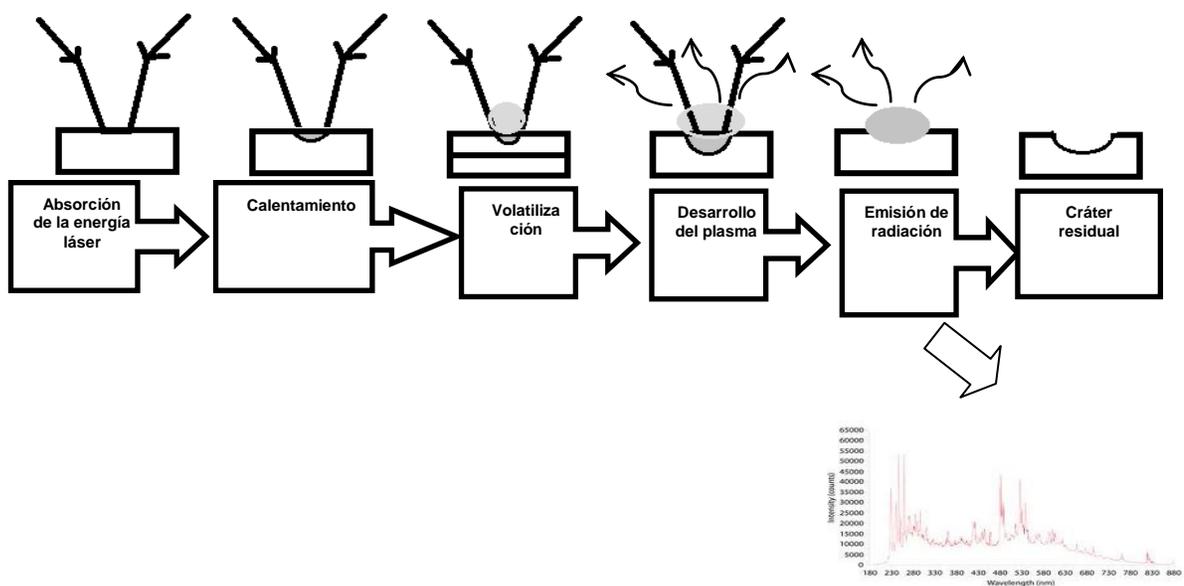
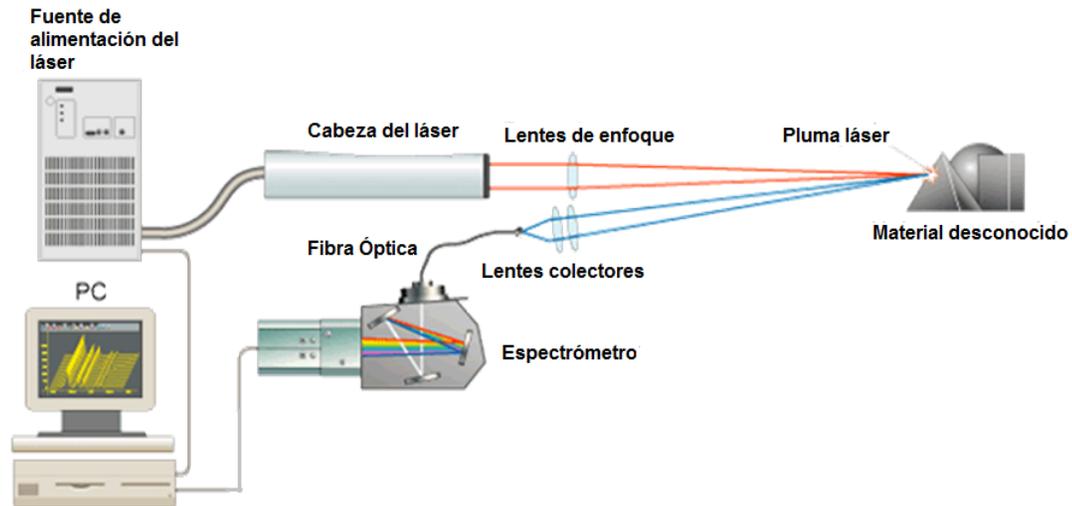


Figura 2. Esquema de un sistema LIBS típico (1) Láser de pulso cortó, (2) sistemas ópticos de enfoque del haz láser sobre la muestra, (3) un espectrómetro y (4) sistema de cómputo procesador de las señales.

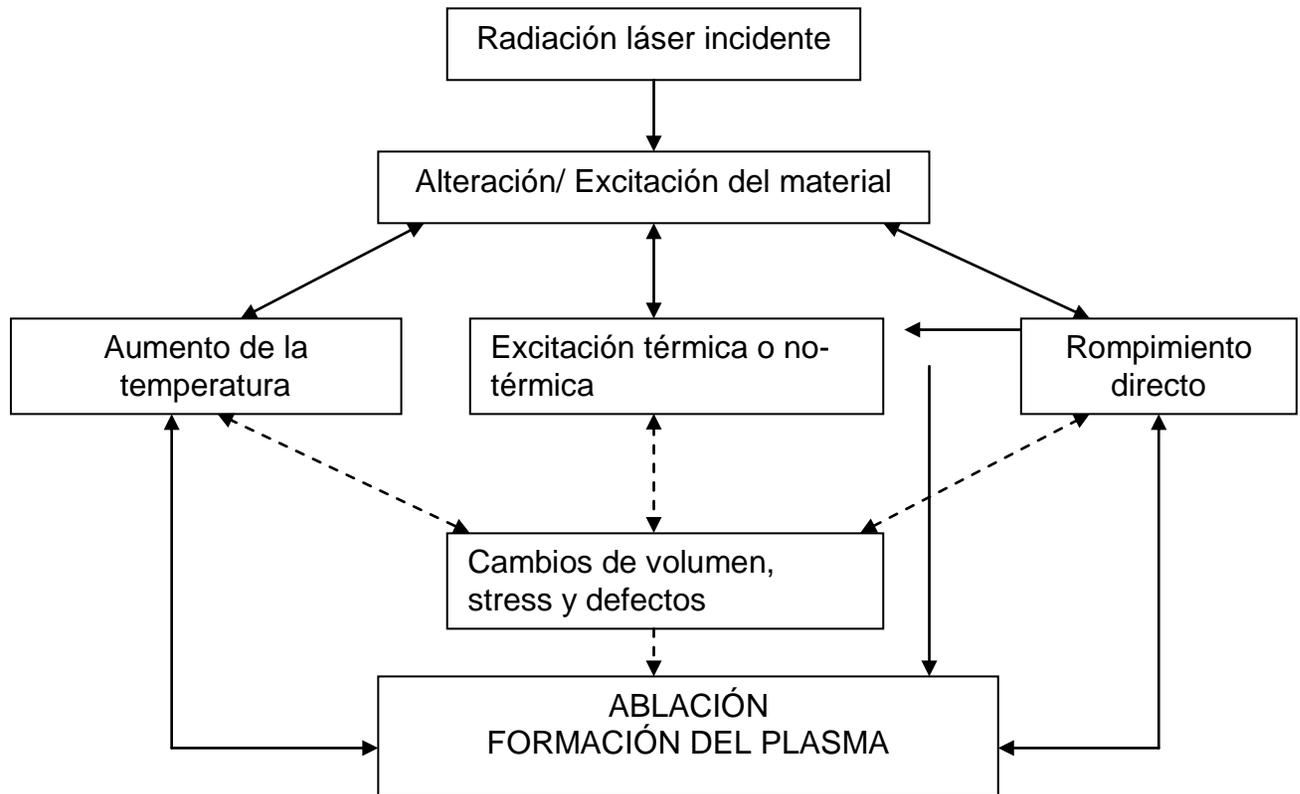


La mínima densidad de potencia que se necesita para producir un plasma es llamada *umbral del plasma*; depende de la muestra, del tipo de láser, y las condiciones del entorno (Pozhidaev and Fatievskii, 1981).

Hay dos maneras de generar electrones y por lo tanto la formación de un plasma inducido por láser (LIBS): *absorción multifotónica* e *ionización inducida por colisión*.

El proceso de absorción multifotónica consiste en la absorción simultánea de un cierto número de fotones por un átomo o molécula hasta alcanzar su estado de ionización. Al inicio de este proceso se produce una pequeña cantidad de electrones en el volumen focal; luego la densidad electrónica va creciendo linealmente con el tiempo, hasta la generación del plasma. Este proceso es más importante para longitudes de onda corta de láser ($\lambda \leq 1\mu\text{m}$) o para presiones bajas ($P \leq 10$ torr) (Weyl, 1981).

Figura 3. Mecanismo de interacción láser-materia (Ortiz y Blanco (2005))



Por otra parte, en la ionización inducida por colisión los átomos son excitados y se ionizan liberando electrones con tan alta energía, que al chocar con otros átomos los ionizan haciendo que la densidad de electrones crezca exponencialmente con el tiempo; este proceso es dominante a altas presiones y longitudes de onda larga (Bye and Perry et.al, 1993) [Cabalin & Laserna(98)].

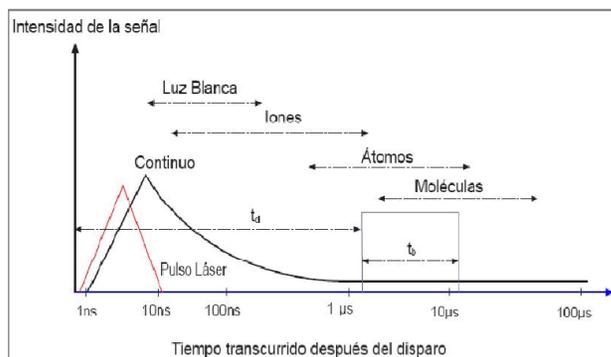
La evolución del plasma puede dividirse en varias etapas. La inicial (0-100 ns) la cual se caracteriza por una alta densidad electrónica e iónica y temperaturas alrededor de 20000 K, el espectro de emisión en esta etapa se caracteriza por un fondo continuo debido a las colisiones entre electrones libres, iones y átomos. Después de los 300 ns se pueden observar líneas de emisión de iones y átomos que se imponen sobre el fondo continuo. Debido a la alta densidad electrónica estas líneas de emisión aparecen ensanchadas por el efecto *Stark*. Finalmente, el

plasma se expande y enfría, los iones se recombinan, en esta etapa la señal ruido del espectro disminuye rápidamente y las líneas de emisión atómica se van volviendo más delgadas y finas.

Sabiendo que el plasma es un sistema heterogéneo para el cual es muy difícil conseguir condiciones de equilibrio total, se puede suponer que en las regiones adyacentes al sitio de observación las distribuciones de sus propiedades se mantienen en equilibrio, estas regiones se dicen que están en Equilibrio Termodinámico Local (LTE), esta aproximación permite modelar plasmas. El LTE debe cumplir las siguientes condiciones (*Boumans, 1987*):

- Las temperaturas de excitación, ionización y disociación, de todas las especies, deben ser iguales.
- La energía cinética de todas las partículas con una temperatura común, debe ser descrita por las distribuciones de Maxwell sin importar la masa o carga neta.
- Las velocidades de excitación-relajación e ionización-recombinación deben ser aproximadamente iguales, las diferencias entre las formas directas e inversa de estas velocidades representan procesos radiativos y calentamiento de Joule (*Wooddroffe, 1980*).

Figura 4. Evolución temporal de la radiación emitida por el plasma



Fuente: A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, “Láser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications”, pág. 7.

Como el plasma es producido por una fuente pulsada el espectro resultante evoluciona rápidamente en el tiempo, como se muestra en la figura 4. Inicialmente las emisiones están gobernadas por luz blanca, un espectro continuo que presenta pequeñas variaciones en la intensidad respecto de la longitud de onda y no contiene información útil acerca de las especies presentes, esta luz es producida por Bremsstrahlung inverso y recombinación en el plasma mientras disminuye su temperatura.

En la práctica se deben tener en cuenta parámetros importantes como el tiempo de retardo (t_d), que es el tiempo entre el inicio de la formación del plasma y el inicio de la observación de la luz emitida, y el periodo sobre el cual se recoge la radiación o tiempo de integración (t_b), ambos del orden de microsegundos. Después del tiempo t_d y durante el periodo t_b las emisiones provenientes de especies atómicas son mucho más fuertes, siendo posible remover de los espectros el continuo que interfiere en la detección de la traza de los elementos presentes en la muestra.

La formación del plasma en la superficie de un sólido es un fenómeno altamente complejo que depende tanto del láser como de la naturaleza de la muestra; depende de la longitud de onda de trabajo, la duración del pulso y el grado de

acoplamiento de la energía del láser a la superficie de la muestra, la atmósfera y la presión del ambiente. Respecto a la muestra, se observa que dicho plasma depende de la cristalinidad de la muestra, la reflectividad óptica, y la textura de la superficie [8].

