



Departamento de  
Química Analítica  
Universidad Zaragoza



Facultad de Ciencias  
Universidad Zaragoza

# Trabajo Fin de Grado

Caracterización de suelos y aguas en ibones utilizando  
técnicas láser

**Marta Pilar Portero Hernández**



Directores:

Jesús Manuel Anzano Lacarte  
Juan Buil García

Zaragoza, junio 2024

## Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas que han estado a mi lado en todo este proceso. Gracias a su ayuda, apoyo, y dedicación, han hecho que esta etapa sea mucho más sencilla para mí.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores, Jesús Anzano y Juan Buil, quienes han estado siempre ofreciéndome su ayuda y pendientes de que obtenga un buen aprendizaje. Su conocimiento y sus consejos han sido de especial ayuda para el desarrollo de este trabajo. Además, quiero expresar mi gratitud a Javier del Valle, quien realizó la toma de muestra de los ibones.

A la Universidad de Zaragoza, sobre todo, a todos aquellos profesores que me han formado y preparado durante estos años. También, gracias a ellos he llegado hasta aquí.

Al Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, especialmente a Conchita del servicio de difracción de rayos X.

Por último, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi familia y amigos, que siempre han creído en mí y me han estado brindando esa fuerza que muchas veces necesitaba. Gracias a su paciencia y comprensión a lo largo de todo este trabajo, me dieron la fuerza de lograr aquello que me proponía. Gracias por nunca dudar de que lo conseguiría.

## Financiación

Este trabajo ha sido financiado por el Fondo Social Europeo – Gobierno de Aragón, grupo Química y Medio Ambiente (E49\_23R) y la Universidad de Zaragoza (Proyecto: UZ2021-CIE-01).



## Acrónimos

AES	Atomic Emission Spectrometry, (Espectroscopía de emisión atómica).
CC	Curvas de calibración.
CF-LIBS	Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, (Espectroscopía de descomposición inducida por láser con calibración libre).
COV	Volatile Organic Compounds, (Compuestos orgánicos volátiles).
CUD	Centro Universitario de la Defensa.
ICCD	Intensified Coupled Charge Device, (Dispositivo de transferencia de carga).
ICP	Inductively Coupled Plasma, (Plasma de acoplamiento inductivo).
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, (Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo).
LIBS	Laser-Induced breakdown spectroscopy, (Espectroscopía de descomposición inducida por láser).
LTE	Local Thermodynamic Equilibrium, (Equilibrio termodinámico local).
Nd:YAG	Neodymium-doped yttrium aluminium garnet, (Granate de itrio y aluminio dopado con impurezas de neodimio).
NIST	National Institute of Standards and Technology, (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología).
SAI	Servicio General de Apoyo a la Investigación.
XRD	X-ray diffraction, (Difracción de Rayos X).
XRF	X-ray fluorescence, (Fluorescencia de Rayos-X).

## Resumen

Los ibones son ecosistemas con una singular belleza y muy sensibles a la contaminación, sobre todo la debida a la actividad humana. Por ello, analizar la composición de sus aguas y lodos tiene una gran relevancia. En este TFG, se lleva a cabo un análisis de la composición elemental de varios de los ibones del Pirineo Aragonés, empleando diversas técnicas analíticas (LIBS, ICP-MS y XRD). Además, se realiza una caracterización del agua del Ibón de Piedrafita mediante LIBS, empleando el método de solidificación de la muestra.

Los resultados obtenidos mediante CF-LIBS se compararon con los obtenidos mediante curva de calibrado para el aluminio. La comparación de ambos métodos revela que la calibración libre es útil a la hora de realizar estudios cuantitativos rápidos y sensibles de los lodos de ibones, permitiendo llevarlos a cabo sin necesidad de emplear patrones. El análisis LIBS fue realizado en el laboratorio láser del Departamento de Química Analítica y los análisis ICP-MS y XRD fueron realizados por el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI, Unizar) (<https://sai.unizar.es/servicios>).

## Abstract

Glacial lakes are ecosystems of unique beauty and highly sensitive to pollution, especially that caused by human activity. Therefore, analyzing the composition of their waters and sediments is of great importance. In this final project, an analysis of the elemental composition of several lakes in the Aragon Pyrenees is carried out using various analytical techniques (LIBS, ICP-MS, and XRD). Additionally, a characterization of the water from the mountain lake of Piedrafita is performed using LIBS, employing the sample solidification method.

The results obtained using CF-LIBS will be compared with those obtained using the calibration curve for the aluminum. The comparison of both methods reveals that the free calibration is useful when carrying out rapid and sensitive quantitative studies of mountain lakes muds, allowing them to be carried out without the need to employ standards. The LIBS analysis was carried out in the laser laboratory of the Department of Analytical Chemistry and the ICP-MS and XRD analyzes were carried out by the General Research Support Service (SAI) of the University of Zaragoza (<https://sai.unizar.es/services>).

## Tablas

Tabla 1	Ventajas e inconvenientes de la solidificación para análisis de muestras líquidas por LIBS.
Tabla 2	Ibones objeto de estudio.
Tabla 3	Parámetros instrumentales del LIBS.
Tabla 4	Composición de las pastillas para la curva de calibración.
Tabla 5	Parámetros instrumentales para análisis del agua en ibones mediante LIBS.
Tabla 6	Condiciones de la medida por XRD.
Tabla 7	Líneas características de los elementos presentes en el lodo del ibón de Lavaza.
Tabla 8	Resultados del cálculo de la densidad electrónica y la temperatura del plasma.
Tabla 9	Resultados de la composición elemental en las muestras de ibones mediante CF-LIBS.
Tabla 10	Resultados del % de aluminio en muestras de ibones obtenido por CC.
Tabla 11	Comparativa de resultados del % de aluminio obtenido por CF-LIBS y CC.
Tabla 12	Resultados de las pruebas <i>t</i> y <i>F</i> en la comparación de los métodos CF-LIBS y CC.
Tabla 13	Líneas características de los elementos presentes en el agua del Ibón de Piedrafita.
Tabla 14	Sistemas cristalinos presentes en el Ibón de Piedrafita.

## Figuras

Figura 1	(a) Sistema experimental LIBS. Grupo QMA (Universidad de Zaragoza). (b) Detalles del interior de la cámara de muestras del sistema experimental LIBS.
Figura 2	(a) Difractómetro de Rayos X. (b) Cámara de muestras del difractómetro.
Figura 3	Integración de señales con LIBS++.
Figura 4	Cálculo de la densidad electrónica.
Figura 5	Esquema del procedimiento de la preparación de pastillas.
Figura 6	Muestra de agua del Ibón de Piedrafita.
Figura 7	Espectro LIBS del lodo del Ibón de Lavaza.
Figura 8	Gráfico de Saha-Boltzmann obtenido mediante LIBS++ para el Ibón de Lavaza
Figura 9	Gráfico de la composición elemental mediante CF-LIBS para el Ibón de Lavaza.
Figura 10	Ibón de Piedrafita.
Figura 11	Espectro LIBS del agua del Ibón de Piedrafita.
Figura 12	Difractograma del Ibón de Piedrafita.

## Anexos

Anexo 1	Localización de los ibones.
Anexo 2	Imágenes de los ibones objeto de estudio.
Anexo 3	Muestras de ibones.
Anexo 4	Especificaciones del análisis de la muestra mediante ICP-MS.
Anexo 5	Pastillas para la recta de calibrado.
Anexo 6	Espectros de los lodos de ibones obtenidos mediante LIBS.
Anexo 7	Gráficos de Saha-Boltzmann para las muestras de ibones.
Anexo 8	Gráficos de la concentración elemental en muestras de ibones obtenidos por CF-LIBS.
Anexo 9	Espectros LIBS de la curva de calibrado.

Anexo 10	Datos obtenidos para la construcción de las curvas de calibrado para el aluminio.
Anexo 11	Curvas de calibrado del aluminio.
Anexo 12	Test <i>t</i> y <i>F</i> .
Anexo 13	Espectros del agua del Ibón del Piedrafita obtenidos mediante LIBS.
Anexo 14	Resultados de ICP-MS.
Anexo 15	Normas específicas de trabajo en el laboratorio láser.

# Índice

1 Introducción .....	1
1.1 LIBS.....	2
1.1.1. Calibración libre .....	4
1.2 Objetivos del TFG .....	4
2 Experimental .....	5
2.1 Muestras estudiadas .....	5
2.1.1 Área de estudio.....	5
2.1.2 Toma de muestra.....	6
2.1.3 Tratamiento de la muestra .....	6
2.2 Instrumentación.....	6
2.2.1 LIBS .....	6
2.2.2 XRD .....	7
2.3 Software .....	8
2.4 Procedimiento.....	8
2.4.1 Análisis de lodos de ibones mediante CF-LIBS.....	8
2.4.1.1 Preparación de las curvas de calibrado de aluminio.....	10
2.4.2 Caracterización de agua en ibones mediante LIBS .....	11
2.4.3 Análisis de ibones mediante XRD .....	11
3 Resultados y discusión.....	12
3.1 CF-LIBS.....	12
3.1.1 CC-LIBS.....	15
3.1.2 Validación de la técnica CF-LIBS .....	17
3.2 Caracterización de agua en ibones mediante LIBS .....	17
3.3 ICP-MS.....	19
3.4 XRD.....	20
4. Conclusiones.....	21
5 Referencias .....	22
6 Anexos .....	26

# 1 Introducción

Ibón es el término empleado en Aragón para denominar a los lagos de montaña de origen glaciar localizados en los Pirineos, por lo general situados entre los 1.800 y los 2.600 metros de altitud.<sup>1</sup> Debido a la altura a la que se encuentran, van a estar sujetos a extremas condiciones ambientales, encontrándose helados durante la mayor parte del año.<sup>2</sup> Su origen se sitúa hace unos 10.000 años, en el tránsito de la última glaciación, conocida como Würm, al periodo interglaciar actual.<sup>3</sup> Así, de los 406 lagos censados en España, el Pirineo Aragonés reúne 197 ibones catalogados por la Confederación Hidrográfica del Ebro, pudiendo elevarse a 245 si consideramos los de menor tamaño.<sup>4</sup>

Cabe destacar que la hidroquímica de los lagos glaciares va a estar condicionada por la composición de la atmósfera y los factores climáticos, por lo que son muy sensibles a la alteración de su condición natural.<sup>5</sup> Por ello, las emisiones a la atmósfera debidas a la actividad humana pueden modificar la composición de los ibones,<sup>2</sup> ocasionando importantes variaciones en estos ecosistemas.<sup>6</sup> Es importante recordar que los ibones, además, son el origen de muchos ríos, y por lo tanto, su transformación, podría tener implicaciones en nuestras cuencas hidrográficas.<sup>4</sup> De esta manera, se convierten en indicadores del cambio climático, tanto en el Pirineo como a nivel global.<sup>2</sup>

Los ibones pirenaicos son elementos de nuestro patrimonio natural con un gran interés científico, histórico y socioeconómico.<sup>3</sup> Por todo ello, es de gran importancia realizar un estudio elemental del contenido de los lodos, siendo crucial para prevenir y reducir la contaminación causada por la actividad antropogénica,<sup>7</sup> y de esta manera, preservar estos entornos de singular belleza en un buen estado de conservación.

La mayor parte de los ibones muestrados para el estudio pertenecen al Valle de Tena, uno de los más extensos y habitados del Pirineo, situado en la comarca aragonesa del Alto Gállego. Posee cumbres que superan hasta los 3.000 m de altitud, tales como Gran Facha, Balaitus, Argualas y los Picos del Infierno. Además, destaca por la presencia de dos grandes embalses, el de Lanuza y el de Búbal, y por encontrarse la estación de Aramón Formigal-Panticosa, la más grande de España. La presencia de estos embalses y estaciones de esquí lo convierten en un lugar muy turístico durante todo el año, estando más expuesto a la contaminación, por eso es de especial importancia el estudio ambiental de los ibones presentes en este valle.<sup>8</sup>

El conjunto de ibones que conforman el valle se encuentra dividido en dos regiones: las Cuencas del Gállego y del Aguas Limpias y la cuenca del río Caldarés, que albergan un total de 22 ibones de entre los cuales se encuentran los que han sido objeto de este estudio.<sup>4</sup> El estado actual de conservación de estos ibones es muy variado, algunos de ellos han sido modificados por proyectos hidroeléctricos mediante la construcción de presas y canales de agua.<sup>9</sup> Atendiendo a su estado de conservación,<sup>3</sup> los podemos clasificar en tres grupos:

- *Muy alterados*: aquellos ibones que han perdido las características y dinámica natural siendo transformados en presas.
- *Algo alterados*: ibones en los que se ha construido un muro de pequeñas dimensiones en su desagüe natural, con el fin de elevar el nivel del agua y mejorar su uso ganadero y aprovechamiento hidroeléctrico.
- *Escasamente alterados*: aquellos que no presentan alteraciones notables en sus aguas ni en su entorno inmediato, en muchas ocasiones por la dificultad de acceso.

Considerando la relevancia de examinar los ibones desde una perspectiva ambiental, existen múltiples técnicas analíticas para evaluar la composición química de sus lodos. Las técnicas mayormente empleadas para este tipo de análisis son, la espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES), la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y la fluorescencia de rayos X (XRF).<sup>10</sup> La técnica ICP-MS, permite el análisis multielemental de trazas debido a su robustez y alta sensibilidad, con límites de detección del orden de ng/L (ppt), así como su gran precisión.<sup>11</sup> Sin embargo, la técnica requiere de un tratamiento de la muestra. En la técnica de difracción de rayos X (XRD) se obtiene información adicional acerca de la estructura cristalina de los materiales, siendo una de las mejores herramientas para la identificación y cuantificación de minerales presentes en rocas y suelos.<sup>12,13</sup> A diferencia de ICP-MS, esta técnica no es destructiva.<sup>14</sup>

Como alternativa a estas técnicas convencionales, en este trabajo se va a utilizar la técnica de espectroscopia de descomposición inducida por láser (LIBS).