1.3 LIBS COMO HERRAMIENTA DE IDENTIFICACIÓN Y DISCRIMINACIÓN DE MATERIALES GEOLÓGICOS

LIBS se ha convertido en la actualidad en una herramienta promisoriosa y altamente implementada en el análisis de tipo geoquímico ya que tiene un atractivo potencial como herramienta portátil que genera respuestas en tiempo real de la composición elemental total de una muestra cualquiera.

Los atributos más importantes de LIBS como herramienta para análisis geoquímico incluyen:

- (1) Respuesta en tiempo real
- (2) Análisis in-situ sin necesidad de preparación previa de la muestra
- (3) Alta sensibilidad para átomos de bajo peso atómico los cuales ofrecen usualmente dificultad para ser determinados por otras técnicas
- (4) Todos los componentes del sistema LIBS pueden ser miniaturizados a un bajo costo para su implementación en trabajo de campo
- (5) Detección o análisis de tipo multi-elemental

LIBS es ahora una técnica lo suficientemente madura, robusta y asequible para permitir el análisis a nivel de laboratorio y campo abierto de todo tipo de muestra de interés geológico.

Ésta técnica permite además la identificación de minerales específicos por medio de su espectro LIBS total que cumple la función de huella digital del mismo, facilitando su correlación estratigráfica [9-10].

1.3.1 Dificultades de LIBS con muestra geológicas. El fenómeno que más problemas genera a la aplicación de esta técnica en muestras de tipo geológico es denominado el “Efecto matriz” el cual está relacionado con la naturaleza de la muestra, y se manifiesta cuando la presencia de un elemento en una muestra afecta la intensidad de emisión de otro elemento, es decir, cuando una especie inhibe la ionización de otra de menor potencial de ionización, la forma más adecuada de minimizar este fenómeno para efectos cuantitativos, consiste en construir patrones muy similares a la muestra mediante la combinación de los minerales que se encuentran en la misma.

También se debe tener en cuenta los efectos físicos de la matriz los cuales son más complejos de minimizar, estos se relacionan con la variabilidad intrínseca de la muestra, es decir, el grado de cristalinidad, la textura de la superficie, la coherencia y el endurecimiento; puesto que las rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas así como otro tipo de muestras geológicas están compuestas en su mayoría por minerales de los cuales hay 3800 minerales identificados, distribuidos en diferentes fases en proporciones variadas, Además, poseen diferentes porosidades, inclusiones de materiales externos y fracturas ocasionadas por el paso del tiempo que impiden una superficie relativamente uniforme que sea representativa a la hora de implementar LIBS puesto que una muestra irradiada con varios disparos arrojaría temperaturas de plasma diferentes.

Estos problemas se minimizan asegurando la homogeneidad de la muestra en una escala de ~ 100nm en la cual se forma aproximadamente el cráter por ablación [13-17].

1.4 MICROFÓSILES

Los microfósiles son restos de bacterias, protistas, fungi, animales y plantas, son los fósiles más útiles en la reconstrucción paleo ambiental y en la correlación edad-tiempo, para la industria petrolera, ambiental e ingeniería así como en la Geología [12-18].

La abundancia y pequeño tamaño de los microfósiles los hace especialmente aptos para los estudios en perforaciones, ya que bastan unos pocos gramos de muestra para su estudio. Por esto, y por la información que pueden brindarnos, son elementos de suma importancia en la prospección de diferentes recursos naturales como petróleo, gas, carbón, etc. También existen rocas formadas casi exclusivamente por microfósiles, como las diatomitas (diatomeas), las radiolaritas (radiolarios) que constituyen importantes fuentes de sílice para uso industrial, o la creta (cocolitofóridos y foraminíferos) [18].

1.4.1 Tipos de microfósiles. Se estudian con Lupa, microscopio óptico común, polarizado, o SEM; poseen esqueleto calcáreo (CaCO_3).

Tabla 1. Clasificación de microfósiles calcáreos

Tipo de microfósil	Fotografía (SEM)
Foraminíferos	
Cocolitofóridos	
Osctrácodos	

1.4.2 Foraminíferos

Reino: Protista

Phylum: Sarcodina

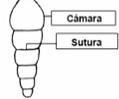
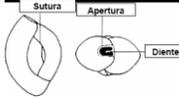
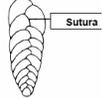
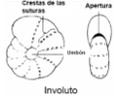
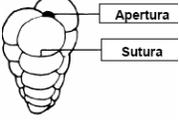
Clase: Rhizopoda

Orden: Foraminífera

Los foraminíferos son animales microscópicos, alrededor de 60 – 80.000 especies presentes desde el Cámbrico hasta hoy, pertenecientes al zooplancton. Sus conchas de caliza (CaCO_3) permiten estudiar las variaciones isotópicas del oxígeno y del carbono marino, y ofrecen claves sobre las temperaturas del agua, el volumen de los hielos e, incluso, el funcionamiento de las corrientes marinas. Además las variaciones en el hábitat marino de sus diferentes especies son también indicativas de la evolución climática. Así mismo, el análisis de la concentración de algunos elementos químicos presentes en pequeñas cantidades en sus conchas es utilizado en la investigación paleoceanográfica y paleoclimática [14-18]. Los micro foraminíferos están entre 200 y 600 μm de longitud, y los macroscópicos están entre 0,5 mm y 10 cm.

1.4.3 Estructura. Los foraminíferos poseen una primera cámara o prolúculo que puede estar distribuida en conchillas multiloculadas, pueden identificarse mediante la observación diversas características estructurales, como la distribución de sus cámaras, los tabiques o septos, las suturas, la abertura, los poros y la ornamentación.

Tabla 2. Clasificación de los microfósiles foraminíferos de acuerdo al tipo de cámaras

Tipo de cámara	Esquema Foraminífero	Tipo de cámara	Esquema Foraminífero
Uniseral		Quinqueloculinoide	
Biseral		Planiespiral	
Triseral		Troicodespiral	

1.4.4 Utilidad geológica de los microfósiles. En la precipitación de la calcita que forma las conchas de los foraminíferos, algunos iones de magnesio, estroncio, cadmio o boro, sustituyen a los iones de calcio, dependiendo de diversos factores que tienen relación con el clima por lo que el estudio de la proporción de estos elementos y otros depositados sobre los microfósiles calcáreos permite el estudio paleoambiental y paleoclimático de la fuente.

Los microfósiles de foraminíferos debido a sus cortos periodos de vida perteneces a un período específico de la historia, por ejemplo los foraminíferos bentónicos pertenecen al cámbrico llegando al reciente, mientras los planctónicos pertenecen al triásico, luego, la presencia de una especie determinada de estos especímenes es de por si un indicador de la historia lejana de una unidad estratigráfica.

2. ESTADO DEL ARTE

Desde las demostraciones iniciales de los principios de la espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS) en 1962, ha sido innumerable la cantidad de artículos publicados alrededor del mundo así como avances tecnológicos sobre esta técnica y relacionados con su aplicación. En los ochenta Omenetto y Peipmeir [3], realizaron las primeras monografías sobre el funcionamiento del láser, sus excelentes características y capacidades como la detección selectiva de átomos e iones. Sin embargo, los sistemas láser especializados para este fin eran muy complejos de operar o muy costosos. Es aquí donde nace LIBS como una técnica sencilla y capaz de llevar a cabo análisis de tipo multielemental con bajos costos y completamente automatizable. Alkemade [4,5] discutió la eficiencia de detección y las condiciones para detectar átomos sencillos; Winefordner [6] utilizando los avances de Alkemade desarrollo expresiones para la determinación de la eficiencia de detección y límites de detección para diferentes métodos analíticos. Hasta 1995 no se conocía la influencia de la longitud de onda en el análisis o específicamente en las figuras de mérito, Cabalín & Laserna [7] en 1998 estudiaron este efecto en la ablación de diversas matrices con diferentes propiedades térmicas y encontraron que el efecto es menor para mayores longitudes de onda y que el umbral de energía fue menor a longitudes de onda menores, concordando con la teoría del crecimiento tipo cascada de la densidad electrónica debido a que el efecto bremsstrahlung inverso es considerablemente más favorable en la región IR que la región UV, no obstante el acoplamiento láser es más efectivo a menores longitudes de onda, por lo cual llegaron a la conclusión que el plasma inducido por un láser UV tiene menor temperatura electrónica inicial que el inducido por infrarrojo CO₂. Además del estudio sobre el efecto de la longitud de onda, Perry et. al [13,14] estudio el efecto de acortar los tiempos de los pulsos de ms y ns a fs y ps, concluyó que para pulsos cortos los electrones iniciales formados por ionización multifotón contribuyen relativamente en una

fracción mayor a la densidad electrónica en comparación con el impacto de la ionización, la cual es dominante para pulsos largos; la energía del láser aumenta rápidamente y la tasa de calentamiento electrónico es mucho mejor que la tasa de transferencia de energía del sistema, por lo tanto el daño está limitado a una pequeña región de la muestra donde la intensidad del láser es suficiente para producir plasma sin daños colaterales.

Tien et al [13-16] examinó los procesos que afectan el umbral de daño sobre la muestra encontrando que el daño causado para pulsos cortos (fs) se desvía del típico para pulsos largos ($> 10\text{ps}$) ya que posee una dependencia al cuadrado del ancho del pulso. Lenzner et al. [16] Estudiando la ablación de la sílice fundida encontró que el fenómeno está dominado para pulsos mayores de 100 fs, por la avalancha de ionización, pero, para pulsos cortos ($\leq 10\text{fs}$), prevalece la ionización por efecto túnel y multifotón, por lo que para dichos pulsos la reproducibilidad de la ablación aumenta dramáticamente debido al fuerte incremento en la producción determinística de electrones por ionización multifotón. St-Onge et. al [17,18] estudió los efectos producidos comparando un láser de pulso sencillo y uno de pulso doble; se encontró que las intensidades de las líneas aumentaron considerablemente debido a un mayor volumen de gas emitido y una mayor masa de ablación, no obstante, las diferencias de temperatura del plasma y densidad electrónica estuvieron alrededor del 10 % y la desviación estándar se redujo en un factor de 2-3. Lunney & Jordan [19] desarrollaron un modelo para investigar la absorción del plasma, el grado de energía iónica y la profundidad de la ablación teniendo en cuenta las transiciones enlace-enlace y enlace-electrón libre, descubrieron una correlación entre dichos parámetros. Herman et. al [20] aparte del proceso de ablación, estudió el proceso de ignición del plasma comparando la ablación UV en analitos de carbono y metales.

La ionización multifotón y la fotoionización de estados excitados se consideraron importantes para metales con bajos potenciales de ionización, por el contrario,

para el carbón dichos procesos son poco probables debido a los altos potenciales de ionización, por lo que se necesitaría un láser con mayor intensidad para generar plasma. Callies et. al. [21] estudiaron el mecanismo de ablación UV y encontraron que para láseres *excimer* el efecto de bremsstrahlung inverso juega un rol menor que la dependencia de λ^2 , si bien un fuerte apantallamiento está presente, esto es debido a la formación de clusters condensados a través de la expansión del frente, además, se atenúa la intensidad del láser vía mecanismo de absorción de Mie. Yalcin et. al. [22] estudió la influencia de las condiciones ambientales y encontró evidencia que soporta el modelo Laser supported radiation wave model (LSRW), por el cual después del rompimiento inicial el plasma es calentado al punto de ser opaco al láser.

En cuanto al diagnóstico del plasma, Doyle [23] realizó mediciones del número de densidad electrónica, y determinó que este decrece linealmente con el aumento de la distancia del analito e incrementa de forma lineal aproximadamente en el mismo rango con la densidad de energía del láser y que la interacción láser-materia, esta es fuertemente dependiente de las propiedades termo físicas del material. Herman et. al. [24] comparando las líneas espectrales de metales experimentales en fase vapor con los perfiles teóricos, encontró al analizar el efecto *Stark* ampliado, un fenómeno de re-absorción incluso a niveles muy excitados, concluyendo que las medidas de kT_e obtenidas por el método gráfico de Boltzman pueden tener resultados incorrectos para kT_e muy altos [25-30].

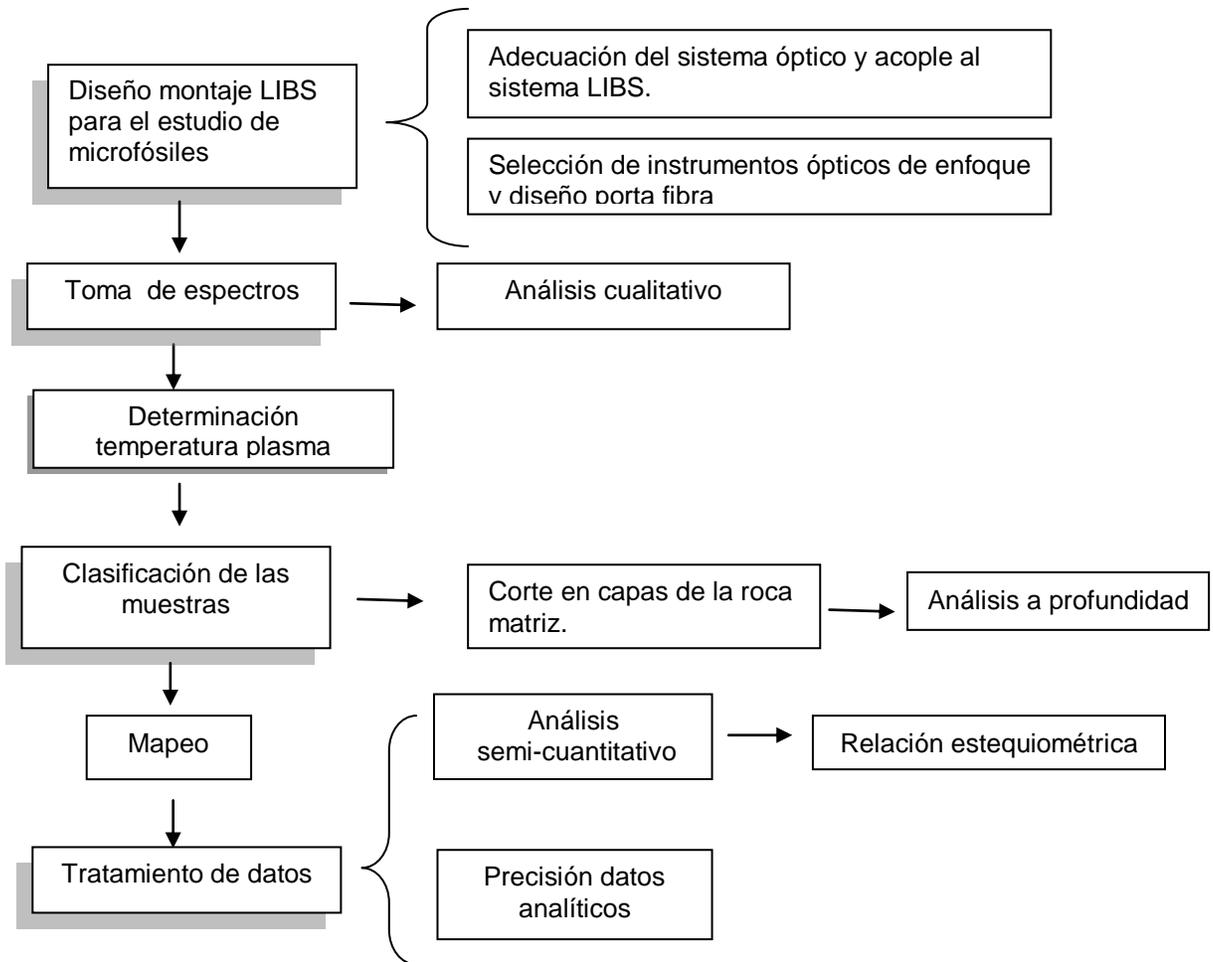
Nelson et. al. [26] estudiaron las posibilidades de generar imágenes a partir de LIBS, enfocando la emisión de plasma a un arreglo de 600 fibras ópticas hexagonalmente empacadas y linealmente en conjunto enfocadas hacia la CCD, de manera que se construyeron imágenes a una longitud de onda y posición específica, avance de gran importancia puesto que de una imagen se extrae gran cantidad de información [26-28]. Chaléard [31] trabajando específicamente con LIBS cuantificó las señales de emisión ópticas y corrigió los efectos de la matriz

asumiendo que las líneas de emisión son función de dos parámetros: la masa vaporizada y la temperatura de excitación del plasma; posteriormente se optó por la normalización por medio de la calibración tomando tasas de las intensidades de las líneas relacionando dos elementos mayoritarios y computando la temperatura del plasma usando el método de Boltzman, lo que mejoró considerablemente la precisión y la exactitud del método; asimismo, tanto las cantidades como las velocidades de traslación y la estabilidad del láser afectan fuertemente la precisión a diferencia de la calidad de la superficie de la muestra, la cual genera un efecto mínimo; teniendo en cuenta que se trabaje en una ventana espectral estrecha la resolución aumenta cuantiosamente [32-35].

Las aplicaciones de LIBS son muy diversas en el análisis de trazas de diversos elementos en alimentos, metales en suelos, análisis químico cuasi continuo de acero líquido de alta aleación bajo presión y soluciones acuosas complejas en configuración chorro [37-39], e incluso permite la posibilidad de obtener perfiles de profundidad de diversas muestras sólidas [39], así como el análisis de trazas de elementos en tejidos biológicos [40].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El estudio de microfósiles foraminíferos por LIBS se basó en la metodología que aparece ilustrada en el siguiente diagrama.

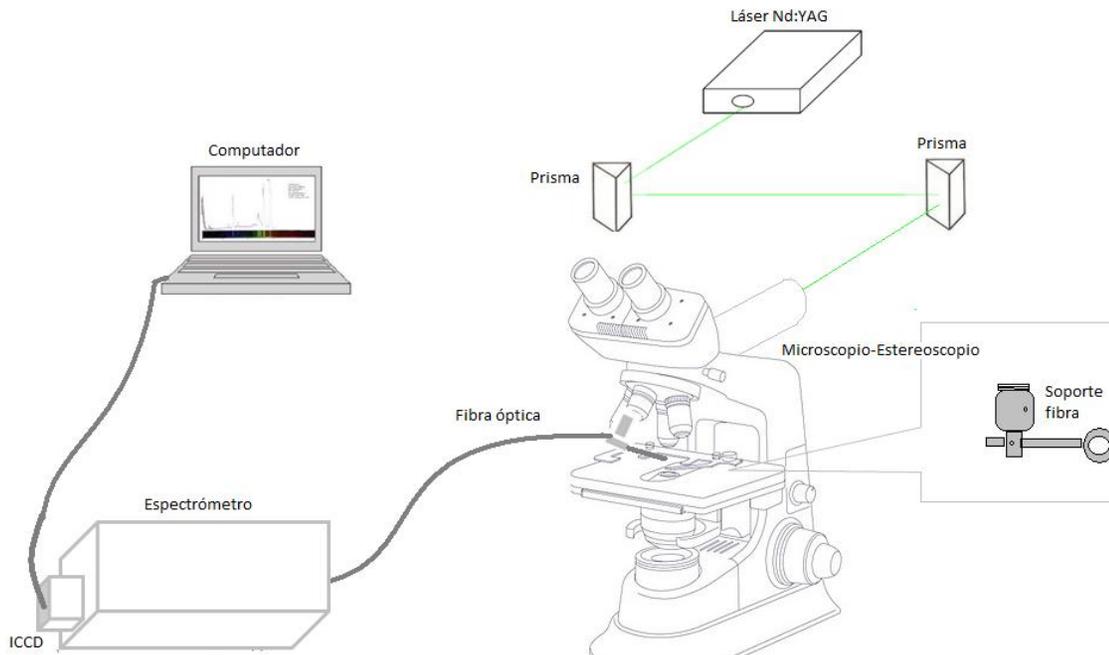


Fuente: Autora del proyecto

3.1 MONTAJE EXPERIMENTAL

En la figura 5, se puede observar el esquema general del montaje utilizado para el análisis de microfósiles foraminíferos, con el cual se realizó el análisis cualitativo y semi cuantitativo de muestras de diversas profundidades de rocas provenientes del municipio de Samacá, departamento de Boyacá.

Figura 5. Montaje experimental



3.1.1 El láser Nd: YAG. Como fuente de excitación se utilizó un láser pulsado de Nd: YAG (*Quanta Ray, Spectra Physics, Indi*) (A), perteneciente a la familia de los láseres de estado sólido.

Esta serie de láser cuenta con cuatro cristales (*Potassium Dideuterium Phosphate, KDP*) que permiten operar el láser a 1064, 532, 355 y 266 nm. El equipo cuenta con dos modos de operación, modo pulso corto y modo pulso largo. Para el primero el ancho temporal del pulso es de 2.5 ns aproximadamente, lo cual incrementa la energía del pulso. En el modo pulso largo, el polarizador de la celda Pockels se encuentra “abierto” permitiendo el paso libre de la radiación emitiendo pulsos de 200 μ s, aproximadamente. La energía por pulso puede variar de 450 a 55 mJ por pulso y el ancho del pulso está en el rango de 5 – 10 ns. La frecuencia del láser es de 10 Hz.

Los parámetros en los cuales fue operado el láser en este estudio son los siguientes:

Tabla 3. Parámetros experimentales de operación del láser Nd:YAG

Parámetro	Valor
Longitud de onda del láser	532 nm
Tiempo retraso	5 μ s
Tiempo de exposición	14 μ s
Número de disparos	5

Figura 6. Fotografía del láser pulsado Nd: YAG (Quanta Ray Spectra Physics, Indi)



3.1.2 Sistema estereoscópico de enfoque. El sistema de enfoque empleado está diseñado de manera que el haz láser se direcciona por medio de dos prismas triangulares hacia la entrada lateral de un microscopio SM-LUX-POL (*Leitz Wetzlar, Germany*) que permitió asegurar la ubicación del haz láser sobre el área de interés y la formación de un μ -plasma, al mismo tiempo, sobre el plato se ubicó

la muestra que fue observada a través de un objetivo (*Olympus, Japan*) de distancia focal 0,10 mm y un aumento de 10 veces el tamaño real de la muestra.

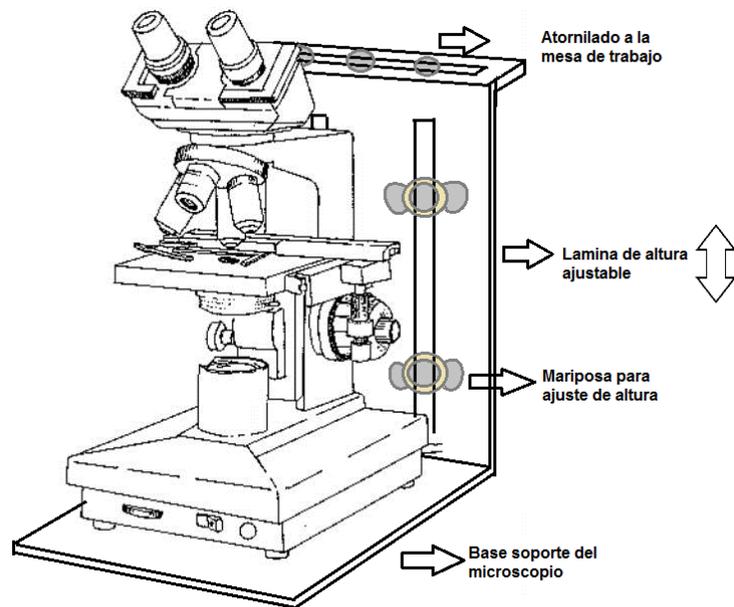
Figura 7. Fotografía frontal del microscopio SM-LUX-POL Leitz.



Este dispositivo no funciona como un microscopio óptico normal, por el contrario, se utilizó en modo espectroscópico, es decir, con una fuente de luz externa, ya que los microfósiles presentes en la roca matriz no podían ser atravesados por la luz, además, para LIBS es de mayor utilidad la observación en 3D de los especímenes a examinar de manera que se enfocó el objetivo del microscopio sobre un espécimen cuya superficie fuese lo más uniforme posible para efectos de minimización de cambios de temperatura del μ -plasma formado.

3.1.3 Soporte del microscopio Para asegurar la estabilidad de la señal emitida y por ende del μ -plasma generado, se diseñó un soporte en hierro forjado de tamaño adecuado y fijo a la mesa de trabajo, que sirvió de base al microscopio además de permitir el cambio de altura y permitir la entrada de la mayor cantidad radiación posible al sistema óptico ajustando la altura de manera que el haz atravesara la entrada lateral exactamente en el centro de la misma.

Figura 8. Soporte de hierro para el microscopio, atornillado a la mesa de trabajo y con ajuste de altura.



3.1.3 Porta – Fibra. A fin de mantener la distancia focal como un parámetro estable se hizo necesario el diseño de un sistema para soportar la fibra óptica lo más cercano posible a la muestra de manera constante, asegurando asimismo la exactitud de los resultados obtenidos, Las Figuras 9(a) y 9(b) muestran dicho sistema portando la fibra, y la figura 8 esquematiza el porta fibra desde una vista lateral.

Figura 9. (a) y (b) Vistas laterales del sistema porta fibra.