## 1.1 LIBS

La espectroscopia de descomposición inducida por láser (LIBS, por sus siglas en inglés) es un método de espectroscopia de emisión atómica (AES), con un gran número de aplicaciones,<sup>15,16</sup> incluyendo el análisis de suelos y lodos.<sup>10,7</sup>

El funcionamiento de la técnica se basa en la generación de un plasma inducido por un disparo láser. Este se enfoca sobre la superficie de la muestra, dando lugar a un plasma de alta temperatura que se expande a gran velocidad. Por tanto, el láser se emplea como medio de vaporización, atomización y excitación debido a la temperatura alcanzada por el plasma, produciéndose átomos e iones excitados que promueven a niveles más altos de energía.<sup>17</sup> La relajación de los átomos e iones excitados produce la emisión de energía, en forma de radiación óptica. Esta señal es recolectada por una fibra óptica y transportada al sistema de detección.<sup>18</sup> Cada elemento emite luz en longitudes de onda específicas, llamadas líneas características, cuya identificación permitirá conocer de forma cualitativa si el elemento está presente en la muestra.<sup>19</sup> Por ello, se destaca como una técnica muy efectiva para este tipo de análisis.

Con el LIBS, además de la identificación cualitativa, también se pueden realizar análisis cuantitativos.<sup>20,21</sup> Dado que la intensidad de cada línea está directamente relacionada con la concentración de los elementos presentes, también es factible realizar análisis cuantitativos. Aunque, esta técnica contempla varios inconvenientes relacionados con la precisión y la exactitud. Factores como la ausencia de estándares de calibración y el “efecto matriz” pueden influir en la precisión y los límites de detección de los análisis.<sup>22,23</sup> Una posible solución para minimizar el efecto matriz es el uso de la calibración libre la cual será explicada posteriormente.<sup>24</sup>

A pesar del inconveniente que supone el “efecto matriz”, la técnica LIBS es empleada en la caracterización multielemental, poseyendo numerosas ventajas.<sup>17,24</sup> Esta técnica, versátil y de uso sencillo, requiere para el análisis una mínima cantidad de muestra, pudiendo encontrarse sólida, líquida o gaseosa, y de manera directa con poco o ningún tratamiento de muestra se pueden adquirir datos de manera rápida, lo que permite su utilización en tiempo real e “in situ”. Además, cabe destacar su análisis no destructivo. Todo ello, hace que el LIBS abarque diversas áreas,<sup>25</sup> convirtiéndola en una técnica analítica altamente competitiva en el ámbito de la monitorización ambiental.<sup>26</sup> Algunos casos de investigación típicos incluyen,<sup>27,28</sup> partículas y fuentes de contaminación atmosféricas, halógenos

en COV, azufre atmosférico y abundancia de isótopos estables. Principalmente, los aerosoles son de gran interés para el monitoreo medioambiental debido a su impacto en la calidad del aire y, por tanto, en la salud humana y el medioambiente. Constituyen un importante problema político en la regulación de la calidad del aire,<sup>29</sup> por ello, existe una necesidad creciente de monitorear las emisiones de gases y partículas, entre ellas los metales pesados.<sup>26</sup>

El LIBS, además, es empleado en otras aplicaciones como pueden ser, el análisis forense<sup>25</sup> y la arqueología, donde es una técnica idónea gracias a su capacidad de preservación del material, y su portabilidad permite análisis en lugares como museos o sitios de excavación arqueológica.<sup>30</sup> Debido a esta adaptabilidad y capacidad para realizar análisis *in situ*, también es utilizado en agricultura, enfocándose principalmente en la evaluación de plantas, fertilizantes y suelos; pudiéndose llevar a cabo análisis cuantitativos de macro y micronutrientes, así como de contaminantes presentes en estas muestras.<sup>31</sup> Destaca, además, en áreas como la biomedicina para examinar la composición química de muestras biológicas,<sup>32</sup> y en la industria, principalmente en el análisis de aceros, bronce y el oro.<sup>33</sup>

La mayoría de los estudios realizados con LIBS son para muestras sólidas, ya que se dispone de una superficie más uniforme y resistente a la acción del láser, una mayor sensibilidad de detección, y una mejor repetitividad entre mediciones.<sup>34</sup> Por el contrario, hay menos estudios LIBS en líquidos, puesto que presentan una serie de inconvenientes como, salpicaduras que pueden contaminar áreas cercanas, y ondas perturbativas superficiales que afectan negativamente a la reproducibilidad de la medida. Como resultado, se obtiene una señal espectroscópica de menor intensidad, lo cual afecta adversamente al desempeño de la técnica.<sup>35</sup> Con el objetivo de solucionar dichas dificultades, hay numerosos estudios que investigan estrategias para mejorar la sensibilidad del LIBS aplicado a líquidos.<sup>34,36,37</sup> Los enfoques populares adoptados incluyen: ablación con doble pulso láser; flujos laminares; uso de campos magnéticos externos; chorros de líquido; gotas de líquido; aerosoles; y la transformación de líquido a sólido. En todas ellas debe considerarse una relación de compromiso entre distintos factores como el límite de detección de los elementos, el coste, la complejidad, y la posibilidad de efectuar muchos disparos láser sin afectar las características de las muestras.

En este trabajo, se emplea el método de cambio de fase de muestra mediante solidificación. La mayoría de los experimentos LIBS de conversión de líquido a sólido emplean congelación con nitrógeno líquido para mantener la temperatura constante. En estos estudios, se comparan la detección de varios metales entre muestras en fase líquida y muestras en fase sólida, demostrándose una mejora en el LOD de cada elemento analizado.<sup>38,39</sup> En la Tabla 1, se muestran las ventajas e inconvenientes de este método utilizado.<sup>36</sup>

**Tabla 1.** Ventajas e inconvenientes de la solidificación para análisis de muestras líquidas por LIBS<sup>36</sup>

Ventajas	Inconvenientes
Bajos LOD Se requiere menos volumen de muestra Aplicable a muestras biomédicas Evita salpicaduras No requiere equipamiento adicional No aumenta el coste No reduce la vida útil del plasma	Requiere tratamiento de muestra

### 1.1.1. Calibración libre

La espectroscopía de descomposición inducida por láser con calibración libre (CF-LIBS) se desarrolló en 1999 por Ciucci *et al.*<sup>40</sup> como una técnica alternativa al análisis cuantitativo realizado mediante curvas de calibración convencionales, y así, aliviar la limitación que presenta el requerimiento de estándares de referencia.<sup>41</sup>

El método consiste en el análisis cuantitativo de la composición elemental de la muestra, sin necesidad de preparar ningún tipo de patrón, mediante el análisis computacional del espectro LIBS, determinando parámetros físicos del plasma como son: la temperatura (utilizando el gráfico de Saha-Boltzmann), y la densidad electrónica.<sup>17</sup> El conocimiento de la densidad electrónica es importante en el análisis LIBS para evaluar la condición de que el plasma se encuentra en equilibrio termodinámico local.<sup>42</sup> En este método se analiza la matriz junto con el analito. Sin embargo, el plasma inducido por láser es muy complejo y su descripción no es posible con modelos matemáticos simples. Para poder describir las propiedades macroscópicas del plasma, este debe cumplir una serie de condiciones:<sup>43</sup>

- i. La composición del plasma debe ser representativa de la composición de la muestra: esto implica que la ablación láser es estequiométrica y que el material ablacionado de la muestra también es atomizado estequiométricamente.<sup>43</sup>
- ii. El plasma debe estar en equilibrio termodinámico local (LTE) en el tiempo y el espacio en el que se realiza la medida.<sup>17</sup> Debido a la variación espacio-temporal de las propiedades del plasma, verificar las condiciones de validez de LTE es difícil, por lo que se verifica comparando la densidad electrónica medida con un valor mínimo predicho por el criterio de McWhirter.<sup>40</sup> Para que la población de estados excitados de los elementos en el plasma sea provocada principalmente por colisiones con electrones y no por procesos radiativos, el plasma requiere una mínima densidad electrónica para asegurar estas colisiones, la cual se define como:  $ne \geq 1,6 \times 10^{12}T^{1/2}(\Delta E)^3$ , donde  $\Delta E$  es la distancia más grande entre dos niveles de energía adyacentes.<sup>17</sup>
- iii. El plasma se debe poder modelar como una fuente espacialmente homogénea.<sup>43</sup>
- iv. Las líneas espectrales incluidas en el cálculo deben ser ópticamente delgadas. El mayor problema suele ser la reabsorción de la luz por parte de los mismos elementos que hace que se subestimen las intensidades.<sup>17</sup>

CF-LIBS ofrece la posibilidad de realizar análisis cuantitativo, debido a las propiedades singulares del plasma formado por ablación con láser pulsado, generando un plasma de pequeño tamaño y alta densidad con un alto grado de ionización. Por ello, abre nuevas perspectivas y despierta un gran interés en el mundo moderno,<sup>40</sup> que demanda análisis rápidos, sensibles, “*in situ*” y económicos.

## 1.2 Objetivos del TFG

Objetivos científicos:

- Determinar la composición química de los lodos en ibones mediante diversas técnicas analíticas (LIBS, ICP-MS y XRD).
- Implementar el uso de la calibración libre (CF-LIBS) para la cuantificación elemental en muestras de ibones.
- Realizar una caracterización del agua del Ibón de Piedrafita.
- Preparar curvas de calibrado para el aluminio y comparar con los resultados obtenidos mediante *calibración libre*.

Objetivos académicos:

- Aplicar las competencias adquiridas a lo largo de mi formación académica, siguiendo las medidas de seguridad en los laboratorios.
- Conocer en profundidad las técnicas analíticas empleadas para el análisis de lodos de ibones. Ser capaz de elegir, aplicar y verificar la técnica más apropiada para resolver problemas concretos de análisis.
- Obtener una mayor capacidad de investigación a la hora de realizar búsquedas de información en bibliotecas y bases de datos.
- Conocer más en detalle las actividades y metodologías empleadas en la investigación científica.
- Elaborar un informe escrito y su posterior presentación y defensa.
- Participación en las reuniones del grupo de investigación QUÍMICA Y MEDIO AMBIENTE (E49\_23R).

## 2 Experimental

### 2.1 Muestras estudiadas

#### 2.1.1 Área de estudio

Las muestras de los lodos de ibones que se han examinado en este estudio provienen del Valle de Tena. En la Tabla 2 se presentan todos los ibones que han sido objeto de estudio, clasificándolos en función de las alteraciones sufridas. Además, el Anexo 1 contiene información detallada sobre su correspondiente ubicación geográfica, y el Anexo 2 presenta unas imágenes de los mismos.

**Tabla 2.** Ibones objeto de estudio<sup>4</sup>

CLASIFICACIÓN	IBONES	Cuenca	Características	Altitud (m)
MUY ALTERADO	Baños de Panticosa	Río Calderés	El entorno ha sufrido una intensa presión antrópica por lo que se encuentra muy desnaturalizado y transformado.	1630
ALTERADO	Piedrafita	Río Gállego y del Aguas Limpias	Modesto y escasa profundidad. Fácil acceso y recrecido para el aprovechamiento ganadero.	1612
	Arnales	Río Calderés	Natural, escaso tamaño y profundidad.	2300
MUY POCO ALTERADO	Ordicuso	Río Calderés	Dos ibones de pequeño tamaño.	2000
	Lavaza	Río Calderés	Dos ibones en estado natural, escasamente visitados.	2545

### 2.1.2 Toma de muestra

Para el estudio, se emplearon muestras de los ibones recogidas durante el verano de 2022 y noviembre de 2023. Debido a la importancia de la toma de muestra a la hora de obtener una muestra representativa del ibón, se realizó un estudio previo para identificar los lugares más idóneos para el muestreo. De este modo, se decidió evitar las áreas donde fuera evidente el tránsito de personas, vehículos, etc. Por ello, se optó por lugares remotos y poco afectados por la influencia humana. Además, se buscó que estas ubicaciones fueran accesibles a pie. Sin embargo, algunas de las ubicaciones enumeradas en la Tabla 2 (Baños y Piedrafita) resultaron estar significativamente alteradas y no se cumplieron las condiciones previstas.

En este estudio se ha empleado un tipo de muestreo conocido como aleatorio sistemático.<sup>44</sup> Implica seleccionar inicialmente un punto de muestreo al azar y luego tomar muestras a distancias fijas de este. De esta manera, solo el primer punto se selecciona aleatoriamente, mientras que los siguientes se determinan en relación con este punto inicial.

### 2.1.3 Tratamiento de la muestra

Para el tratamiento de la muestra se llevaron a cabo los siguientes pasos:

1. Secar la muestra, colocada en crisoles de porcelana, mediante estufa a 100°C durante 24 h.
2. Retirar manualmente las piedras de mayor tamaño, ya que probablemente, tengan un origen distinto y hayan sido transportadas hasta el ibón.
3. Finalmente, moler la muestra, mediante un molino de bolas de ágata, para reducir el tamaño de partícula y obtener una muestra homogénea. Una imagen de estas muestras ya preparadas se presenta en el Anexo 3a).
4. *Acondicionamiento de la muestra para análisis por LIBS.*- Para facilitar el análisis se aconseja la compactación de la muestra en pastillas (pellets).<sup>45,46</sup> Para la elaboración de las pastillas se pesó aproximadamente 1 g de cada muestra y se comprimió utilizando una prensa hidráulica manual (Perkin Elmer, <https://www.perkinelmer.com/es/>) aplicando una fuerza de  $10 \times 10^4$  N durante 1 minuto. En el Anexo 3b) se presenta la imagen de las pastillas de muestra realizadas.

*Acondicionamiento de la muestra para análisis por XRD.*- La muestra se introdujo en un moledor manual de ágata. Posteriormente, con el objetivo de dejar la muestra lo más uniforme y plana posible, se colocó y prensó manualmente en un portamuestras. Para realizar el análisis XRD, se introdujo un soporte por cada una de las muestras en el difractómetro.