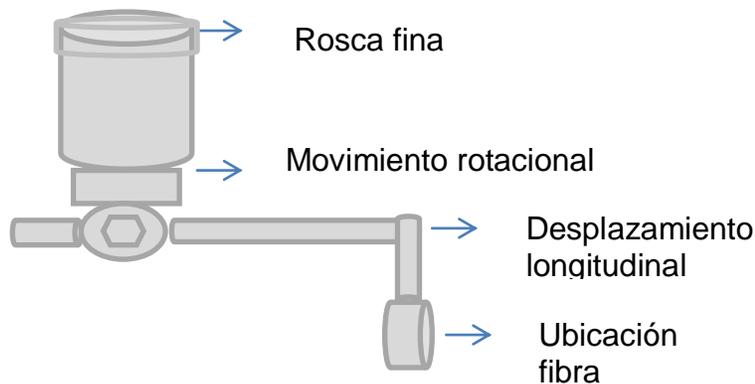


(a)



(b)

Figura 10. Esquema del porta fibra acoplable al microscopio óptico



Este sistema se diseñó con entrada de rosca fina que permitió el ajuste del mismo sobre el revolver simulando el comportamiento de un objetivo, igualmente, todo el sistema permite el movimiento longitudinal, rotacional y la inclinación sobre el objetivo sin interrumpir el haz láser.

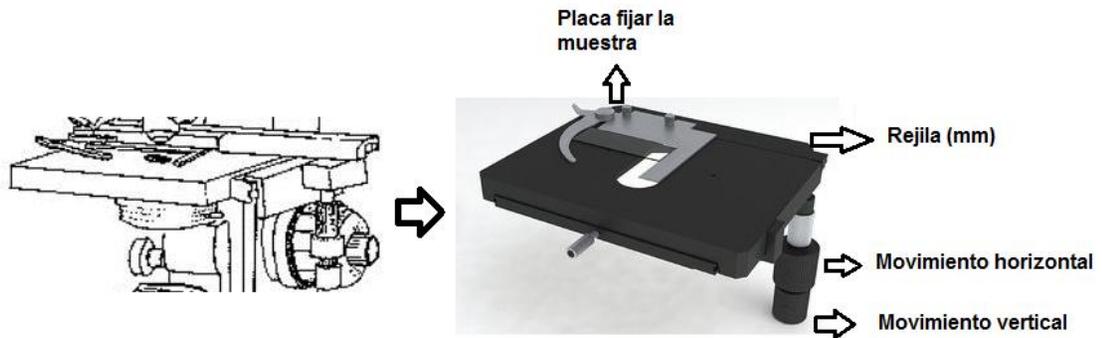
3.1.4 Espectrómetro. Se empleó un espectrómetro (*Andor TM Technology SR-500i-A*) tipo *Cermy-Turner* de 0,5 m de distancia focal, con hendidura de entrada variable. Este espectrómetro está dotado con un sistema de recolección de tres rejillas de difracción de 300, 120 y 2400 líneas por milímetro, las dos primeras con *blaze* en 500 nm y la tercera con *blaze* en 300 nm como sistema dispersor, de manera que logra una dispersión lineal recíproca de aproximadamente 1.7 nm/mm. En este, la radiación recogida de la emisión del plasma es separada en sus diferentes componentes espectrales y redirigida hacia el sistema de detección.

Como sistema de detección se utilizó una cámara ICCD (*Intensified CCD*) iStart 720 Gen II de *Andor Technology*, de 1024X256 píxeles y con detectores de 26X26 μm .

3.1.5 Plato del microscopio con desplazamiento longitudinal. Las muestras fueron ubicadas sobre el plato del microscopio directamente bajo el objetivo y

fijadas con una pinza a este para asegurar que el punto observado previamente en el microscopio es el mismo punto donde se generó el μ -plasma.

Figura 11. Esquema del plato del microscopio con desplazamiento longitudinal



Este dispositivo permite el movimiento longitudinal de la muestra en dos direcciones, de norte a sur o de oriente a occidente girando dos perillas acopladas a un sistema de dos regletas metálicas perpendiculares ubicadas sobre el plato.

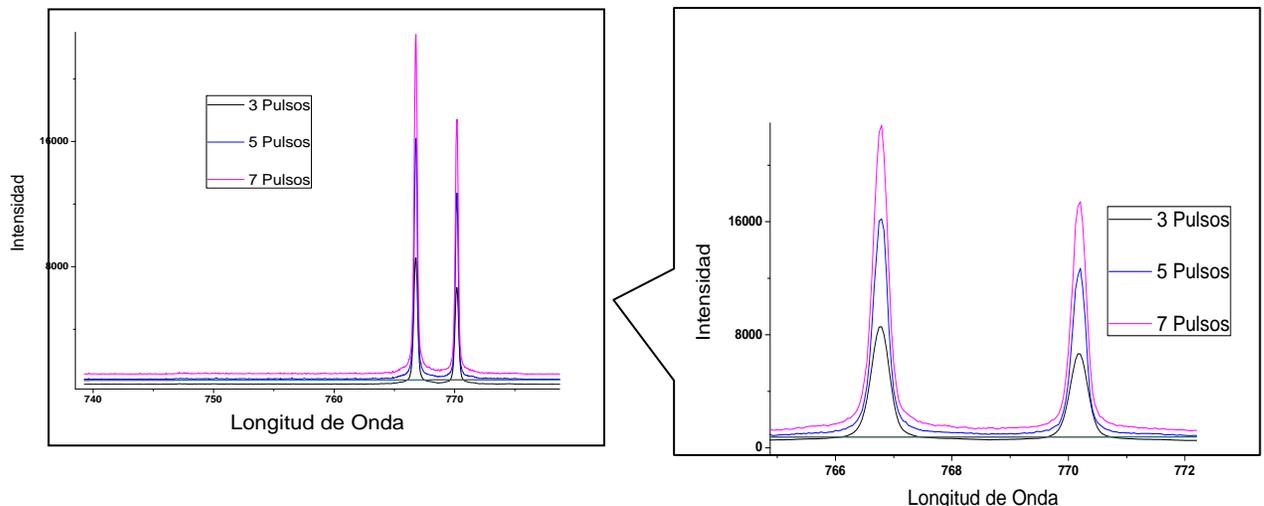
Esta herramienta es sumamente útil no solo para la ubicación de un punto específico sobre la muestra, sino, para llevar a cabo un mapeo de la misma que consiste básicamente en la generación de una imagen espectral que describa su comportamiento a medida que se avanza sobre ella.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 PRUEBAS PRELIMINARES Y SELECCIÓN DE ESPECTROS

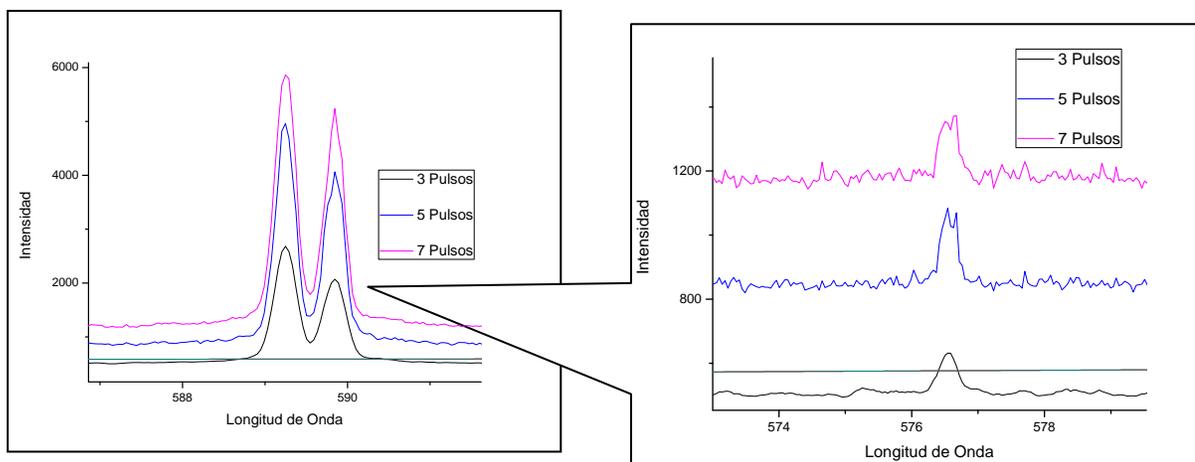
De manera preliminar se tomaron espectros en modo *Accumulate* para observar que cantidad de acumulaciones mejoraba la resolución y a intensidad de las líneas espectrales más importantes. En la figura 12 se observan espectros sobre la muestra 1, acumulando 3, 5 y 7 pulsos respectivamente en la ventana de 780 nm, donde se pueden observar claramente las dos líneas de emisión más pronunciadas para el K I.

Figura 12. Ventana de 780: Observación de las líneas de Potasio



La figura 13 deja ver que no hay cambios notables en la resolución de las líneas de emisión del potasio, solo se observa un aumento en la intensidad de las líneas a medida que aumenta el número de acumulaciones.

Figura 13. Ventana 580: Observación de las líneas 5890,0 y 5895,9 provenientes de Na (I).



Por el contrario, al observar de cerca la ventana de 580 nm dónde se pueden apreciar las líneas más intensas de Na, se observa una mejor resolución para 5 pulsos acumulados, obteniendo una intensidad suficiente al tiempo que la resolución permite distinguir la mayor cantidad de líneas.

4.2 ANÁLISIS CUALITATIVO

La señal obtenida para cada una de las ventanas es el resultado de la suma acumulativa de 5 espectros. Las líneas de emisión son el resultado de la generación de fotones cuando una especie (atómica o cargada) pasa de un estado excitado a uno de menor energía, las longitudes de onda de emisión de un elemento están caracterizadas por un estado superior e inferior de energía, un factor de probabilidad de la transición y el peso estadístico del estado de menor energía, estos parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión de gran cantidad de elementos se encuentran reportados en bases de datos.

La intensidad de las líneas de emisión depende del número de especies que emiten en una longitud de onda específica, por lo tanto, dichas líneas de emisión son útiles para cuantificar un elemento presente en el plasma, sin embargo, no

necesariamente las especies que emiten en cierta longitud de onda forman parte de la matriz, pueden ser producto de procesos de recombinación o procesos que contribuyen a la formación del plasma incluyendo el proceso de absorción inversa Bremsstrahlung (IB), fotoionización (PI) e ionización multifotón (MPI). En la tabla 4 se muestran las longitudes de onda para las líneas de emisión de los elementos encontrados en la roca matriz y en un microfósil proveniente de la muestra 1 (la capa más superficial de la roca) [50]

Tabla 4. Elementos mayoritarios encontrados en la roca matriz y en el microfósil

ESPECIE	Longitud onda NIST (nm)	Intensidad u.a ROCA	Intensidad u.a MICROFÓSIL
K(I)	766,489	34204,2	176592
K(I)	763,896	25060,60	139220
Ca (I)	393,361	3288,00	1299
Ca (I)	396,847	4406,00	1387
Na (I)	588,995	14221,00	1621
Na (I)	589,592	1103,00	1268
Si (I)	252,411	790,12	808,80
Si (I)	288,157	1072,8	920,40
Fe (I)	259,939	792,36	797,80
Fe (I)	373,486	1152,8	794,00
Mg (II)	279,078	838,20	801,20
Mg (II)	279,553	860,80	811,80
Mg (II)	280,271	864,40	176592
Mg (II)	285,507	940,20	139220

La asignación de las líneas de emisión se realizó utilizando las bases de datos encontrada a disposición por medio de la red, como es el caso de la NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

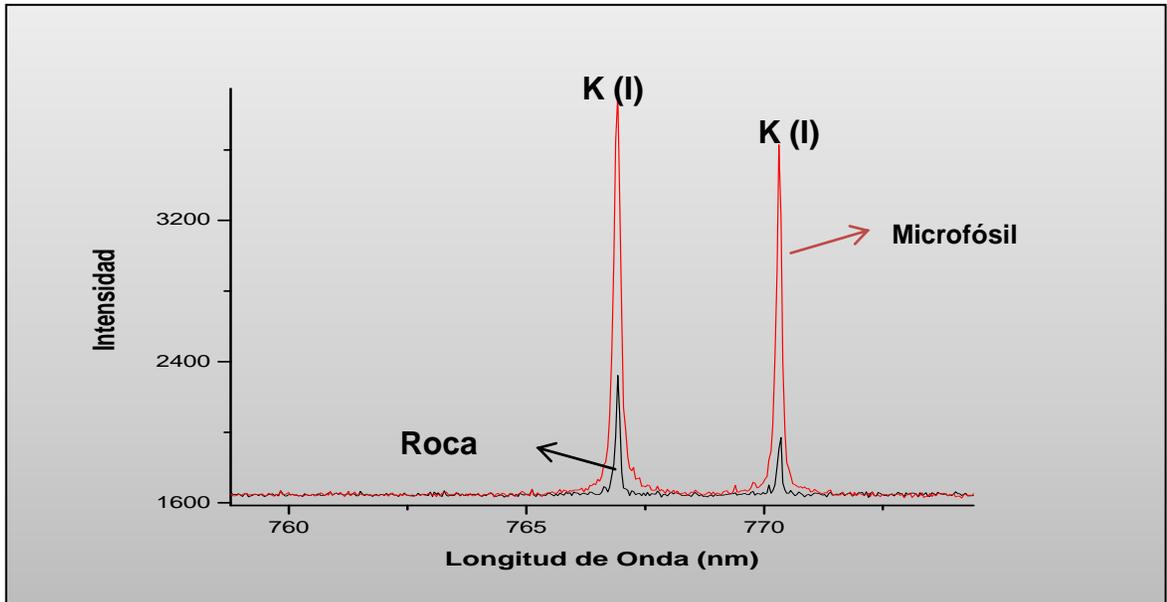
Por medio de la comparación de la composición elemental de la roca matriz y el microfósil, se observa que tanto matriz como analito poseen los mismos elementos mayoritarios, sin embargo hay notables diferencias en las intensidades de las líneas de emisión más importantes, parámetro que permitió la diferenciación de los mismos.