## 2.2 Instrumentación

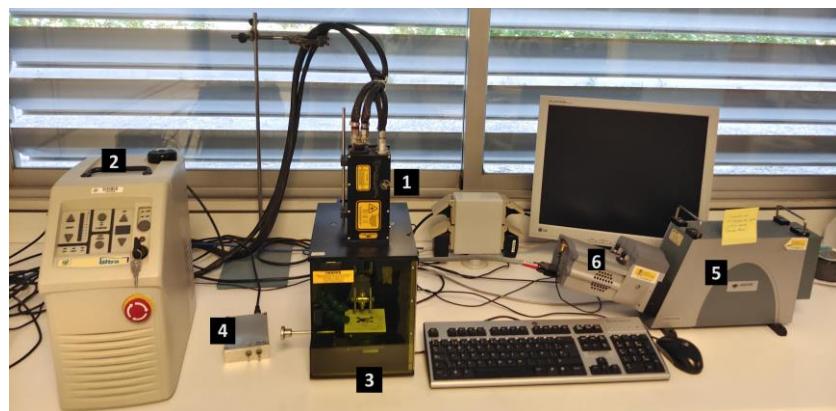
### 2.2.1 LIBS

En las figuras 1a y 1b se muestra la instrumentación LIBS, que consta de las siguientes partes:

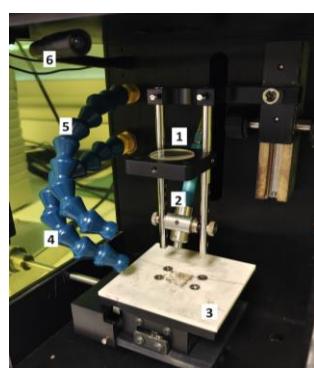
- Láser pulsado de cristal de Nd:YAG (Neodimio, itrio y aluminio) con Q-Switch, modelo Ultra (Quintel, <https://www.quintel-laser.com/home.html>), operando a 1064 nm, con una duración de pulso de 8 ns y un diámetro de haz de 2.6mm. La potencia máxima alcanzada por el láser es 50mJ por pulso.
- Cámara de muestra unida al láser, modelo LIBS-SC (Ocean Optics, <https://www.oceaninsight.com/>). Dicha cámara permite garantizar la seguridad durante el

análisis, además, de la posibilidad de trabajar con una atmósfera inerte controlada. Incluye una plataforma ajustable manualmente en los ejes X-Y para el posicionamiento requerido de la muestra.

- Sistema de bombeo del láser sobre el que se encuentra el panel de mando.
- Fibra óptica (QP50-2-UV-BX, Ocean Optics) de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro y 2 m de longitud, que recoge la luz emitida y está conectada al espectrómetro.
- Espectrómetro Echelle, modelo Mechelle ME5000 (Andor, <https://andor.oxinst.com/>), que consta de 195mm de longitud focal, con apertura f/7 y rango espectral de trabajo 200-975 nm.
- Detector ICCD (Intensified Charge Coupled Device): (Andor iStar DH734; 1024\*1024 píxeles; 13.6 x 13.6  $\mu\text{m}^2$  por píxel; 18mm de diámetro de intensificador) acoplado al espectrómetro.



**Fig. 1a.-** Sistema experimental LIBS grupo QMA (UNIZAR): 1-Láser Nd:YAG. 2-Sistema de bombeo. 3-Cámara de muestras. 4-Trigger externo. 5-Espectrómetro Echelle. 6-Cámara ICCD



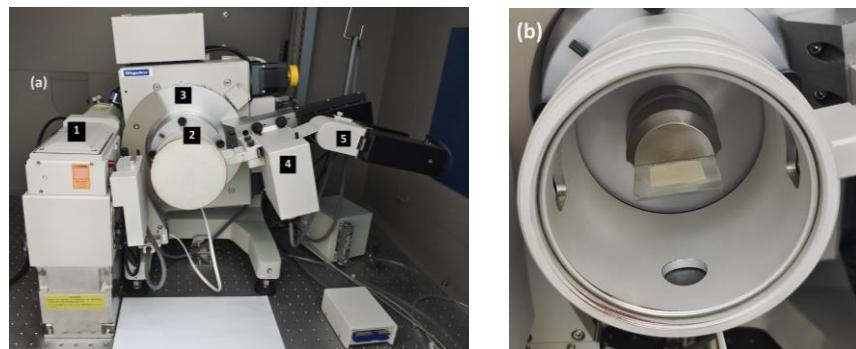
**Fig. 1b.-** Cámara de muestras LIBS: 1- Lente de focalización. 2- Fibra óptica. 3-Plataforma XY. 4- Conducto gas inerte. 5- Conducto succión. 6- Lámpara.

## 2.2.2 XRD

En las Figuras 2a y 2b se muestra el difractómetro de rayos X y una vista ampliada de la cámara de muestra, respectivamente. El equipo completo consta de las siguientes partes:

- Difractómetro RIGAKU, (<https://www.rigakuedxrf.com/>) modelo Ru2500, provisto de un ánodo rotatorio. El difractómetro funciona a 40Kv y 80mA con un ánodo de cobre.
- Monocromador de grafito para seleccionar la radiación  $K_\alpha$  con el objetivo de disminuir el ruido, eliminar la señal debida a  $K_\beta$ , y disminuir la anchura de los picos.

- Detector de centelleo. El haz de luz producido pasa a un fotomultiplicador donde convierte la señal luminosa en impulsos eléctricos.



**Fig. 2:** (a) Difractómetro de Rayos X. 1-Fuente de ánodo rotatorio de Cobre. 2-Cámara de muestras. 3- Goniómetro. 4-Monocromador de grafito. 5-Detector de centelleo. (b) Cámara de muestras difractómetro

Finalmente, el Anexo 4 presenta las especificaciones del análisis de la muestra mediante ICP-MS (SAI de la Universidad de Zaragoza).

## 2.3 Software

- Microsoft Excel 365.
- Andor MCD 4.1.0.0: registro y representación de espectros.
- LIBS++ 5.0: manejo de espectros obtenidos por LIBS.
- Origin Pro-9.0 de Origin Labs.
- Base de datos del NIST.
- JCPDS-International Centre for Diffraction Data-2000.

## 2.4 Procedimiento

### 2.4.1 Análisis de lodos de ibones mediante CF-LIBS

*Calibración del equipo.* Para realizar la calibración, el espectrómetro se conectó a una lámpara de Hg:Ar (modelo HG-1, Ocean Optics), empleando una fibra óptica. Posteriormente, se ajustaron las longitudes de onda de 18 señales, que se encontraban en un rango de 253-922 nm. Además, se utilizó un puntero láser de diodos unido a un extremo de la fibra óptica, para comprobar que el equipo está correctamente alineado con la muestra.

*Optimización de los parámetros instrumentales.* Los parámetros instrumentales optimizados se indican en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Parámetros instrumentales del LIBS

Parámetro	Valor
Ganancia	210
Tiempo de Delay	750ns
Tiempo de Exposición	1,1ms
Tiempo de Integración	12ms
Energía del Pulso	20 mJ
Acumulaciones para un espectro	10

*Medida de las muestras.* Se analizó la pastilla correspondiente a cada ibón mediante corriente de argón, obteniendo 15 espectros por pastilla. Cada uno de estos espectros individuales es la acumulación de 10 disparos sobre diferentes puntos de la superficie de la muestra. Posteriormente, los 15 espectros se combinaron para obtener uno solo por muestra.

*Análisis de los espectros mediante CF-LIBS.* En primer lugar, se identificaron en los espectros las líneas características de cada elemento, consultando la base de datos de NIST.<sup>47</sup> Posteriormente, para la obtención de la concentración relativa de cada elemento, fue necesario integrar cada uno de los picos seleccionados en el espectro, y obtener mediante las funciones que ofrece el programa, la densidad electrónica, calculada a partir de la línea del hidrógeno que aparece a 6562.8 Å, y la temperatura del plasma (ecuación de Saha-Boltzmann). Unos ejemplos de la integración de los picos y del cálculo de la densidad electrónica se muestran en la Figura 3 y la Figura 4 respectivamente.

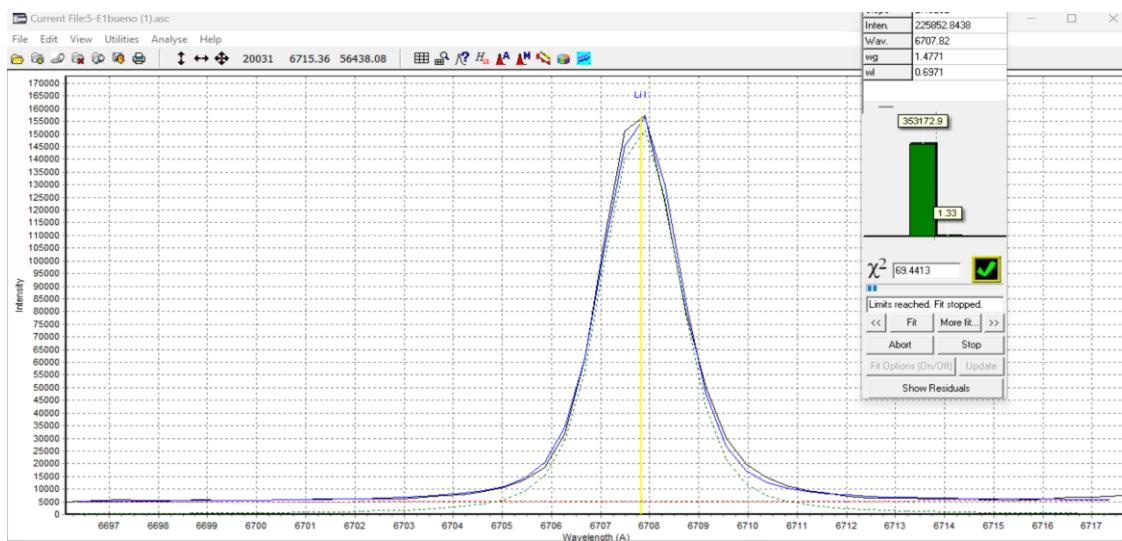


Fig. 3. Integración de señales con LIBS++

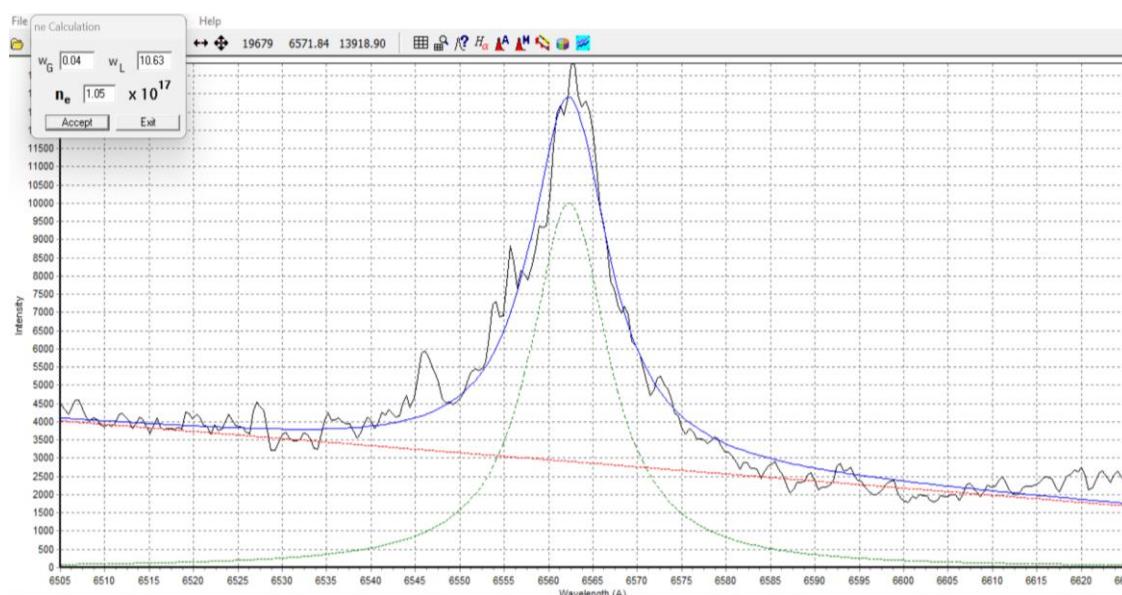


Fig. 4. Cálculo de la densidad electrónica

#### 2.4.1.1 Preparación de las curvas de calibrado de aluminio

Para la obtención de las curvas de calibrado se hicieron dos series diferentes de pastillas, preparando un total de 21 pastillas de diferentes composiciones de hierro y aluminio, de un peso aproximadamente de 1 g cada una de ellas. Como el hierro es el elemento mayoritario obtenido por LIBS, se emplea para completar la composición de las pastillas y de esta manera simular la matriz de las muestras. Estas composiciones vienen recogidas en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Composición de las pastillas para la curva de calibración

	Pastilla	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Serie 1</b>	% Fe	0	5	10	20	40	60	80	90	95	100	-
	% Al	100	95	90	80	60	40	20	10	5	0	-
<b>Serie 2</b>	% Fe	5	10	25	30	40	50	60	70	75	90	95
	% Al	95	90	75	70	60	50	40	30	25	10	5

Se pesaron en un vidrio de reloj las cantidades correspondientes para la preparación de cada pastilla, y estas se introdujeron en un vial. Este vial se agitó durante 2 min para homogeneizar la muestra, en un homogeneizador (modelo BeadBug). Una vez homogeneizada la muestra, se procedió a la compactación de esta para obtener las pastillas correspondientes, cuya imagen se muestra en el Anexo 5, mediante la prensa hidráulica (Perkin Elmer). Para cada pastilla se obtuvieron 10 espectros, cada uno de los cuales es el resultado de la acumulación de 10 disparos sobre la muestra en diferentes puntos de la superficie. Estos 10 espectros de cada pastilla se combinaron para obtener uno solo, por lo que al final se obtuvo un solo espectro por pastilla. En la Figura 5 se presenta un esquema del procedimiento a seguir en la obtención de las pastillas.