Fue necesario operar el software *Andor Solis for time resolved* Copyright © 2008, con una ganancia de la señal de un factor de 50 ya que por tratarse de un μ -plasma, las intensidades son menores y se hace necesaria su amplificación para su posterior identificación.

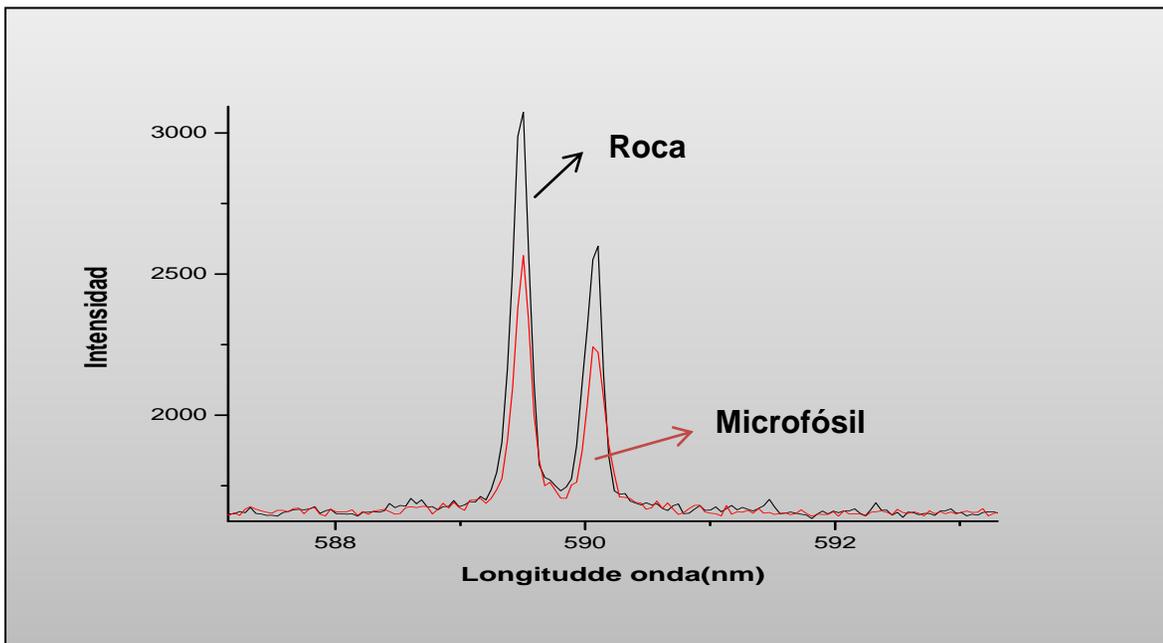
Es preciso tener en cuenta que la muestra no posee una superficie completamente uniforme por lo que las intensidades pueden variar de un espécimen a otro, este efecto se disminuyó al construir un porta fibra de rosca fina dispuesto como un objetivo sobre el microscopio que asegurara la constancia de la distancia focal, de manera que también que el plato del microscopio estuviera ajustado siempre a una misma altura donde se aseguró la formación del μ -plasma.

A continuación se muestran algunos espectros en las ventanas de 780, 400 y 280 nm para la muestra 4, donde se muestran las líneas más intensas para K.

Figura 14. Espectros para (a) potasio en roca, (b) potasio en fósil, (c) Sodio en roca, (d) Sodio en fósil

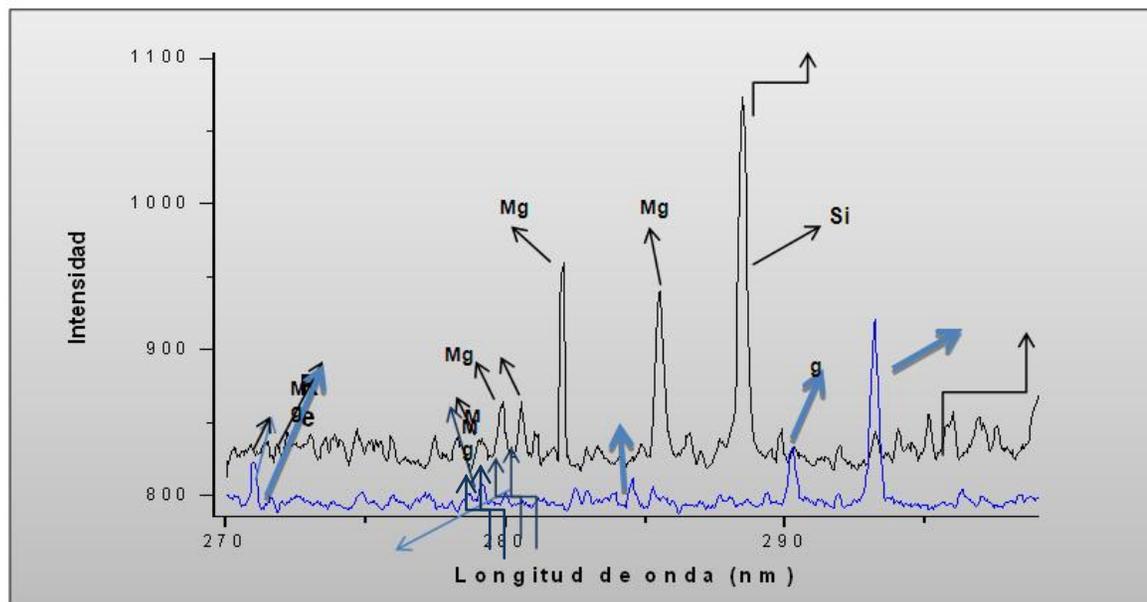


(a) Espectro en la ventana de 780 nm donde se observan las líneas de emisión del potasio



(b) Espectro en la ventana de 580 nm donde se observan las líneas de emisión del sodio

Figura 15. Espectros para roca y fósil en la ventana de 280 nm donde se observan líneas de emisión para silicio, magnesio, hierro y calcio.



Para llevar a cabo este análisis se tuvieron en cuenta las líneas de mayor intensidad observadas en todos los espectros, es necesario seleccionar aquellas líneas que en lo posible, no sean resonantes. Dicho fenómeno de resonancia se presenta cuando la concentración de un elemento de la muestra es muy alta y la radiación emitida por un átomo excitado es absorbida por uno de sus átomos vecinos, de esta forma, no se puede asegurar la linealidad entre la intensidad de una línea de emisión y la concentración del analito.

4.3 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL PLASMA

Para llevar a cabo la determinación de la temperatura del plasma se supone un estado de equilibrio termodinámico local. Bajo estas condiciones se pueden aplicar las ecuaciones (2) y (3); En este procedimiento experimental se promediaron los valores calculados a partir de los espectros para dos muestras de la misma capa de roca.

En la tabla (6) se muestra los valores de los parámetros espectroscópicos de las líneas de emisión para el potasio; a estos valores se les aplicó la ecuación (5)

$$\ln \frac{I_{\lambda}}{A_{\lambda} g_{\lambda}} = - \frac{1}{kT} E_{\lambda} + \ln \frac{C_{\lambda} F}{Z_{\lambda}(T)} \quad (5)$$

Tabla (6). Parámetros espectroscópicos para las líneas de emisión de potasio en la ventana de 7800 nm.

ESPECIE	Longitud de onda (nm)	Ek (cm-1)	E (eV)	Aki X 10 8 s-1	gi-gk
K (I)	7667,007	13042,8760	1,6171	0,379	2 - 2
K(I)	7702,049	12985,1700	1,6099	0,374	2 - 4

Al resolver el sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas dado por la ecuación (5) y utilizando los valores de las líneas de emisión del potasio para dos muestras distintas de la misma capa de matriz por triplicado, se obtuvo un valor de $1786,6 \pm 200$ K para la temperatura, un valor relativamente bajo pero razonable puesto que se trata de un μ -plasma.

4.4 ANÁLISIS A PROFUNDIDAD

Cuando un láser es disparado repetidamente sobre un punto concreto de la superficie de una muestra de microfósiles que contiene el mismo elemento tanto en el sustrato como la matriz a diferentes proporciones, es posible monitorear las intensidades de las líneas de emisión de dicho elemento para proveer un perfil a profundidad de la misma, siendo LIBS una técnica destructiva por la ablación de pequeñas cantidades de muestra para la generación del μ -plasma, esta hace posible la exposición de las capas sucesivas del material a medida que se realizan

disparos sobre la misma, lo que permite realizar perfilamiento a profundidad. La figura 12 muestra perfiles típicos a profundidad en la ventanas de 780, 580 y 395 nm en las cuales se pueden observar las líneas de emisión del potasio, sodio y calcio respectivamente:

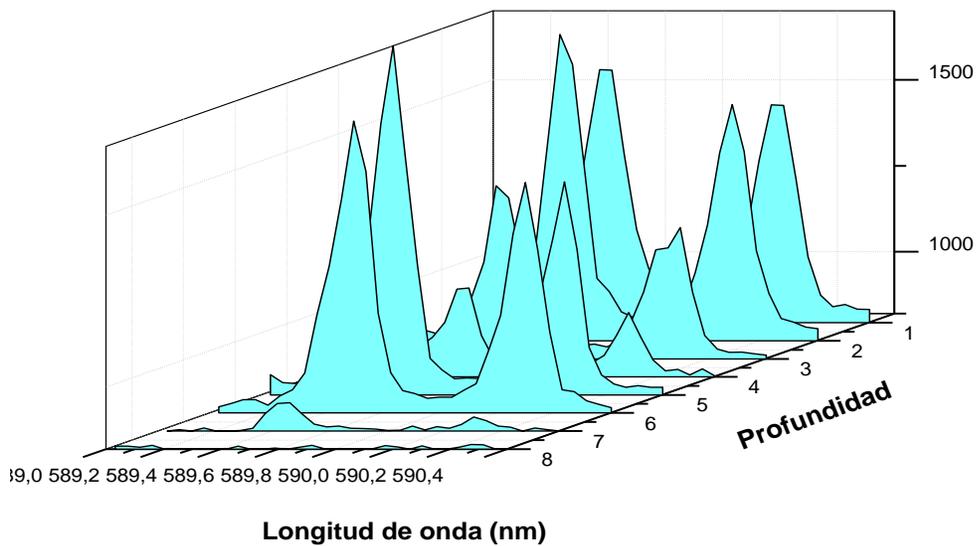
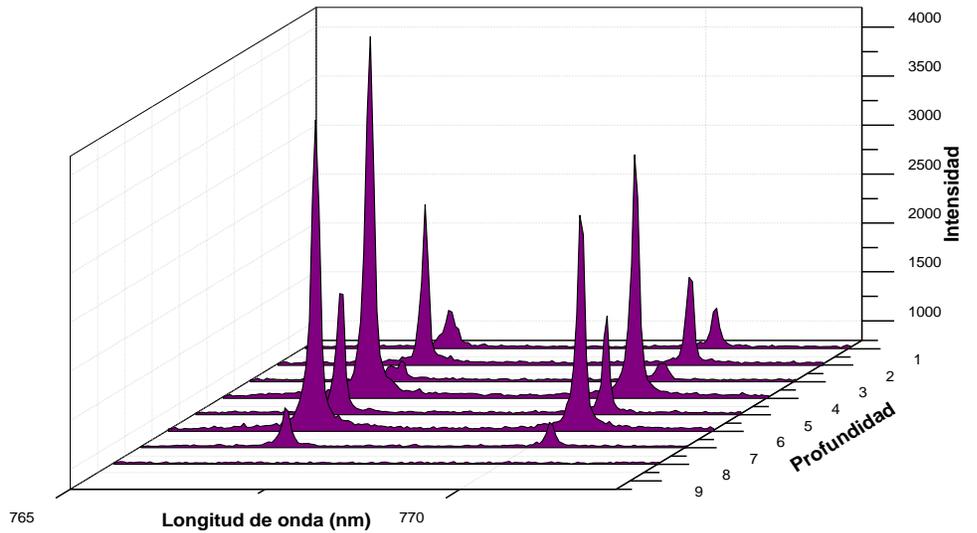
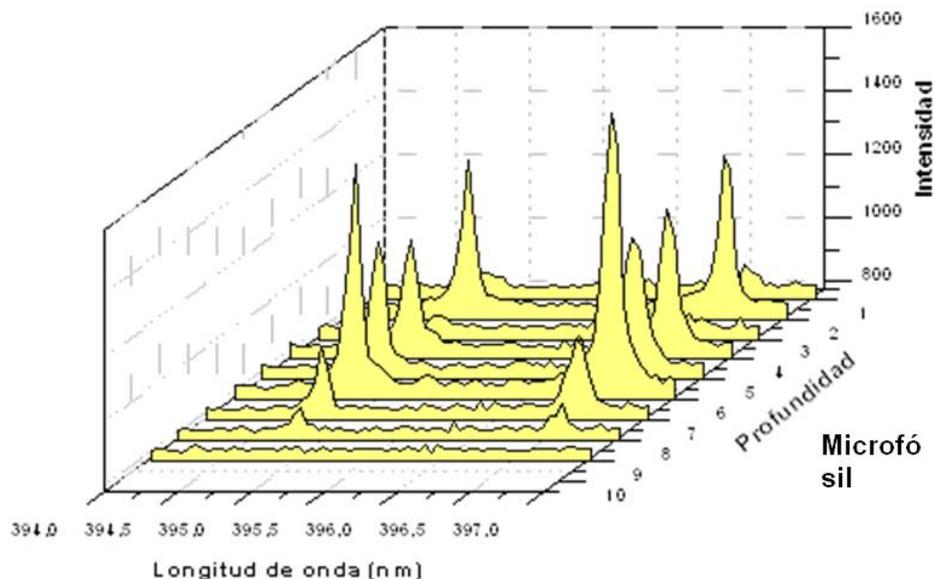