A la hora de analizar los espectros de las pastillas, se identificaron tres picos característicos del aluminio (309,25; 394,48; 396,13 nm). Cada uno de estos picos se integró para obtener su intensidad de emisión, y posteriormente, obtener las curvas de calibrado de aluminio.



**Fig. 5.** Esquema del procedimiento de la preparación de pastillas

#### 2.4.2 Caracterización de agua en ibones mediante LIBS

Para el análisis del agua del Ibón de Piedrafita, se realizó un cambio de fase de la muestra mediante congelación a -5°C, obteniéndose varios bloques de hielo, cuya imagen se muestra en la Figura 6. Posteriormente, estos bloques se partieron para obtener trozos lo más planos posibles, y con un grosor adecuado para su posterior análisis por LIBS.



**Fig. 6.** Muestra de agua del Ibón de Piedrafita

Se debe tener en cuenta que, para obtener varios espectros de un mismo trozo de hielo no se pueden hacer un alto número de acumulaciones, ya que es importante que la muestra se mantenga en estado sólido durante el análisis. Además, en la Tabla 5 aparecen detallados los parámetros instrumentales optimizados.

**Tabla 5.** Parámetros instrumentales para análisis del agua en ibones mediante LIBS

Parámetro	Valor
Ganancia	200
Tiempo de Delay	750ns
Tiempo de Exposición	1,1ms
Tiempo de Integración	12ms
Energía del Pulso	45mJ
Acumulaciones para un espectro	5

#### 2.4.3 Análisis de ibones mediante XRD

Para realizar el análisis mediante Difracción de Rayos X (XRD) de la muestra del Ibón de Piedrafita, esta se colocó en el difractómetro. Posteriormente, se procedió a realizar la medida siguiendo una serie de condiciones que aparecen detalladas en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Condiciones de la medida por XRD

Condiciones de medida	
Rango de 2θ	5°-70°
Step	0.03°
Tiempo	1s/step
Temperatura	25°C

Para la realización de la medida, se hizo un barrido en diferentes ángulos de 2θ, siempre manteniendo la geometría θ-2θ que se consigue girando el portamuestras a la mitad de la velocidad angular de la del detector.

Una vez terminada la medida de la muestra, se obtuvo el difractograma correspondiente. Este espectro consta de varios componentes, en función de las capas de las que provienen los electrones arrancados, siendo los más comunes  $K_\alpha$  y  $K_\beta$ .  $K_\alpha$  se compone, en parte, de  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ .<sup>48</sup> Para nuestro trabajo analítico se usó  $K_{\alpha 1}$ , la radiación  $K_\beta$  se eliminó mediante el uso de un filtro o un monocromador, y la radiación  $K_{\alpha 2}$  se eliminó electrónicamente durante el procesamiento de datos.<sup>49</sup> La posición de los picos de difracción y los espacios  $d$  que representan, proporcionan información sobre la ubicación de los planos de la red en la estructura cristalina. Cada pico, que mide un espaciado  $d$  representando una familia de planos de red, también tiene una intensidad que difiere de otros picos en el patrón. La intensidad depende, tanto del número de planos que conformen el pico, como de los átomos que hay alrededor en la estructura.<sup>50</sup>

### 3 Resultados y discusión

#### 3.1 CF-LIBS

El análisis mediante CF-LIBS permite identificar las líneas características de cada elemento en el espectro obtenido, permitiendo la identificación y posterior cuantificación de los elementos presentes en las muestras mediante el uso de la calibración libre. Los resultados obtenidos de las muestras de ibones siguiendo los procedimientos indicados en el apartado 2.4.1 se muestran en las tablas 7, 8 y 9.

En la Figura 7, se muestra uno de los espectros obtenidos correspondiente al Ibón de Lavaza, así como la identificación de los elementos más característicos. Entre estos elementos destacan el Al, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Na, Si y Ti. En el Anexo 6 se exponen los espectros combinados (resultantes de la combinación de 15 espectros) obtenidos mediante LIBS de las diferentes muestras de ibones.

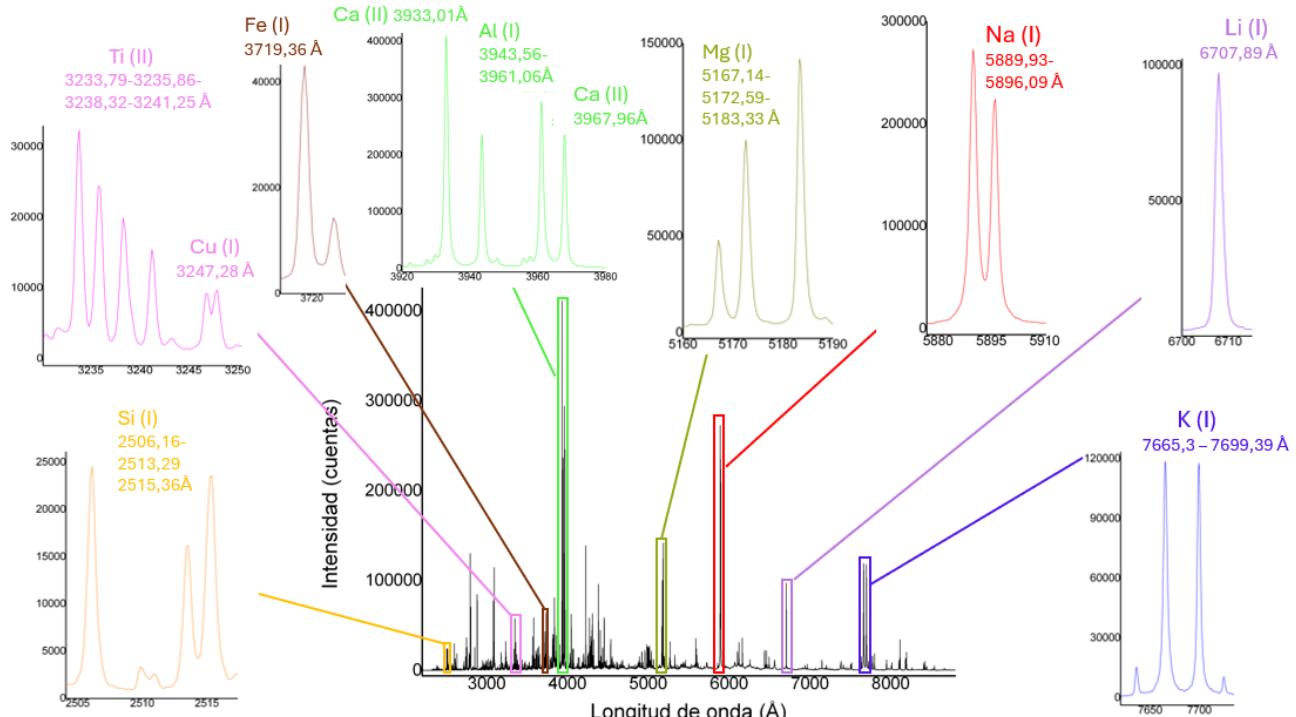


Fig. 7. Espectro LIBS del lodo del Ibón de Lavaza

Con el LIBS, se han podido identificar para el Ibón de Lavaza tanto elementos considerados mayoritarios de la corteza terrestre (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, Na y K), como algunos minoritarios (Ba, Li, Sr y Cu).<sup>51</sup> Estos elementos se muestran en la Tabla 7, junto con la longitud de onda de sus líneas características. Todos estos elementos mayoritarios y minoritarios han sido encontrados en la totalidad de los ibones, a excepción de, Cu (Piedrafita) y Mn (Ordicuso, Lavaza, Baños y Piedrafita). Además, el Cr fue encontrado también en todos los ibones.

**Tabla 7.** Líneas características de los elementos presentes en el lodo del ibón de Lavaza.

Elemento	Longitud de onda (Å)
Al(I)	3081.46-3092.09-3943.56-3961.06
Ar(I)*	7724.76-8104.3-8115.78
Ba(II)	4933.66
	4226.24-4298.45-4301.94-4307.46-4434.7-4454.4-5261.78-
Ca(I)	5265.48-5269.78-5588.59-5594.34-5598.31-6103.1-6122.26-
	6162.15-6439.11-6462.42-6493.89
Ca(II)	3178.87-3933.01-3967.96
Cr(I)	5204.21-5205.69-5208.1
Cu(I)	3247.28
	3569.46-3580.55-3647.35-3719.36-3734.35-3745.03-3748.97-
Fe(I)	3815.37-3819.91-3859.28-3885.79-4045.26-4271.2-4325.33-
	4383.15-4404.28
Fe(II)	2598.48-2611-2745.9-2748.52-2754.96
K(I)	7665.3-7699.39
Li(I)	6707.89
Mg(I)	3831.53-3837.71-5167.14-5172.59-5183.33
Mg(II)	2794.79-2801.87
Na(I)	5889.93-5896.09-8183.73-8195.1
O(I)*	7773.36
Si(I)	2506.16-2513.49-2515.36-3904.96
Sr(II)	4077.36
Ti(I)	3341.17-3641.97-3652.96-4532.84-4535.07-4981.39-4990-71-
	4999.24-5006.91-5013.85-5210.04
Ti(II)	3233.79-3235.86-3238.32-3241.25-3360.46-3372.11-3383.07

(\*) Los gases no se tienen en cuenta para el cálculo de la concentración. Además, las señales encontradas de Ar corresponden a su uso como gas inerte durante el análisis LIBS.

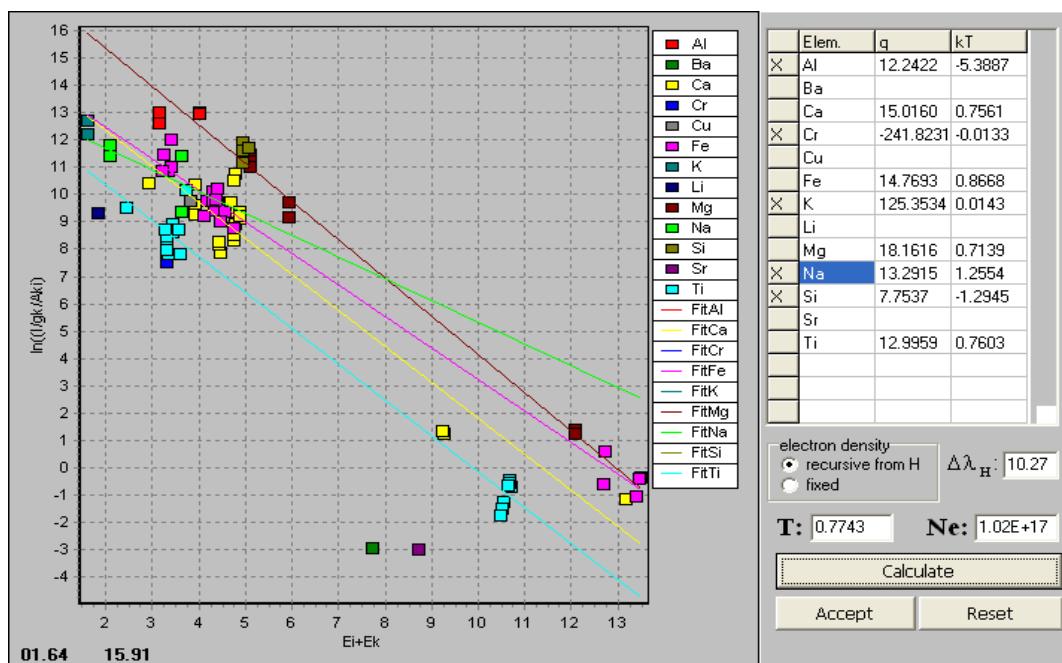
Tras la identificación de estos picos característicos en los correspondientes espectros, se procede a su integración mediante una función del programa LIBS++. Los cálculos realizados mediante las funciones que otorga el programa LIBS++ para el cálculo de la densidad electrónica y la temperatura del plasma, aparecen recogidos en la Tabla 8. Con respecto a los gráficos de Saha-Boltzmann obtenidos, se muestra un ejemplo de ellos en la Figura 8 correspondiente al Ibón de Lavaza, el resto de los gráficos obtenidos para las demás muestras se presentan en el Anexo 7. Estos cálculos, son

necesarios para el posterior uso de la calibración libre, la cual permite obtener la concentración relativa de los elementos presentes en cada una de las muestras de ibones.

**Tabla 8.** Resultados del cálculo de la densidad electrónica y la temperatura del plasma

Muestras de ibones	T <sup>a</sup> (K)	Ne (cm <sup>-3</sup> )
Ibón de Arnales	0.7492	1.05 x 10 <sup>17</sup>
Ibón de Ordicuso	0.7644	1.09 x 10 <sup>17</sup>
Ibón de Lavaza	0.7743	1.01 x 10 <sup>17</sup>
Ibón de los Baños de Panticosa	0.8121	1.20 x 10 <sup>17</sup>
Ibón de Piedrafita	0.7685	1,09 x 10 <sup>17</sup>

El criterio de McWhirter nombrado anteriormente, se satisface en las primeras etapas del plasma, cuando la densidad electrónica es del orden de 10<sup>17</sup>-10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>. Por lo tanto, como se puede observar en la Tabla 8, todos los valores están dentro del criterio de McWhirter, luego se puede asegurar que el plasma cumple el LTE.

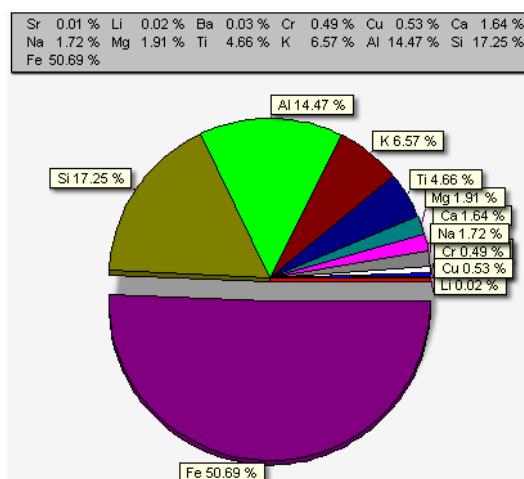


**Fig. 8.** Gráfico de Saha-Boltzmann obtenido mediante LIBS++ para el Ibón de Lavaza

En la Tabla 9 se recogen las concentraciones obtenidas por calibración libre de cada una de las muestras de ibones. El programa permite obtener unos gráficos circulares donde aparecen representadas estas concentraciones, un ejemplo de ello se muestra en la Figura 9, correspondiente a la composición elemental del Ibón de Lavaza. El resto de los gráficos obtenidos para cada una de las muestras se presentan en el Anexo 8.

**Tabla 9.** Resultados de la composición elemental en las muestras de ibones mediante CF-LIBS

	Arnales (%)	Ordicuso (%)	Lavaza (%)	Baños de Panticosa (%)	Piedrafita (%)
Al	14.57	11.29	14.47	15.03	7.05
Ba	0.06	0.03	0.03	0.04	0.02
Ca	2.19	4.39	1.64	14.31	0.22
Cr	0.21	0.33	0.49	0.35	0.14
Cu	0.47	1	0.53	0.74	—
Fe	48.5	44.67	50.69	39.12	77.03
K	5.76	14.49	6.57	5.98	3.27
Li	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01
Mg	4	2.77	1.91	1.4	0.51
Mn	0.72	—	—	—	—
Na	1.85	0.81	1.72	1.91	0.42
Si	14.43	11.83	17.25	16.61	5.35
Sr	0.03	0.02	0.01	0.05	0.02
Ti	7.19	8.37	4.66	4.45	5.97



**Fig. 9.** Gráfico de la composición elemental obtenido mediante CF-LIBS para el Ibón de Lavaza

### 3.1.1 CC-LIBS

Mediante LIBS se analizaron las pastillas de las curvas de calibración, cuyo procedimiento aparece detallado en el apartado 2.4.1.1, obteniéndose los espectros correspondientes a cada una de ellas que aparecen recogidos en el Anexo 9.

Una vez llevado a cabo el correspondiente procedimiento de análisis de los espectros, se obtienen los datos de intensidad de los picos en función de la composición de la pastilla, los cuales aparecen recogidos en el Anexo 10, y representados en el Anexo 11. Posteriormente, tras interpolar en la curva correspondiente el valor de intensidad de los picos seleccionados en las muestras de los ibones, se estimó el valor de la concentración de aluminio en cada una de las muestras. Estos resultados se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Resultados del % de aluminio en muestras de ibones obtenido por CC

$\lambda$ (nm)	Curvas de calibración	Muestras, % Al				
		M1	M2	M3	M4	M5
309,25	$y = 44959x - 9274$ $r = 0,9985$	3,32	8,34	4,54	10,37	2,24
	$y = 48252x + 58697$ $r = 0,9976$	7,80	15,07	14,13	8,30	10,26
	$y = 25587x - 10554$ $r = 0,9950$	5,88	14,71	8,03	18,27	3,99
394,48	$y = 66455x + 67220$ $r = 0,9985$	3,03	9,50	4,70	12,41	1,47
	<b><math>y = 65299x + 160605</math></b> <b><math>r = 0,9983</math></b>	11,24	17,69	16,95	9,51	12,79
	$y = 44812x - 15062$ $r = 0,9950$	6,33	15,93	8,80	20,24	4,02
396,13	$y = 81798x + 13890$ $r = 0,9975$	4,57	11,73	6,21	15,72	3,05
	$y = 81298x + 316855$ $r = 0,9965$	7,57	17,29	17,58	4,45	11,87
	$y = 54985x - 10006$ $r = 0,9965$	7,23	17,89	9,68	23,83	4,98

En la Tabla 10, aparecen marcados en color azul aquellos resultados que son más similares en comparación con los obtenidos por calibración libre. De esta manera, se seleccionan la longitud de onda y la correspondiente curva de calibración, marcadas en negrita, que son más adecuadas para la medida de las muestras. Por lo tanto, en la posterior comparación de los resultados de la concentración (%) de aluminio obtenida por CC y por CF-LIBS, se utilizarán aquellos datos de CC correspondientes a la longitud de onda y curva de calibración seleccionadas.

En la Tabla 11 se recogen los resultados de la concentración obtenida por CF-LIBS y por las curvas de calibración, a partir de los cuales, posteriormente, se realiza el análisis estadístico para la comparación de ambos métodos.

**Tabla 11.** Comparativa de resultados del % de aluminio obtenidos por CF-LIBS y CC

Muestras de ibones	% Al (CF-LIBS)	% Al (CC)
M1: Arnales	14,57	11,24
M2: Ordicuso	11,29	17,69
M3: Lavaza	14,47	16,95
M4: Baños de Panticosa	15,03	9,51
M5: Piedrafita	7,05	12,79

### 3.1.2 Validación de la técnica CF-LIBS

Para poder asegurar que la técnica CF-LIBS empleada en este estudio es fiable en el análisis elemental de las muestras de ibones, se realizó una comparación de los resultados obtenidos por esta técnica, frente a los resultados obtenidos por un método de referencia (CC) para el aluminio.

Para la comparación de los resultados de las diferentes muestras de ibones obtenidos por CF-LIBS y mediante las curvas de calibración, se realizó un análisis estadístico empleando los test  $t$  y  $F$ . Con el test  $F$ , se hace una comparación de las varianzas de ambos métodos con un nivel de confianza del 95%. Mientras que con el test  $t$ , se compara el resultado que ofrecen ambos métodos para la obtención de la concentración de aluminio, también con una confianza del 95%.<sup>52</sup>

Los resultados obtenidos de ambas pruebas se presentan en la Tabla 12, cuyas Tablas obtenidas mediante Excel se encuentran en el Anexo 12. Para este tipo de pruebas se plantean unas hipótesis, la hipótesis nula,  $H_0: X_1=X_2$ , la cual se contrastará o bien con  $H_1: X_1 > 0 < X_2$  (1 cola) o bien con  $H_1: X_1 \neq X_2$  (2 colas).

**Tabla 12.** Resultados de las pruebas  $t$  y  $F$  en la comparación de los métodos CF-LIBS y CC.

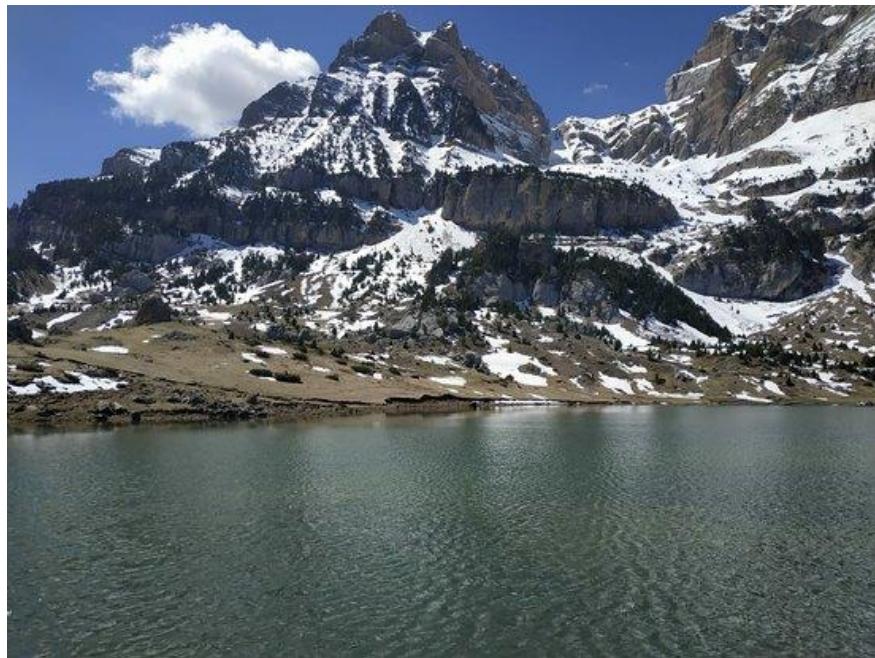
Prueba $t$ (1 cola)	Prueba $t$ (2 colas)	Prueba $F$ (1 cola)
$T_{\text{exp}}: 0,17$ $T_{\text{crítico}}: 1,80$	$T_{\text{exp}}: 0,17$ $T_{\text{crítico}}: 2,20$	$F_{\text{exp}}: 0,49$ $F_{\text{crítico}}: 0,23$

Como se puede observar en la Tabla 12, atendiendo a los resultados del test  $F$ , se obtiene que  $F_{\text{exp}} > F_{\text{crítico}}$ , por lo que se rechaza  $H_0$ . Es decir, tanto el CF-LIBS como las curvas de calibrado presentan varianzas significativamente diferentes, y como los resultados de esta prueba son de 1 cola, se puede asegurar con un 95% de confianza que la varianza en la técnica CF-LIBS es menor que la de las curvas de calibración, como se muestra en el Anexo 12. Por tanto, a la hora de obtener los resultados del test  $t$ , se hace suponiendo varianzas distintas. En el caso del test  $t$ ,  $t_{\text{exp}} < t_{\text{crítico}}$  tanto para 1 cola como 2 colas, por lo que se acepta  $H_0$  y ambos métodos ofrecen resultados significativamente iguales en la obtención de la concentración de este elemento.

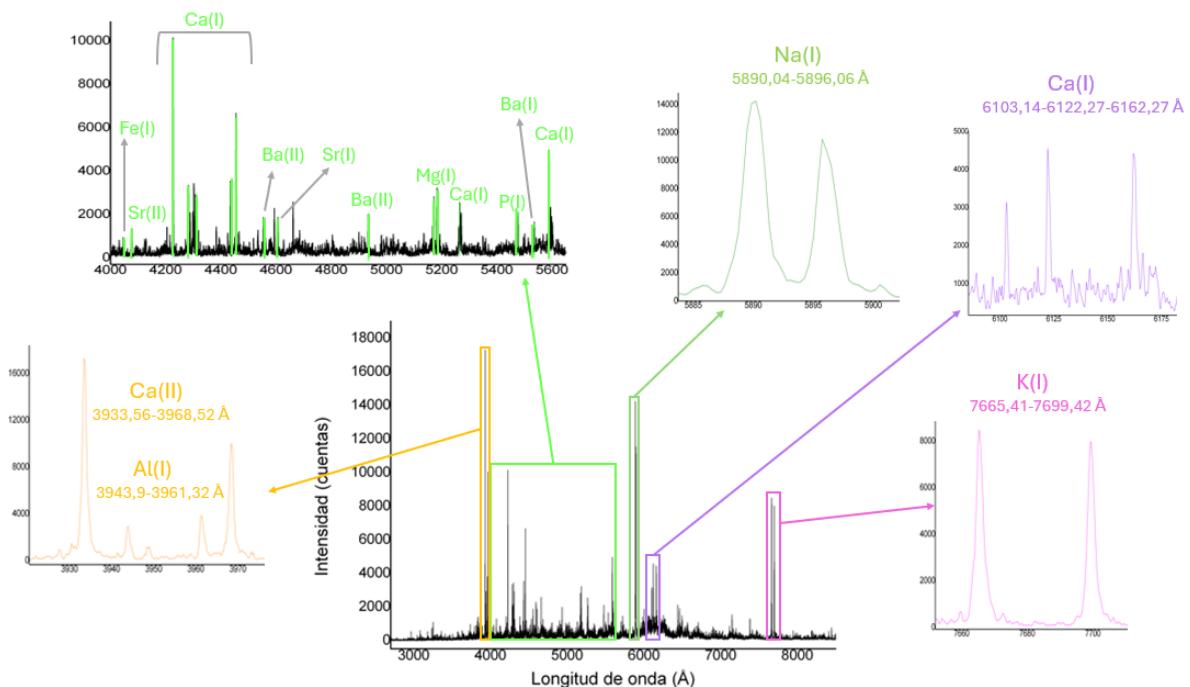
## 3.2 Caracterización de agua en ibones mediante LIBS

El análisis mediante LIBS permite identificar las líneas características de cada elemento en el espectro obtenido de la muestra de Piedrafita, permitiendo la identificación de los elementos presentes en ella. Una imagen del ibón se muestra en la Figura 10, y los resultados obtenidos siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 2.4.2 se muestran en la Tabla 13.

En la Figura 11, se muestra uno de los espectros obtenidos para este ibón, así como la identificación de los elementos más característicos. Entre estos elementos destacan el Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, P y Sr. En el Anexo 13 se exponen otros espectros obtenidos para este ibón, donde se han podido identificar elementos que no aparecen en el espectro de la Figura 10, como el B, Cu, Li, Mn y Ti, los cuales aparecen marcados en los respectivos espectros.



**Fig. 10.** Ibón de Piedrafita



**Fig. 11.** Espectro LIBS del agua del Ibón de Piedrafita

Con el LIBS, se han podido identificar en el agua del Ibón de Piedrafita elementos mayoritarios (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P y Ti), como algunos minoritarios (Ba, Li, Sr y Cu). Todos ellos fueron identificados anteriormente en los lodos de esta muestra, a excepción del Cu, Mn y P. Además, se ha encontrado boro, elemento no identificado en los lodos por LIBS, pero sí mediante ICP-MS como se ve posteriormente. Estos elementos se muestran en la Tabla 13, junto con la longitud de onda de sus líneas características.