Figura 16. Perfiles a profundidad basada en las líneas de (a) potasio, (b) sodio y (C) calcio.



Las técnicas analíticas utilizadas para la determinación general elemental, son incapaces de proveer información de la composición espacial de muestras no homogéneas además de necesitar un proceso previo de preparación de la muestra; la ablación en celdas ICP permite el análisis de sin previo tratamiento de la muestra, sin embargo, es difícil obtener señales estables cuando la introducción de la muestra es pulsada, además, se requiere una alta tasa de repetición de pulsos láser para obtener una señal analítica y en la mayoría de los casos la dimensión de profundidad se pierde; existen técnicas microanalíticas muy maduras como SIMS y espectroscopia fotónica de rayos .X, que exhiben altas capacidades para llevar a cabo análisis de perfiles a profundidad con gran exactitud, no obstante, su campo de acción esta reducido a tecnologías de semiconductores [51,52].

Para el fin práctico de este trabajo experimental no es necesario tener niveles tan extremados de resolución y LIBS se convierte en una herramienta perfectamente capaz de llevar a cabo un análisis multielemental de bajo costo que trabaja con relativa simplicidad a presión atmosférica.

El análisis del perfil de profundidad es de considerable importancia para entender procesos superficiales de oxidación, difusión y transformación de minerales sobre la matriz. En la figura 12 se observan los perfiles a profundidad en las ventanas de (a) potasio, (b) sodio y (C) calcio, es evidente en los tres gráficos que no hay una regularidad en las señales a medida que aumenta la profundidad de la muestra, hay cambios sin patrón alguno en la intensidad de las señales más importantes, sin embargo, tras un análisis más detallado se observa que a medida que profundizamos la muestra el centro de la misma arroja intensidades mayores para las señales de calcio a diferencia de las señales de Sodio y Potasio que disminuyen para los especímenes incrustados aproximadamente en la mitad de la matriz rocosa de trabajo, ya que las conchas presumiblemente están constituidas en su mayor parte por Carbonatos o calcita y este es un mineral resistente a la descomposición, podría decirse que los especímenes menos expuestos no tuvieron una diagénesis tan fuerte para este mineral o que los agentes ambientales que lograron filtrar la matriz sedimentaria no afectaron su composición tanto como los más expuestos que presentan una notable disminución en la cantidad del mismo.

4.5 MAPEO

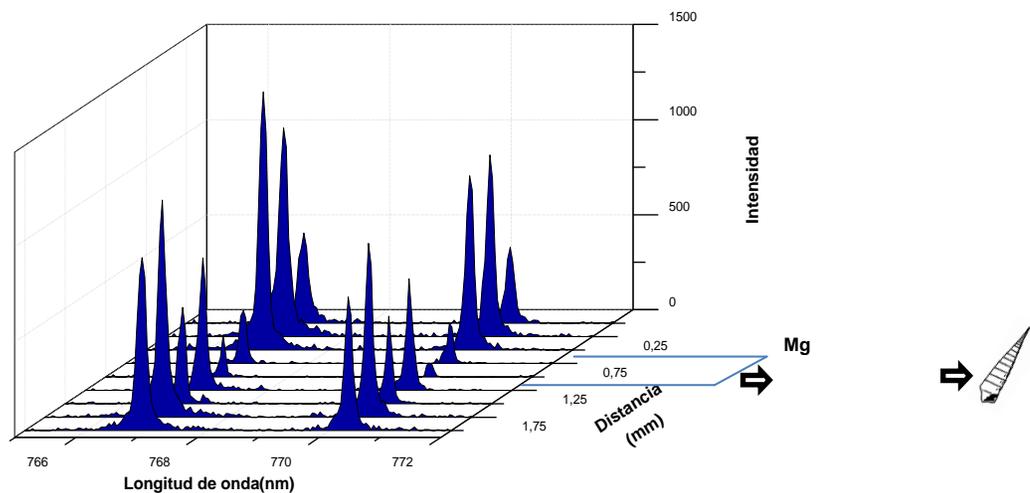
LIBS es una herramienta de gran utilidad a la hora de llevar a cabo una caracterización espacial de una muestra, específicamente de un microfósil incrustado en una roca teniendo en cuenta que se trata de un geo-material, este tipo de análisis se conoce como mapas de distribución, luego el mapeo, es un diagnóstico espacial y estructural que permite analizar la composición elemental de una muestra mediante un barrido lineal de la misma para generar una imagen de patrón espectral.

Para llevar a cabo la caracterización de la muestra se realizó un escaneo en la ventana de 780 nm donde son visibles las líneas espectrales del potasio, elemento

encontrado en mayor proporción en los microfósiles, el procedimiento a seguir fue el siguiente [53]:

- (1) Ubicación de la muestra en el plato del microscopio fijada con la pinza
- (2) Observación del espécimen al microscopio y ubicación del centro del objetivo sobre una región aproximada donde se presume no hay inferencias de otro prototipo (ver figura 14)
- (3) Disparo inicial de un solo pulso de corta duración sobre la muestra
- (4) Movimientos sucesivos y disparos en el eje X de la muestra aproximadamente cada 0,25 mm para completar un total de 9 disparos

Figura 17. Mapeo de un microfósil en la ventana de 780 nm.

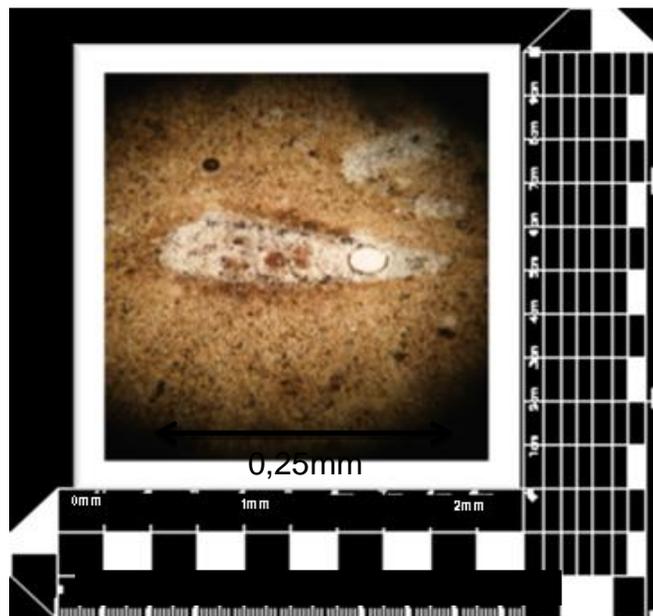


En la figura 13 se observan los cambios en las intensidades de las dos líneas de K I que exhiben regularidad con los resultados cualitativos encontrados, puesto que la intensidad de dichas líneas es menor para los microfósiles comparada con la roca matriz, es claro de esta manera que el fósil se encuentra a partir de 0,75 mm y termina a los 1,25 mm.

La figura 14 muestra un esquema del área escaneada de aproximadamente 4 mm^2 de derecha a izquierda, esto fue posible gracias al acople sobre el plato del microscopio del sistema de desplazamiento lateral de la muestra (*Olympus Japan*) acoplado al plato del microscopio (sección 3.1.5), por medio del cual se realizó el desplazamiento en el eje X, arrojando de esta manera 9 espectros producto del escaneo cada milímetro esquematizado en la figura 14.

De manera que la longitud aproximada del microfósil es de 0,25 mm, cálculo realizado mediante la observación de la figura (13), donde se puede extraer la longitud total del mapeo y por ende la longitud del espécimen analizado.

Figura 18. Esquema de la muestra sobre el plato acoplado con el sistema de desplazamiento y medición milimétrica *Olympus (Japan)* del microscopio



4.6 RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA

Suponiendo equilibrio termodinámico local (LTE) y las mejores condiciones ópticas, las mediciones de la intensidad de las líneas de emisión procedentes del

plasma producido por el láser se pueden utilizar para comprobar la composición elemental, según la ecuación 6 y 7.

$$k_t = \frac{e^2 \lambda_0^2}{4\xi_0 mc^2} f_{ik} \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Z(T)} (1 - e^{-(E_k - E_i)/kT}) \quad (6)$$

$$\frac{I_K}{I_{Na}} = \frac{k_{t,K} N_K}{k_{t,Na} N_{Na}} \quad (7)$$

La intensidad promedio de los picos y los valores de las constantes $k_{t,K}$ y $k_{t,Na}$ y la relación de intensidades K/Na y Ca /Na LIBS para cada muestra a lo largo de la profundidad de la matriz, son reportados en la tabla (7).

Tabla 7. Valores experimentales de intensidades de las líneas y valores de las constantes utilizadas para el cálculo de la relación estequiométrica para 3 ensayos en cada muestra.

MUESTRAS	Intensidades promedio de las líneas de emisión			$k_t (x10^{-25} m^3)$		
	I_K	I_{Na}	I_{Ca}	$k_{t,k}$	$k_{t,Na}$	$k_{t,Ca}$
M1	2000,8	2666,0	1745,8	7,6085	2,5844	6,7510
M2	1091,2	1871,2	850,8	7,6085	2,5844	6,7497
M3	1104,2	1378,2	1053,0	7,6085	2,5840	6,7510
M4	1114,0	1429,4	842,6	7,6085	2,5844	6,7510
M5	3042,4	1166,8	1008,6	7,6078	2,5840	6,7510
M6	1601,2	1001,4	1048,2	7,6078	2,5844	6,7497
M7	2763,4	1486,4	1190,0	7,6085	2,5840	6,7497
M8	1065,2	1397,6	913,8	7,6078	2,5844	6,7479
M9	990,8	876,4	850,0	7,6085	2,5840	6,7497

Con los datos suministrados en la tabla 7 y la ecuación 7, se llevó a cabo el cálculo de la relación estequiométrica K/Na y K/Ca en las muestras de microfósiles estudiadas. Estos datos se consignan en la tabla 8.

Tabla 8. Relación estequiométrica hallada mediante la técnica LIBS.

MUESTRAS	Relación Estequiométrica	
	K/Na	Ca / Na
M1	3,92	3,99
M2	2,30	2,61
M3	2,47	3,42
M4	4,33	4,43
M5	1,13	3,02
M6	1,84	2,49
M7	1,58	3,26
M8	4,61	4,77
M9	2,61	2,69

A partir de estos datos se puede concluir que al igual que en la sección 4.3 (Análisis a profundidad) no hay un patrón de comportamiento de la composición elemental de los microfósiles a medida que se avanza a través de la roca.

Si bien son visibles las diferencias en las relaciones de los átomos analizados, estas no son tan marcadas puesto que las rocas analizadas tenían un máximo de profundidad de 10 cm y no se esperan cambios drásticos a estos niveles, la mayor parte de las diferencias encontrados corresponden a procesos superficiales, debido a la exposición de los mismos a los cambios ambientales y las posibles transformaciones o diagénesis en la estructura cristalina de los minerales presentes en las conchas de estos foraminíferos [54, 56].

4.7 PRESIÓN EN LOS DATOS ANÁLITICOS

En el caso de no contar con curvas de calibración como en este caso particular, el tratamiento estadístico se lleva a cabo por medio de la determinación de la

precisión de las medidas realizadas, tomando una línea de emisión característica y evaluando las variaciones de intensidad que presenta en un conjunto de mediciones. El elemento que presentó las dos líneas de emisión con mejor resolución e intensidad fue el Potasio. De manera que se midió la intensidad de la línea más característica para este elemento y se evaluó la desviación estándar para un conjunto de 5 mediciones en la misma muestra.

En la tabla 9 se exponen los valores obtenidos en unidades atómicas para 5 espectros tomados en la ventana espectral de 780 nm.

La desviación estándar (σ) es una medida de centralización o dispersión para variables de razón y de intervalo, de gran utilidad en la estadística descriptiva que se define como la raíz cuadrada de la varianza. Junto con este valor, la desviación típica es una medida (cuadrática) que informa de la medida de distancias que tienen los datos respecto de su media aritmética, expresada en las mismas unidades que la variable.

Para calcular el error en una medida directa se puede repetir numerosas veces la medida asignando como valor de la medición la media aritmética y como error la desviación estándar de estos valores, utilizando las ecuaciones (10) y (11).

$$\text{Valor medio} = \sum_{i=1}^n \frac{(\text{Valor } i)}{n} \quad (10)$$

$$\text{Error} = \sum_{i=1}^n \frac{|\text{Valor } i - \text{Valor medio}|}{n} \quad (11)$$

La desviación estandar obtenida para los datos de la tabla 9 es $\sigma = 0,3622$.

Tabla 9. Valores de intensidad en para 5 mediciones de la línea más intensa del Potasio (766,489 nm) y parámetros estadísticos.

ENSAYO	INTENSIDAD (U.A)
1	1947,6
2	1947,5
3	1947,3
4	1946,9
5	1947,5
$X \text{ prom} = 1947,36$ $\sigma = 0,3622$ $\% \text{ Error} = 0,224$	

La exactitud del método se evaluó en nm determinando el corrimiento espectral a la hora de realizar el análisis cualitativo con un error del 0,1062 %; la precisión es evaluada entonces, según las variaciones en intensidad de una línea característica (Tabla 9), obteniendo un porcentaje de error del 0,224 lo cual certifica que este procedimiento experimental para el análisis de microfósiles foraminíferos implementando LIBS es preciso y confiable.

CONCLUSIONES

- Se comprobó que es posible realizar un montaje experimental con las herramientas con las que cuenta el laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM) que acople satisfactoriamente la microscopia óptica en modo estereoscópico que actúe como lente de enfoque del haz láser y dispositivo de observación y ubicación junto con μ -LIBS para realizar el análisis de muestras complejas como los microfósiles foraminíferos provenientes de Samacá, Boyacá.
- El análisis cualitativo permitió establecer que tanto la matriz rocosa como los microfósiles poseen la misma composición elemental mayoritaria, sin embargo, se puede llegar a una diferenciación de estos dos elementos gracias a las disimilitudes en las intensidades de las líneas de emisión más importantes.
- Se demostró que LIBS es una herramienta de gran utilidad y que puede implementarse para realizar el análisis espacial de muestras de interés geológico como el mapeo en la ventana de 780 nm donde se observan las líneas de emisión más importantes para el potasio y más intensas en todo el rango de longitudes de onda, en el rango comprendido entre 0,25 y 1,25 mm se localizó el microfósil gracias a la notable disminución en la intensidad de las líneas de emisión para K I para esta muestra, por lo que se concluye que este caparazón tiene una longitud aproximada de 1mm.
- El análisis a profundidad permitió concluir que no existe un patrón claro de comportamiento para los elementos mayoritarios (K, Na, Ca y Mg), sin embargo, por procesos de infiltración de agua y demás componentes, además de la transformación por erosión y deposición de diferentes componentes sobre los caparazones de los microfósiles, la roca matriz no es completamente homogénea, la alta porosidad de la misma debido a la cantidad de arena y su

fragilidad debido a alto porcentaje de arcillas facilita la filtración no homogénea de los componentes provenientes del ambiente, por esto mismo la composición mayoritaria no guarda relación alguna, sin embargo, en general, se observó que a medida que profundizamos la muestra el centro de la misma arroja intensidades mayores para las señales de calcio a diferencia de las señales de Sodio y Potasio, que disminuyen para los especímenes incrustados aproximadamente en la mitad de la matriz rocosa de trabajo, ya que las conchas presumiblemente están constituidas en su mayor parte por Carbonatos o calcita y este es un mineral resistente a la descomposición. Podría decirse, que los especímenes menos expuestos, no tuvieron una diagénesis tan fuerte para este mineral o que los agentes ambientales que lograron filtrar la matriz sedimentaria no afectaron su composición tanto como los más expuestos que presentan una notable disminución en la cantidad del mismo.

- Mediante la relación estequiométrica se confirmó la hipótesis anterior sobre la no homogeneidad de la concentración de los elementos mayoritarios en los microfósiles pertenecientes a diferentes capas de la roca matriz.
- LIBS es una técnica precisa y confiable para realizar el análisis elemental y semi-cuantitativo de muestras geológicas como microfósiles foraminíferos sin necesidad de una preparación previa de la muestra además de ser un procedimiento sencillo, automatizable y robusto.

RECOMENDACIONES

- Implementar la metodología con muestras procedentes de diferentes profundidades a fin de observar si a niveles estratigráficos diferenciados existen cambios radicales en la composición elemental que puedan explicar fenómenos paleoambientales y bioestratigráficos.
- Complementar los resultados obtenidos utilizando μ -LIBS con técnicas como XRD o SIMS, la primera permite obtener las fases minerales que componen los microfósiles y su estado cristalino para una caracterización más completa de las muestras.
- Construir librerías de minerales específicos que tengan coeficientes de correlación que permitan aseverar la mayoría de sus componentes de manera que al generar un espectro LIBS total pueda correlacionarse con dichas librerías por coincidencias en una matriz y de esta manera reconocer además de su composición elemental, sus fases minerales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vera, J., Leong, M., Stevenson, C., Petrucci, G., Winefordner, J., Laser-excited atomic fluorescence spectrometry with electrothermal tube atomization, *Talanta*, 36 (1989), p.p. 1291-1293.
- [2] Palanco, S., Laserna, J., Full automation of a laser-induced breakdown spectrometer for quality assessment in the steel industry with sample handling, surface preparation and quantitative analysis capabilities, *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry*, 15(2000), p.p. 1321-1327.
- [3] Tien, A., Backus, S., Kapteyn, H., Murnane, M., Mourou, G., Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration, *Physical Review Letter*, 82(1999), p.p. 3883-3886.
- [4] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, Optical ablation by high-power short-pulse lasers, *Journal of the Optical Society of America B*, 13(1996), p.p. 459-468.
- [5] Du, D., Liu, X., Korn, G., Squier, J., Mourou, G., Laser - induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs, *Physical Review Letter*, 82 (1999), p.p. 3883–3886.
- [6] Sartania, S., Cheng, Z., Spielmann, Ch., Mourou, G., Kautek, W., Krausz, F., Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics, *Physical Review Letter*, 80(1998), p.p. 4076–4079.

[7] Hermann, J., Boulmer-Leborgne, C., Hong, D., Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption, *Journal of Applied Physics*, **83**(1998), p.p. 691-697.

[8] Harmon, R., Remus, J., McMillan, N., McManus, C., Collins, L., Gottfried, J., DeLucia, F., Miziolek, A., LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals, *Applied Geochemistry* 24 (2009) p.p. 1125-1141.

[9] Lasheras, R.J., Bello-Gálvez, C., Anzano, J., Identification of polymers by LIBS using methods of correlation and normalized coordinates, *Polymer Testing* 29(2010), p.p. 1057-1064.

[10] De Lucia, F., Gottfried, J., Rapid analysis of energetic and geo-materials using LIBS, *Materials today*, 14(2011) p.p. 274-281.

[11] Harmon, R., Remus, J., McMillan, N., McManus, C., Collins, L., Gottfried, J., DeLucia, F., Miziolek, A., Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of minerals: Carbonates and silicates, *Spectrochimica Acta Part B*, 62(2007) 1528 – 1536.

[12] Harmon, R., Remus, J., McMillan, J., Jenkins, T., N., McManus, C., Collins, L., Gottfried, J., DeLucia, F., Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy – An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications, *Applied Geochemistry* 21 (2006), p.p. 730-747.

[13] L. St-Onge, M., Cielo, S., Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53(1998), p.p. 407-415.

[14] [Sitio en Internet]. Disponible en: file:///H:/ESPECTROMETR%C3%8DA%20LIBS/Microfosiles/Foramin%C3%ADferos%20y%20paleoclima.htm. Acceso 18 de Marzo de 2011.

[15] CÚNEO, R. BOWRIN, S. Dataciones geocronológicas preliminares en la Cuenca Cañadón Asfalto, Jurásico de Chubut, Argentina, X Congreso Argentino de Paleontología y Bioestratigrafía. En: VII Congreso Latinoamericano de Paleontología La Plata, Argentina, 2010, 224 p.

[16] Schittenhelm, H., Callies, G., Berger, P., Hügel, H., Two-wavelength interferometry on excimer laser induced vapour/plasma plumes during the laser pulse, *Applied Surface Science*,127(1998),p.p. 922-927.

[17] Yalcin, S., Crosley, D.R., Smith, G.P., Faris, G.W., Effects of background conditions on laser spark spectroscopy in air, En: Lasers and Electro Optics, 1996. CLEO 96. Sumaries of papers, U.S.A., 1996,130 p.

[18] Al-Khateeb, Doyle, A., El-Astal, L., Lamb, A., Lewis, M., Martin, C., Morrow, G.,Pert, D., Riley, L., Numerical modelling of low-temperature laser-produced magnesium plasma, *Applied Physics of Materials Science & Processing*, 69(1999), p.p. 479-482.

[19] Hermann, J., Boulmer-Leborgne, C., and D. Hong, Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absortion, *J. Appl. Phys*,83(1998), p.p. 1063- 1069.

[20] Weaver, G. , Martin, W., Graham, W., Morrow, T., Lewis, C., The Langmuir probe as a diagnostic of the electron component within low temperature laser ablated pasma plumes, *Review of scientific Instruments*, 70(1999), .p. 1063-1068.

[21] Matthew, P., Nelson, B., MLester, M., Myrick, M., Single-Shot multiwavelength Imaging of Laser plumes, *Applied Spectroscopy*, 52(1998), p.p. 179-186.

[22] Bushaw, B.A., M.L. Alexander, Investigation of laser ablation plume dynamics by high-resolution time-resolved atomic absorption spectroscopy, *Applied Surface Science* 127(2003), p.p. 935-940.

[23] Al-Khateeb, A., Doyle, L.A., El-Asta, A., Lamb, M., Lewis, C., Martin, Morrow, G., Pert, G.J., Riley, D., Weaver, I., Williamso, T., Numerical modelling of low-temperature laser-produced. magnesium plasma, *Applied Physics A*, 69(1999),p.p. 479-482.

[24] Schittenhelm, H., Callies, G., Berger, P., Hugel, H., Two-wavelength interferometry on excimer laser induced vapour/plasma plumes during the laser pulse, *Applied Surface Science*, 127(1998), May,p.p 922-927.

[25] Lasheras, R.J., Bello-Galvez, C., Anzano, J., Identification of polymers by libs using methods of correlation and normalized coordinates, *Polymer testing*, 29(2010), p.p. 1057 – 1064.

26] C. Chaleard, P. Mauchien, N. Andre, J. Uebbing, J. L. Llacour and C. Geertsen, Correction of Matrix Effects in Quantitative Elemental Analysis With Laser Ablation Optical Emission Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(1997), 183 – 188.

[27] Panne, U., Haisch, C., Clara, M., Niessner, R., Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics.

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 53(1998), p.p. 1957-1968.

[28] Panne, U., Haisch, C., Clara, M., Niessner, R., Combination of an intensified charge coupled device with an echelle spectrograph for analysis of colloidal material by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998), p.p. 1657-1667.

[29] Aguilera, J., Aragon, C., Penalb, F., Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis, *Journal of Applied Surface Science* 127 (1998), p.p. 309-314.