**Tabla 13.** Líneas características de los elementos presentes en el agua del ibón de Piedrafita

Elemento	Longitud de onda (Å)
Al (I)	3943,9-3961,3
B(II)	4121,98
Ba (I)	5535,73
Ba (II)	4554,39-4933,9
Ca (I)	4226,63-4282,82-4307,79-4435,03-4454,89-5265,58- 5589,01-6103,14-6122,27-6162,27
Ca (II)	3736,96-3933,56-3968,52
Cu (I)	3247,41
Cu(II)	6810,14
Fe (I)	3735,57-4045,65-4957,55
K (I)	5343,54-7665,41-7699,42
Li (I)	6708,32
Mg (I)	5172,56-5183,72-8346,28
Mn (I)	4030,67
Na (I)	5890,04-5896,06
O (I)	7772,17-7774,74
P (I)	5476,88
Sr (I)	4607,26-4961,8
Sr (II)	4077,57
Ti (I)	5064,12
Ti (II)	3361,55

### 3.3 ICP-MS

El uso del ICP-MS ha permitido confirmar los elementos identificados previamente por LIBS. El análisis mediante ICP-MS de la muestra del Ibón de Piedrafita se presenta en el Anexo 14. Este análisis semicuantitativo confirma la presencia de los elementos identificados anteriormente por LIBS, tanto los considerados mayoritarios (concentración > 2924,2 µg/g; Al, Fe, K, Ti, Mg y Na) como los minoritarios (concentración < 359,8 µg/g; Ba, Li, Sr). Estos aparecen marcados en color azul en la tabla del correspondiente Anexo 14.

Hay que destacar que el silicio se detectó por ICP-MS en el ibón de Piedrafita, aunque en concentración muy baja (24,19 µg/g), lo cual no coincide con el 5,35% obtenido por CF-LIBS. Además, para la muestra de Piedrafita no se identificaron mediante el LIBS el Mn y el Cu, si identificados para otras de las muestras, sin embargo, ICP-MS reveló la presencia de ambos en esta muestra, encontrándose en concentraciones de 307,61 µg/g y 15,14 µg/g respectivamente. Se han identificado otros elementos considerados traza, tanto anteriormente detectados por LIBS (Cu y Cr), como algunos que no fueron encontrados (P, Co, Ni, Zn, As, Zr, Sn, Pb y Cs), encontrándose en concentraciones inferiores a 91 µg/g.

Cabe destacar que entre los datos obtenidos por ICP-MS no se encuentra el Ca, elemento que sí fue identificado mediante LIBS. La razón principal de su ausencia se debe a que en una determinación semicuantitativa mediante ICP-MS el error puede llegar a ser del 30%, siendo preciso tener en cuenta que la muestra no se ha atacado completamente. Además, se ha identificado la presencia de boro en

una alta concentración (26024,0 µg/g). Esto destaca con respecto a los análisis realizados para el resto de las muestras en trabajos anteriores,<sup>53</sup> donde las cantidades de boro son mucho más pequeñas. Este elemento no pudo ser identificado mediante LIBS, ya que sus líneas características están fuera del rango que se empleó en la medida.

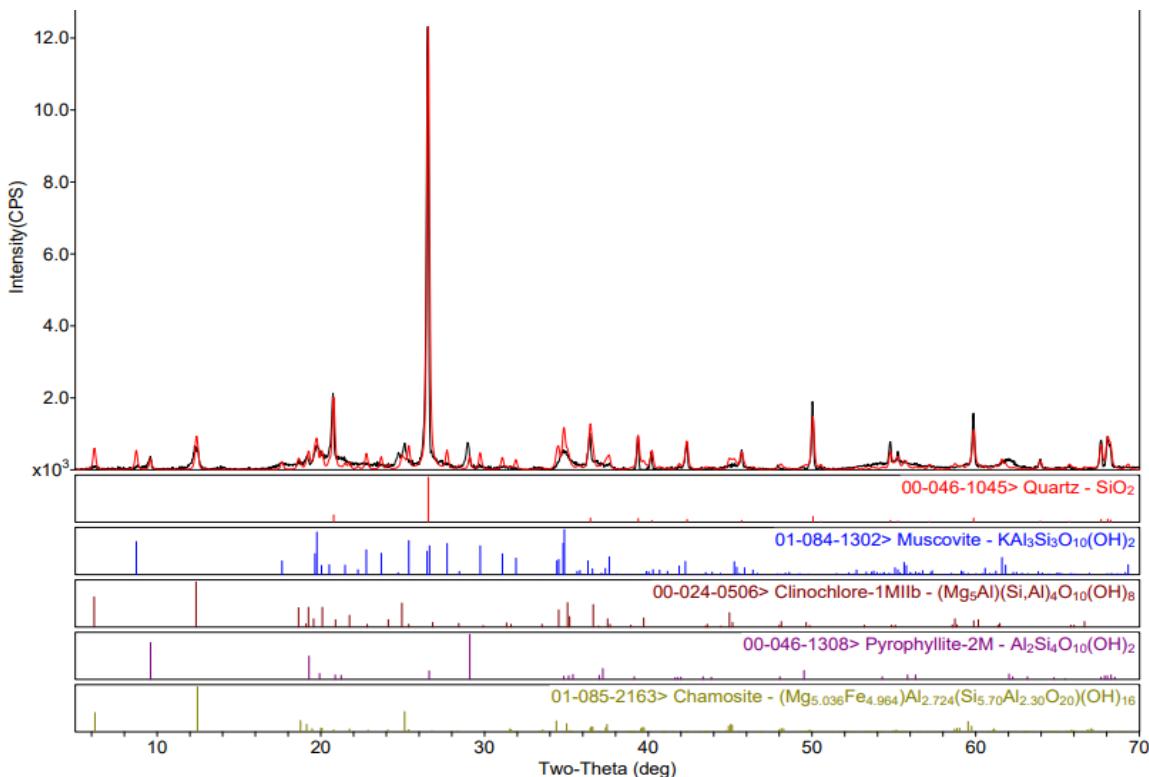
Los resultados obtenidos por ICP-MS muestran, en parte, concordancia con los obtenidos por CF-LIBS, como se muestra en el Anexo 14. Todos los elementos identificados por LIBS también se han identificado por ICP-MS, a excepción del Ca. Como se puede observar en la tabla de los resultados de ICP-MS, los elementos presentes en la muestra del Ibón de Piedrafita que presentan mayor concentración (Al, Fe, K, Ti, Mg y Na), coinciden con los elementos de mayor porcentaje obtenido en el CF-LIBS, a excepción del Si. Este elemento presenta un porcentaje en masa del 5,35% en el LIBS, mientras que en ICP-MS, es el elemento de menor concentración de entre todos los cuantificados también por CF-LIBS. También aquellos elementos minoritarios (Ba, Li y Sr), además del Cr, obtienen las concentraciones más pequeñas tanto en el LIBS como en ICP-MS.

### 3.4 XRD

La Figura 12 ilustra el difractograma total del ibón de Piedrafita, que incluye tanto el obtenido teóricamente como el experimental. En la parte superior, se muestra en color negro el difractograma experimental obtenido mediante XRD. Superpuesto a este, en color rojo, se presenta el difractograma teórico, que resulta de la suma de las fases identificadas en la muestra de acuerdo con la base de datos. En la parte inferior de la Figura 12, se detallan los difractogramas teóricos de cada una de las fases presentes.

En la muestra de Piedrafita se observa que los elementos mayoritarios que conforman los principales sistemas cristalinos son el Al, Fe, K, Si y Mg, coincidiendo en su mayoría con los obtenidos por el resto de las técnicas, a excepción del Ti, Ca y Na. Tanto el Ti como el Na, acorde con los resultados obtenidos por ICP-MS, están entre los elementos mayoritarios que tienen concentraciones más bajas.

Teniendo en cuenta las fases cristalinas presentes en el resto de las muestras, obtenidas en trabajos anteriores,<sup>53</sup> junto con las fases presentes en el Ibón de Piedrafita que se presentan en la Tabla 14, podemos observar que tanto el cuarzo como la moscovita están presentes en las siete muestras. La mayoría de los ibones del estudio se asientan sobre cuencas rocosas de origen ígneo o metamórfico, con altas concentraciones de cuarzo (rocas ácidas). Según la serie de Bowen, la moscovita (filosilicato) formada por láminas bidimensionales de tetraedros de silicato, y el cuarzo (tectosilicato) con una estructura tridimensional compleja, son los últimos minerales en cristalizar, haciéndolo a las temperaturas más bajas. Por tanto, la resistencia de estos minerales a la meteorización es mayor para aquellos que tardan un mayor tiempo en cristalizar (serie de estabilidad de Goldich), relacionándose una mayor complejidad en su estructura cristalográfica con una mayor resistencia a su descomposición mineral.<sup>4</sup>



**Fig. 12.** Diffractograma del Ibón de Piedrafita

**Tabla 14.** Sistemas cristalinos presentes en el Ibón de Piedrafita

Ibón	Fase Cristalina	Fórmula
Piedrafita	Cuarzo	$\text{SiO}_2$
	Moscovita	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Clinocloro	$(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	Pirofilita	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Chamosita	$(\text{Mg}_{5.036}\text{Fe}_{4.964})\text{Al}_{2.724}(\text{Si}_{5.10}\text{Al}_{2.30}\text{O}_{20})(\text{OH})_{16}$

Debido a la gran cantidad de cuarzo que posee la muestra, el resto de las fases es bastante complicado de determinar. En el difractograma se ha señalado el clinocloro pero también podría ser dickita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) o caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). También aparece la pirofilita, pero podría ser talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ).

## 4. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado un estudio de los lodos de diferentes ibones del Pirineo Aragonés mediante el uso de diferentes técnicas analíticas (CF-LIBS, ICP-MS y XRD), las cuales permiten obtener información acerca de la composición elemental de estos ibones, además de las diferentes fases cristalinas que hay presentes en ellos. Asimismo, se realizó mediante LIBS una caracterización elemental del agua del Ibón de Piedrafita.

El análisis CF-LIBS ha permitido **identificar y cuantificar en todos los ibones los elementos mayoritarios (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si y Ti), e incluso algunos minoritarios (Sr y Li)**. Además, se han detectado Mn, Ba y Cu en algunas de las muestras. Para complementar este análisis, se ha empleado ICP-MS, que confirma la presencia de estos elementos; también permite la cuantificación de elementos traza (P, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, As, Zr, Sn, Pb y Cs) presentes en los lodos.

El uso de XRD posibilita un análisis estructural. **De entre las diferentes fases cristalinas detectadas, el cuarzo y la moscovita se encuentran en la totalidad de las muestras**, lo que sugiere un origen metamórfico. Además, los diferentes minerales encontrados para el Ibón de Piedrafita, reafirman la presencia de algunos elementos mayoritarios (Al, Fe, K, Mg, y Si).

La caracterización del agua del Ibón de Piedrafita mediante LIBS, permite confirmar la presencia de elementos mayoritarios (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P y Ti) y minoritarios (Ba, Li, Sr, Cu) de la corteza terrestre, identificados también en los lodos de este ibón, a excepción del Cu, Mn y P. Esto demuestra que la técnica LIBS también puede ser empleada para el análisis de muestras líquidas, aunque es necesario un desarrollo futuro en la caracterización de este tipo de muestras para obtener mejores resultados.

Al comparar las metodologías de CF-LIBS y de CC-LIBS, se observa una mayor similitud entre los resultados obtenidos por ambas técnicas en las muestras de los ibones de, Arnales, Ordicuso, Lavaza y Baños de Panticosa. El test “F”, revela que los dos métodos poseen varianzas diferentes al 95% de confianza, siendo el método de calibración convencional el que obtiene una mayor varianza. Además, el test “t”, confirma que ambos métodos proporcionan resultados similares en el cálculo de la concentración (%) de aluminio. Por tanto, se puede concluir **que la calibración libre es una herramienta rápida en la cuantificación de la composición elemental de muestras de lodos de ibones**.

## 5 Referencias

- (1) Margalef, R. La vida en los lagos de alta montaña de los Pirineos. **1949**.
- (2) Pastorino, P.; Prearo, M. High-Mountain Lakes, Indicators of Global Change: Ecological Characterization and Environmental Pressures. *Diversity* **2020**, 12 (6), 260. DOI: 10.3390/d12060260.
- (3) del Valle, J.; Arruebo, T.; Pardo, A.; Matesanz, J. M.; Rodríguez, C.; Santolaria, Z.; Lanaja, F. J.; Urieta, J. Ibones del Pirineo aragonés: lagos glaciares entre agrestes montañas. *conCiencias* **2011**, (8), 32-47.
- (4) Pardo, A.; Arruebo, T.; Rodríguez, C.; del Valle, J.; Santolaria, Z.; Lanaja, J. *Los ibones: los ecosistemas subacuáticos menos conocidos del Pirineo aragonés.*; Institución «Fernando el Católico» (CSIC) Excmo. Diputación de Zaragoza, 2014.
- (5) Juez, A. P. Origen, características ambientales y ecológicas de los ibones aragoneses: efectos de la actividad humana en ellos. Universidad de Zaragoza.
- (6) Zaharescu, D. G.; Hooda, P. S.; Soler, A. P.; Fernandez, J.; Burghelea, C. I. Trace metals and their source in the catchment of the high altitude Lake Respomuso, Central Pyrenees. *Science of the Total Environment* **2009**, 407 (11), 3546-3553. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.02.026>.
- (7) Pandhija, S.; Rai, N.; Rai, A. K.; Thakur, S. N. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS. *Applied Physics B* **2010**, 98 (1), 231-241. DOI: 10.1007/s00340-009-3763-x.
- (8) Pérez Cabello, F.; Cáncer Pomar, L. El impacto ambiental de las pistas de esquí en los dominios supraforestales: cambios en los paisajes rurales altimontanos. *Ería: Revista cuatrimestral de geografía* **2001**, (56), 299-308.