[30] Russell, S., Harmon, J., Nancy J., McMillan, C., Leslie Collins, Jennifer L., Gottfried Jr., F., . DeLucia, A.,. LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid análisis and discrimination of minerals, *Applied Geochemistry*, 24(2009), p.p. 1125 – 1141.

[31] Castle, B., Talabardon, K, Smith, W., Winefordner, J., Variables Influencing the Precision of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Measurements. *Applied Spectroscopy*, 52(1998), p.p. 649-657.

[32] Díaz Pace, D., D'Angelo, C., Bertuccelli, D., Bertuccelli, G., Analysis of heavy metals in liquids using Laser Induced Breakdown Spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion, *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 61(2006) p.p. 929-933.

[33] Cho, H.,a Young-Ju K., Young-Soo J., Kuniyuki, K., Norio, A., Yong-III, L., Application of laser-induced breakdown spectrometry for direct determination of trace elements in starch-based flours, Korea, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(2001), p.p. 622 – 627.

- [34] Barbini, R., Colao, F., Fantoni, R., Palucci, A., Capitelli, F., Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soils, European Association of Remote Sensing Laboratories, 1(2011), p.p. 122 – 129.
- [35] MORCILLO, J., ORZA, J. M., Espectroscopía: estructura y espectros atómicos. Madrid: Editorial Alhambra, 1972. Cap 1.
- [36] ACEVEDO SARMIENTO, Nelson. Implementación de un montaje experimental basado en la técnica LIBS (Láser Induced Breakdown Spectroscopy) en tejido cervical normal y tumoral maligno. Bucaramanga. 2010. 58 p. Tesis de grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias.
- [37] SANCHEZ FUENTES, María del Rosario. Análisis de fondos de vacío de crudos colombianos por espectroscopia de plasma inducida por láser (LIBS). Bucaramanga. 2007. 72 p. Tesis de grado (Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias
- [38] Skoog D. A. y Leary J. J., "Análisis Instrumental". Ed. Mc. Graw Hill. Madrid. 1994. 100 p.
- [39] Ponce, L., Flores, T., Arronte, M., Hernandez, C., Bilmes, M., Alvira, C. Espectroscopía de plasma inducido por láser con excitación multipulso, Revista Cubana de Física, 85(2008), p.p. 85-87
- [40] Micro-FTIR spectroscopic signatures of Bacterial lipids in Proterozoic microfossils Motoko Igisu a,b,c, Yuichiro Uenod,e,*, Mie Shimojimaef, Satoru Nakashimab, Stanley M. Awramikg, Hiroyuki Ohtae,h, Shigenori Maruyamaa,e
- [41] Emmanuelle, J., Craig, P., Organic-walled microfossils in 3.2-billion-year-old shallow-marine siliciclastic deposits. *Nature*. 463(2010). p.p. 934 – 938.

[42] Blome, C.E., Whalen, P.M., Reed, K.M., Siliceous Microfossils. Short Courses in Paleontology Number 8. Paleontological Society. 8(1995). 185 p. Disponible en: <http://www.ucmp.berkeley.edu/fosrec/Lipps1.html>

[43] Detalle, V., Lacour, J. L., Mauchien, P., Semerok, A., Investigation of laser plasma for solid element composition. Microanalysis. *Applied surface science*. 138(1999). p.p. 299 – 301.

[44] Winefordner, J., Gornushkin, I., Pappas, D., Matveev, O., Smith, B., Novel uses of lasers in atomic spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectromet.*, 15(2000), p.p. 1161 – 1189.

[45] Hermann, J., Vivien, C., Carricato, A., Boulmer-Leborgne, C., A spectroscopic study of laser ablation plasmas from Ti, Al and C targets, *Applied Surface Science*, 127 (1998), p.p. 645 – 649].

[46] Winefordner, Gornushkin, J., Pappas, D., Matveev, Smith, W., Novel uses of lasers in atomic spectroscopy Plenary Lecture, *Journal of analytical spectrometry*, 45 (2000), p.p. 1161-1189.

[47] Alkemade, C., Single atom detection, *Applied Spectroscopy*, 35(1981), pp. 1-14

[48] Rutledge, M., Smith, B., Winefordner, J., Estimation of absolute analyte number densities in atomic emission, absorption, and fluorescence using line and continuum sources, *Analytical Chemistry*, 59 (1987), p.p. 1794–1797.

[49] JAIMES CANDELA, Erika María. Caracterización espectroscópica de aceros mediante la técnica plasma inducido por láser LIBS. Bucaramanga. 2005. 56 p. Tesis de grado (Física). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias.

[50] PLATA MARTINEZ, Diana Carolina. Determinación de la relación estequiométrica C:H:O en asfáltenos colombianos mediante la técnica de espectroscopía de plasma inducida por láser. Bucaramanga. 2010. 81 p. Tesis de grado (Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias.

[51] Plata, Arturo., Nanometrología de materiales, Primer encuentro internacional de investigadores en materiales y tecnología del Pasma, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Febrero 2011

[52] Cabanzo, Rafael., Aplicaciones de la técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) a la caracterización de materiales, , Primer encuentro internacional de investigadores en materiales y tecnología del Pasma, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Febrero 2011.

[53] Meima, J., Rammlmair, D., Huhn, K., LIBS-mapping of geomaterial : generation of element and mineral distribution maps for a well-characterised chromitite layer, Bundesanstalt FÜR Geowisswnschaften und Rohstoffe, Geozentrum annover, Modalidad: Poster.

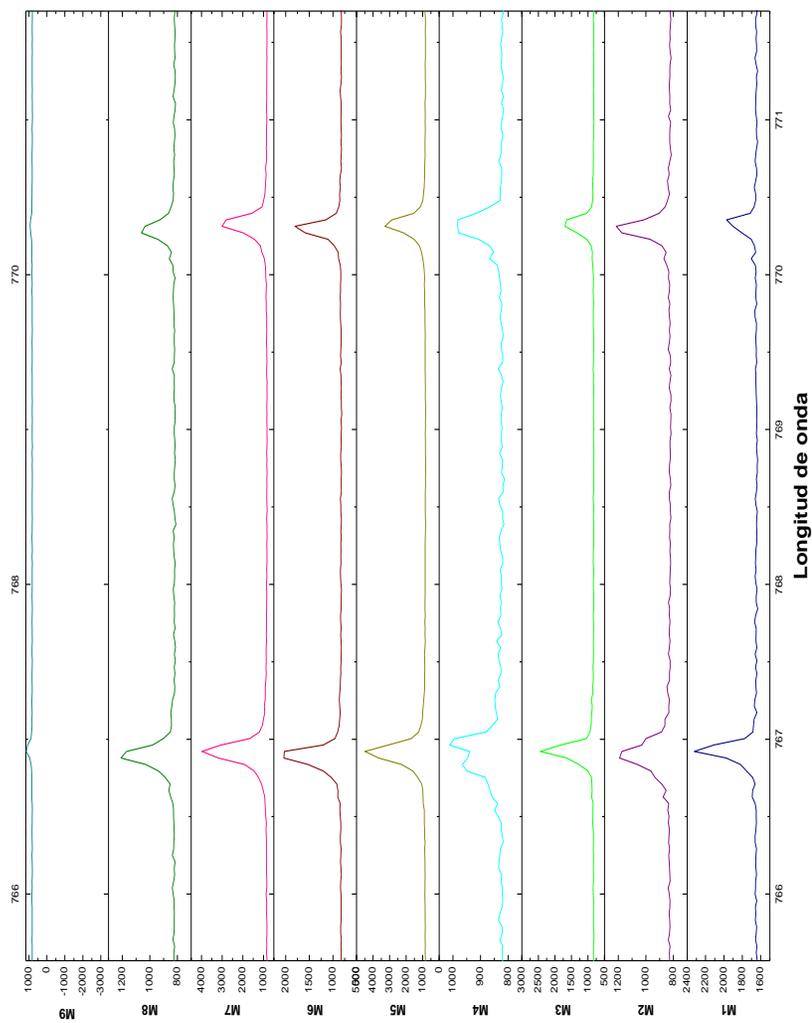
[54] Estupiñan, H., Peñas, Y., García, O., Cabanzo, R., Mejia Opino, E., Stoichiometry Analysis of Titanium Oxide by LIBS. The European Physical Journal, 53(2009), 69 – 73.

[55] PARRA, Harry., BLANCO, Fredy., Análisis de elementos en carbones colombianos por LIBS (Láser Induced Breakdown Spectroscopy) y LA-ICP-AS (Láser Ablation-Inductively Couped Plasma Atomic Emission Spectroscopy), Bucaramanga. 2005. 85 p. Tesis de grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias.

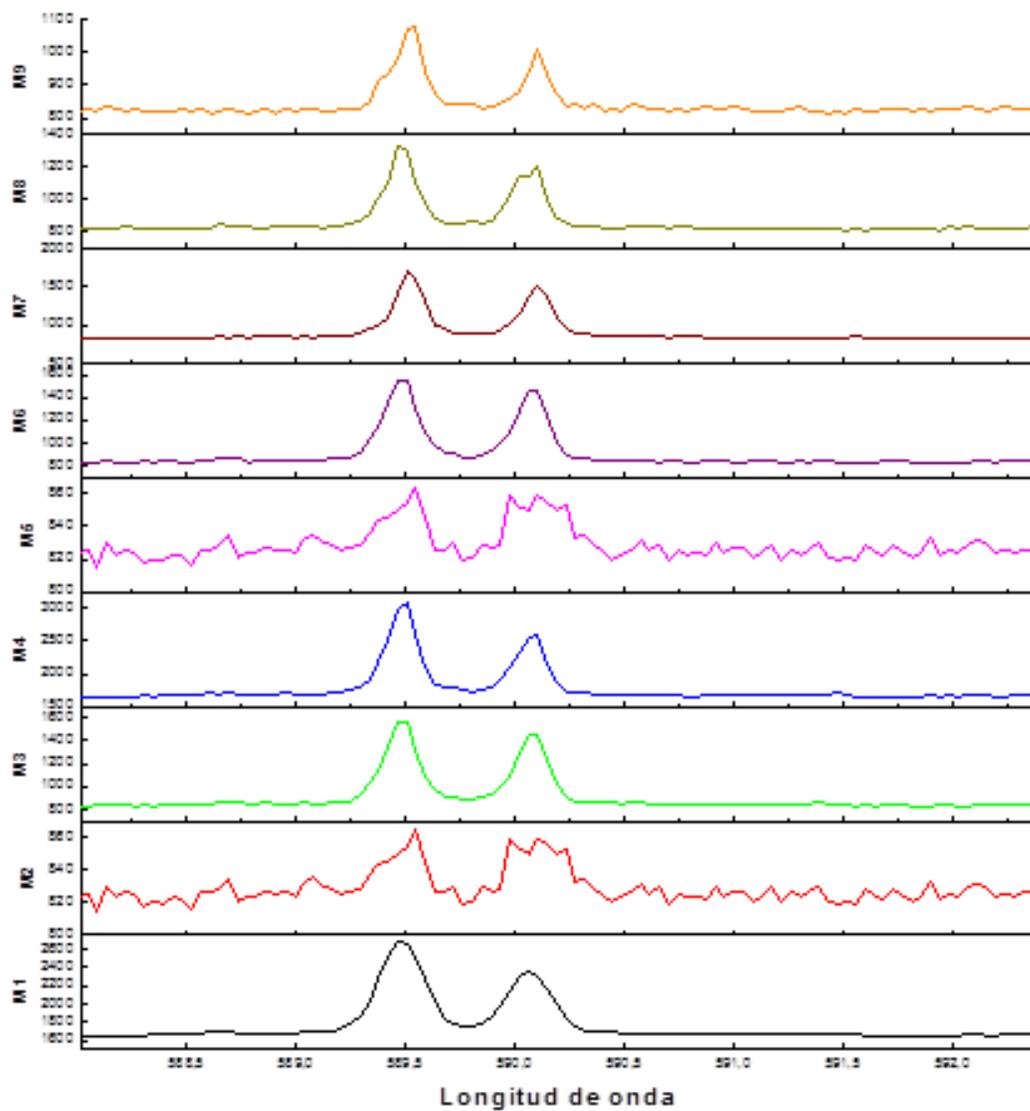
[56] Meima, Jeannet,. Rammlmair, Dieter,. Kuhn, Kerstin,. LIBS-mapping of geomaterials: generation of element and mineral distribution maps for a well-characterised chromitite , Bundensaltalt Geowissenschaften und Rohstoffe, 2010.

ANEXOS

ANEXO A1. Comparación espectros en la ventana de 780nm para observación de líneas de emisión de potasio.



ANEXO A2. Comparación espectros en la ventana de 580 nm para observación de líneas de emisión de Sodio



(c)

ANEXO A3. Comparación espectros en la ventana de 400 nm para observación de líneas de emisión de Calcio