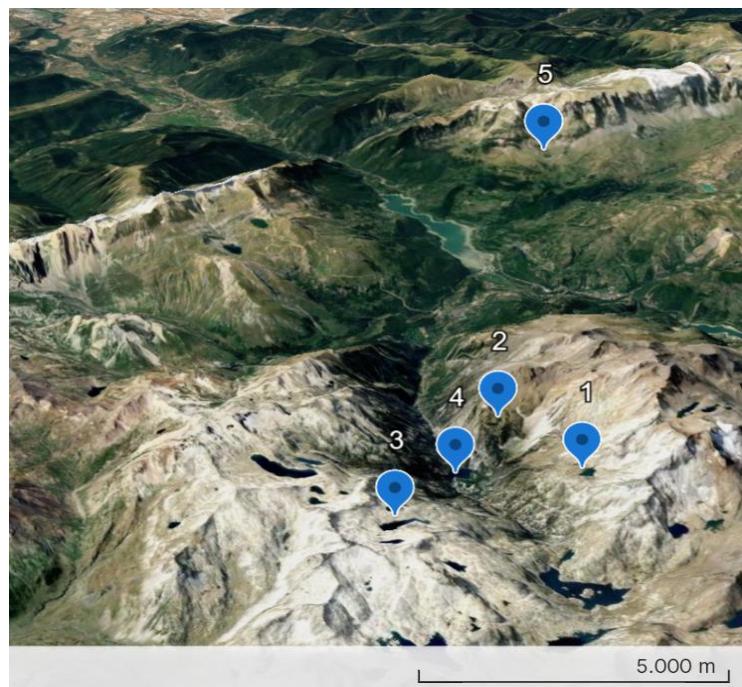
- (9) Melendo, J. d. V. Los ibones del pirineo aragonés. Joyas de agua en nuestras montañas. *Revista de la enseñanza militar de los oficiales del Ejército de Tierra español Diciembre 2022*, (151), 94-100.
- (10) Wilson, C. A.; Davidson, D. A.; Cresser, M. S. Multi-element soil analysis: an assessment of its potential as an aid to archaeological interpretation. *Journal of Archaeological Science 2008*, 35 (2), 412-424. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2007.04.006>.
- (11) Ammann, A. A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *J. Mass Spectrom.* **2007**, 42 (4), 419-427. DOI: 10.1002/jms.1206.
- (12) Shrivastava, V. S. X-ray diffraction and mineralogical study of soil: a review. *Journal of Applied Chemical Research 2009*, 9, 41-51.
- (13) Das, R.; Purakayastha, T. J.; Das, D.; Ahmed, N.; Kumar, R.; Walia, S. S.; Singh, R.; Shukla, V. K.; Yadava, M. S.; Ravisankar, N. Effect of chemical pre-treatment for identification of clay minerals in four soil orders by X-ray diffraction technique. *National Academy Science Letters 2022*, 45 (1), 39-44. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40009-021-01077-4>
- (14) Prandel, L. V.; Melo, V. d. F.; Brinatti, A. M.; Saab, S. d. C.; Salvador, F. A. S. X-ray diffraction and rietveld refinement in deferrified clays for forensic science. *Journal of forensic sciences 2018*, 63 (1), 251-257. DOI: <https://doi.org/10.1111/1556-4029.13476>.
- (15) Marina-Montes, C.; Abás, E.; Buil-García, J.; Anzano, J. From multi to single-particle analysis: A seasonal spectroscopic study of airborne particulate matter in Zaragoza, Spain. *Talanta 2023*, 259, 124550. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124550>.
- (16) Zhang, Y.; Zhang, T.; Li, H. Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in environmental monitoring. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2021*, 181, 106218. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106218>.
- (17) Molineros Salgado, C. D. Estudio de las condiciones físicas necesarias de la evolución de un plasma LIBS para la implementación de un método de análisis cuantitativo sin calibración (Calibration-free LIBS). Escuela Politécnica Nacional, Quito, CE, 2014.
- (18) Cremers, D. A.; Radziemski, L. J. Basics of the LIBS Plasma. In *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2 ed.; John Wiley & Sons : Chichester, 2006; pp 29-68.
- (19) Ferreira, E. C.; Milori, D. M. B. P.; Ferreira, E. J.; dos Santos, L. M.; Martin-Neto, L.; Nogueira, A. R. d. A. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for multielemental determination in soils under sewage sludge application. *Talanta 2011*, 85 (1), 435-440. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.04.001>.
- (20) Pandhija, S.; Rai, N.; Rai, A. K.; Thakur, S. N. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS. *Applied Physics B 2010*, 98, 231-241.
- (21) Marina-Montes, C.; Pérez-Arribas, L. V.; Anzano, J.; de Vallejuelo, S. F.-O.; Aramendia, J.; Gómez-Nubla, L.; de Diego, A.; Manuel Madariaga, J.; Cáceres, J. O. Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2022*, 266, 120452. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120452>.
- (22) Cremers, D. A.; Radziemski, L. J. Basics of the LIBS plasma. In *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Eds.; John Wiley & Sons: 2013; pp 29-68.
- (23) Motto-Ros, V.; Syvilay, D.; Bassel, L.; Negre, E.; Trichard, F.; Pelascini, F.; El Haddad, J.; Harhira, A.; Moncayo, S.; Picard, J.; et al. Critical aspects of data analysis for quantification in laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2018*, 140, 54-64. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.12.004>.
- (24) Harmon, R. S.; Russo, R. E.; Hark, R. R. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 2013*, 87, 11-26. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.017>.

- (25) Robayo Barragán, M. d. C. Aplicaciones en espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) para análisis no destructivo (Forense, Arqueológico y de Superficie). Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, EC, 2016.
- (26) Gallou, G.; Sirven, J. B.; Dutouquet, C.; Bihan, O. L.; Frejafon, E. Aerosols analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources. *Aerosol Science and Technology* **2011**, *45* (8), 918-926. DOI: 10.1080/02786826.2011.566899.
- (27) Girón, D.; Delgado, T.; Ruiz, J.; Cabalín, L.; Laserna, J. In-situ monitoring and characterization of airborne solid particles in the hostile environment of a steel industry using stand-off LIBS. *Measurement* **2018**, *115*, 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.09.04>.
- (28) Zhang, Q.; Liu, Y. Review of in-situ online LIBS detection in the atmospheric environment. *Atomic Spectroscopy* **2022**, *43* (2), 174-185. DOI: 10.46770/AS.2021.609.
- (29) Park, K.; Cho, G.; Kwak, J.-h. Development of an aerosol focusing-laser induced breakdown spectroscopy (aerosol focusing-LIBS) for determination of fine and ultrafine metal aerosols. *Aerosol Science and Technology* **2009**, *43* (5), 375-386. DOI: 10.1080/02786820802662947.
- (30) Genc Oztoprak, B.; Sinmaz, M.; Tülek, F. Composition analysis of medieval ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **2016**, *122*, 1-11. DOI: 10.1007/s00339-016-0085-9.
- (31) Costa, V. C.; Augusto, A. S.; Castro, J. P.; Machado, R. C.; Andrade, D. F.; Babos, D. V.; Sperança, M. A.; Gamela, R. R.; Pereira-Filho, E. R. Laser induced-breakdown spectroscopy (LIBS): histórico, fundamentos, aplicações e potencialidades. *Química Nova* **2019**, *42* (5), 527-545. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170325>.
- (32) Anabitarte, F.; Cobo, A.; Lopez-Higuera, J. M. Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals, applications, and challenges. *International Scholarly Research Network* **2012**, *2012* (285240), 1-12. DOI: 10.5402/2012/285240.
- (33) Álvira, F. C. Espectroscopía de Plasmas Inducidos por Láser (LIBS) aplicada a la caracterización de piezas únicas y productos de interés industrial. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, AR, 2010.
- (34) Diaz Pace, D. M.; D'Angelo, C.; Garcimúño, M.; Bertuccelli, G. Análisis cuantitativo de Mg en agua natural mediante la técnica LIBS. *Óptica Pura y Aplicada* **2011**, *44* (4), 719-729.
- (35) Zhang, D.; Hu, Z.; Su, Y.; Hai, B.; Zhu, X.; Zhu, J.; Ma, X. Simple method for liquid analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Optics Express* **2018**, *26* (14), 18794-18802. DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.26.018794>.
- (36) Keerthi, K.; George, S. D.; Kulkarni, S. D.; Chidangil, S.; Unnikrishnan, V. Elemental analysis of liquid samples by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): Challenges and potential experimental strategies. *Optics & Laser Technology* **2022**, *147*, 107622. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107622>.
- (37) AYALA, J. C. P. Libs en líquidos acústicamente levitados: optimización de parámetros experimentales. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, 2022.
- (38) Sobral, H.; Sanginés, R.; Trujillo-Vázquez, A. Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2012**, *78*, 62-66. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.09.005>.
- (39) Cáceres, J.; López, J. T.; Telle, H.; Ureña, A. G. Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2001**, *56* (6), 831-838. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00173-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00173-2).
- (40) Hermann\*, J. Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. In *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) : Concepts, Instrumentation, Data Analysis and Applications*, Singh, V. K., Tripathi, D. K., Deguchi, Y., Wang, Z. h. Eds.; Vol. 1; John Wiley & Sons, 2023; pp 89-121.
- (41) Herrera, K. K.; Tognoni, E.; Omenetto, N.; Smith, B. W.; Winefordner, J. D. Semi-quantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy:

- recent results and considerations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2009**, *24* (4), 413-425. DOI: 10.1039/b820493d.
- (42) Lellouche, N.; Cocciano, B.; Legnaioli, S.; Lorenzetti, G.; Palleschi, V.; Poggialini, F.; Raneri, S.; Aberkane, S. M. A new method for calibration-free analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy using a time-integrated spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2024**, *215*, 106903. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.106903>.
- (43) Tognoni, E.; Cristoforetti, G.; Legnaioli, S.; Palleschi, V. Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2010**, *65* (1), 1-14. DOI: 10.1016/j.sab.2009.11.006.
- (44) Hernández Ávila, C. E.; Carpio Escobar, N. A. Introducción a los tipos de muestreo. *ALERTA, Revista científica del Instituto Nacional de Salud* **2019**, *2* (1), 75-79. DOI: <https://doi.org/10.5377/alerta.v2i1.7535>
- (45) Anzano, J. M.; Cruz-Conesa, A.; Lasheras, R. J.; Marina-Montes, C.; Pérez-Arribas, L. V.; Cáceres, J. O.; Velasquez, A. I.; Palleschi, V. Multielemental analysis of Antarctic soils using calibration free laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2021**, *180*, 106191. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106191>.
- (46) Anzano, J. M.; Villoria, M. A.; Ruíz-Medina, A.; Lasheras, R. J. Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials: Effects of the matrix and simultaneous determination. *Analytica chimica acta* **2006**, *575* (2), 230-235. DOI: 10.1016/j.aca.2006.05.077.
- (47) National Institute of Standards and technology (NIST). <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/LIBS/libs-form.html> (accessed 2023 Diciembre).
- (48) Bunaciu, A. A.; UdriŞTioiu, E. G.; Aboul-Enein, H. Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2015**, *45* (4), 289-299. DOI: 10.1080/10408347.2014.949616.
- (49) Servicio de Difracción de Rayos X, Universidad de Zaragoza. Introduction to X-ray Powder Diffraction. Unizar, 2024.
- (50) Servicio de Difracción de Rayos X, Universidad de Zaragoza. Diffraction Basics, Part 2. Unizar, 2024.
- (51) Wedepohl, K. H. The composition of the continental crust. *Geochimica et cosmochimica Acta* **1995**, *59* (7), 1217-1232. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2).
- (52) Fernández Escobar, R.; Trapero, A.; Domínguez, J. *Experimentación en agricultura*; Junta de Andalucía, Sevilla. Consejería de Agricultura y Pesca, 2010.
- (53) Álvarez Solana, C. Análisis medioambiental de lodos en lagos de origen glaciar en el Pirineo Aragonés. TFG. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, 2023.

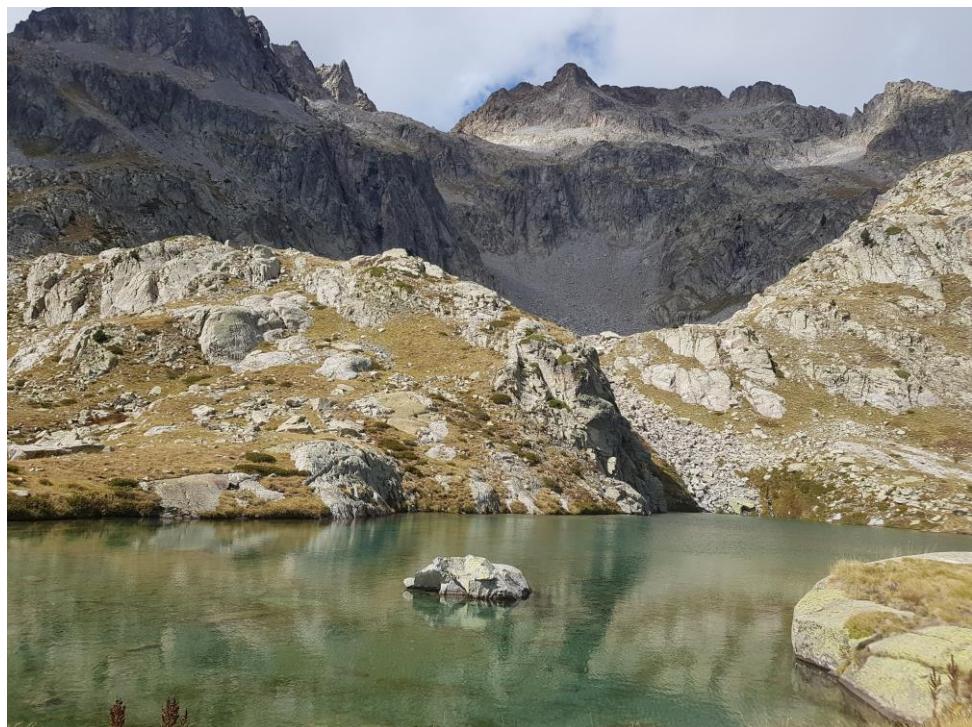
## 6 Anexos

Anexo 1. Localización de los ibones: 1-Arnales. 2-Ordicuso. 3-Lavaza. 4-Baños de Panticosa. 5-Piedrafita.



Coordenadas de los ibones	
<b>1 Arnales</b>	42°46'23.3"N 0°14'35.9"W
<b>2 Ordicuso</b>	42°45'25.9"N 0°14'50.8"W
<b>3 Lavaza</b>	42°45'59.7"N 0°12'41.0"W
<b>4 Baños de Panticosa</b>	42°45'32.3"N 0°14'06.1"W
<b>5 Piedrafita</b>	42°41'39.6"N 0°21'21.7"W

Anexo 2. Imágenes de los ibones objeto de estudio



Ibón de Arnales



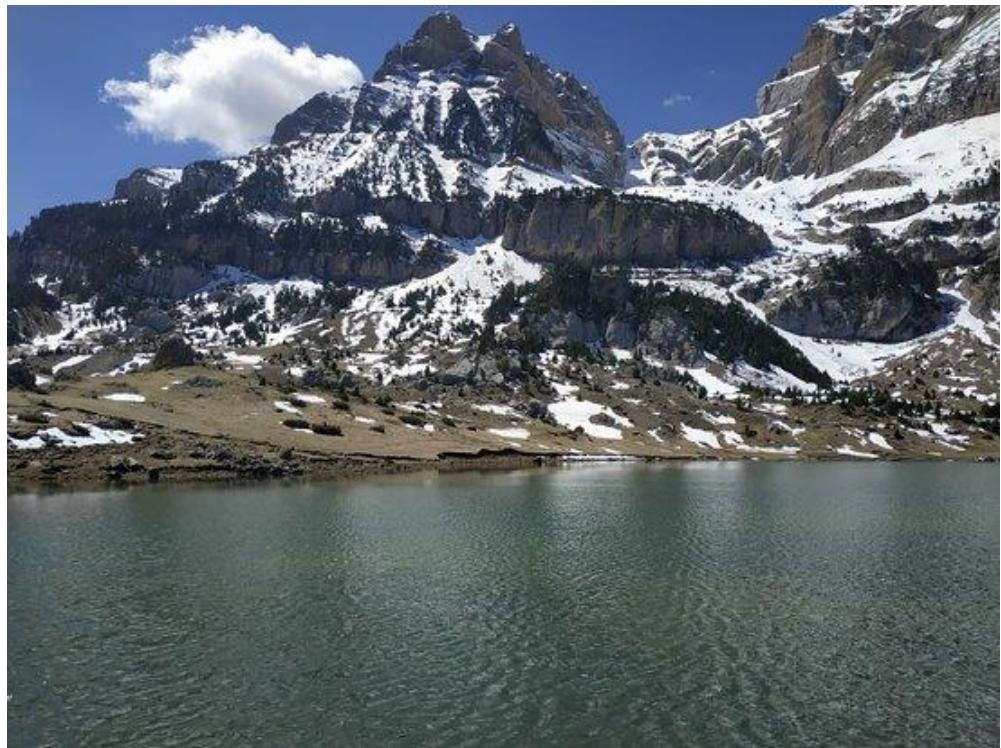
Ibón de Ordicuso



Ibón de Lavaza

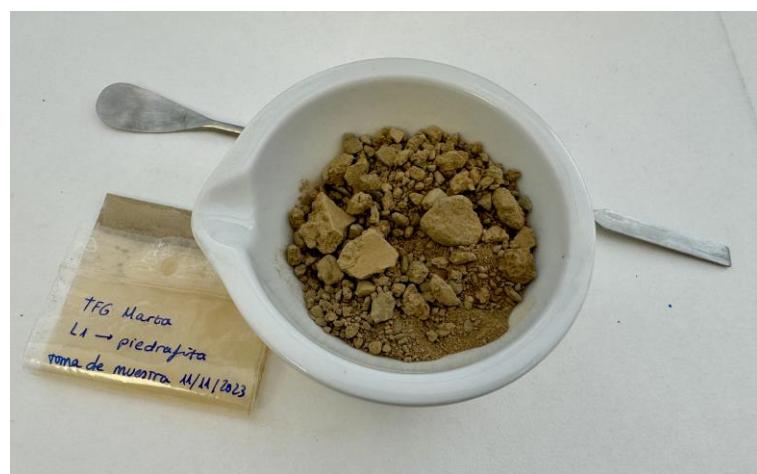


Ibón de los Baños de Panticosa



Ibón de Piedrafita

Anexo 3. Muestras de ibones



a) Muestra del Ibón de Piedrafita inicial a la derecha y después del tratamiento a la izquierda



b) Pastillas de las muestras de ibones

Anexo 4. Especificaciones del análisis de la muestra mediante ICP-MS. (<https://sai.unizar.es/analisis-quimico/dotacion-instrumental>).

Espectrómetro de masas con fuente de ionización plasma ICP (ICP-MS) y analizador de cuadrupolo de barrido ultrarrápido NexION 2000 de Perkin Elmer.

- Equipado con detector de triple cuadrupolo y DLS (dynamic light scattering), así como inyector automático, y dispositivos para trabajar en la modalidad de Single Particle Analysis y Single Cells Analysis.
- Permite la eliminación de interferencias espectrales mediante celda de colisión/reacción en combinación con distintos gases.

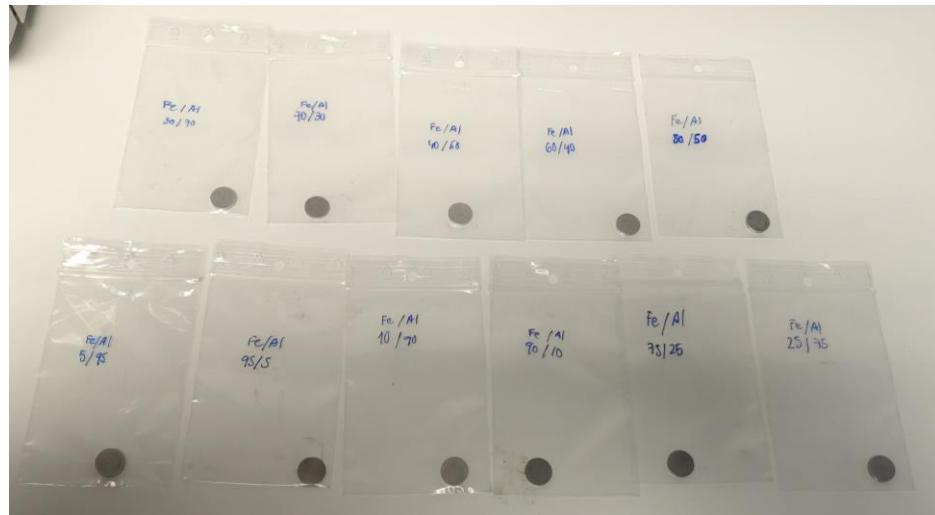


Espectrómetro de masas con fuente de ionización de plasma ICP del SAI

Anexo 5. Pastillas para la recta de calibrado

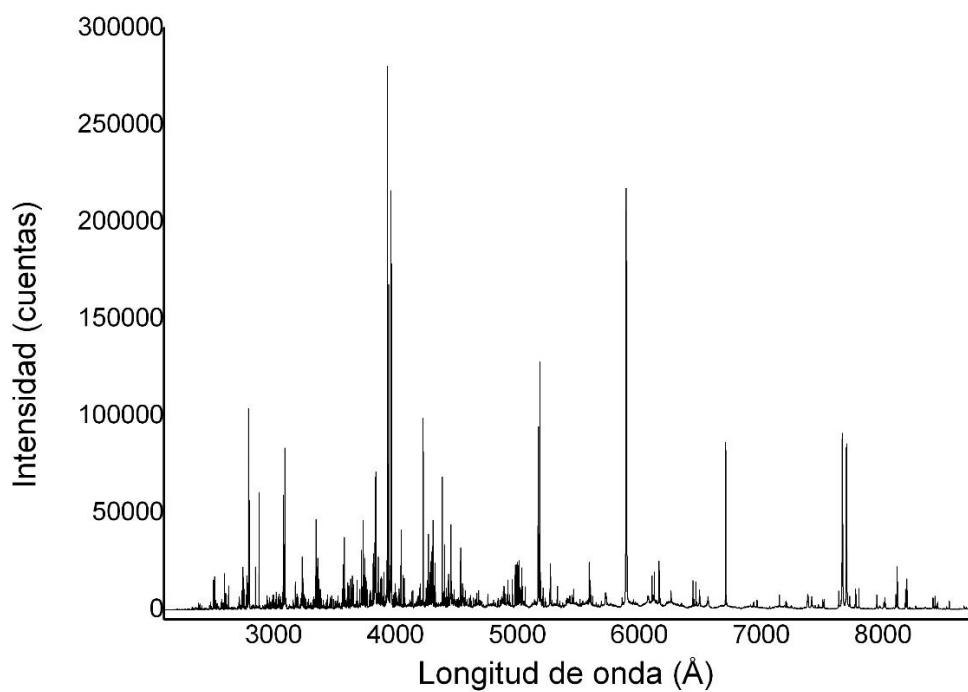


Pastillas Serie 1

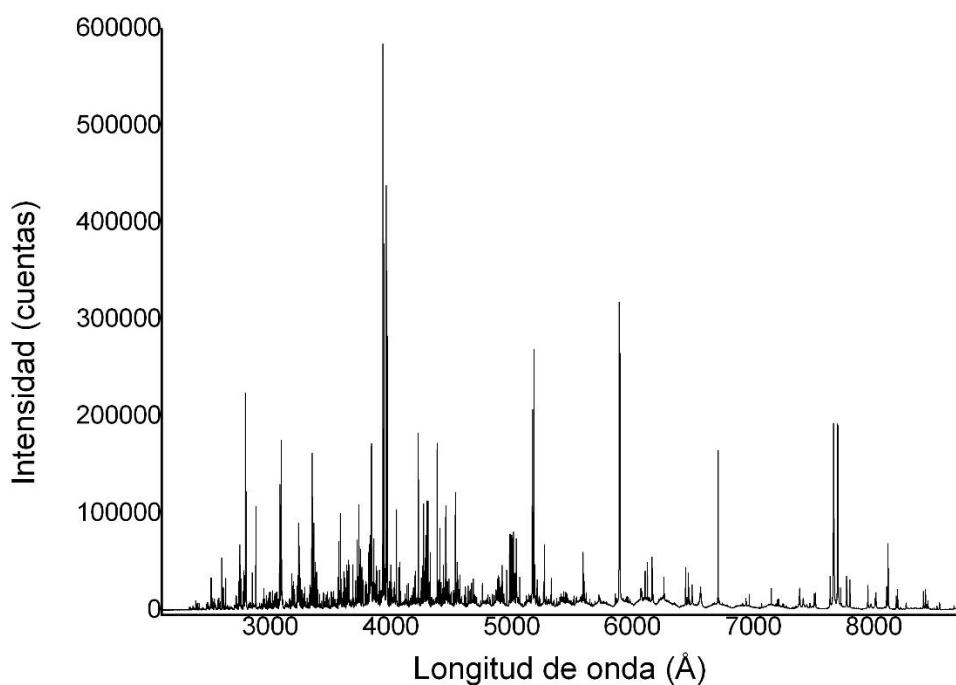


Pastillas Serie 2

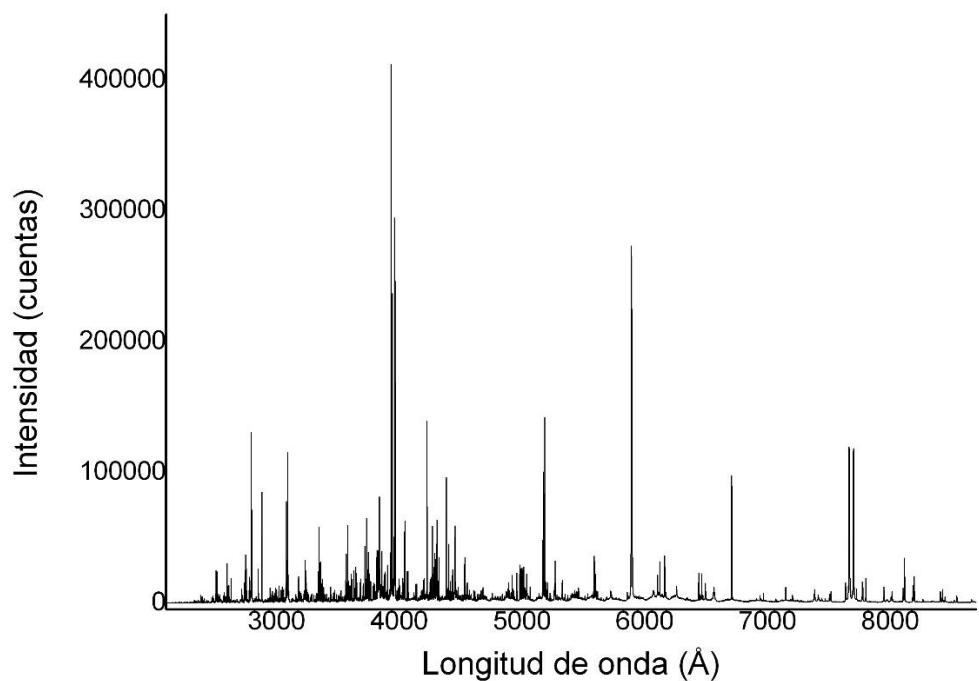
Anexo 6. Espectros de los lodos de ibones obtenidos mediante LIBS



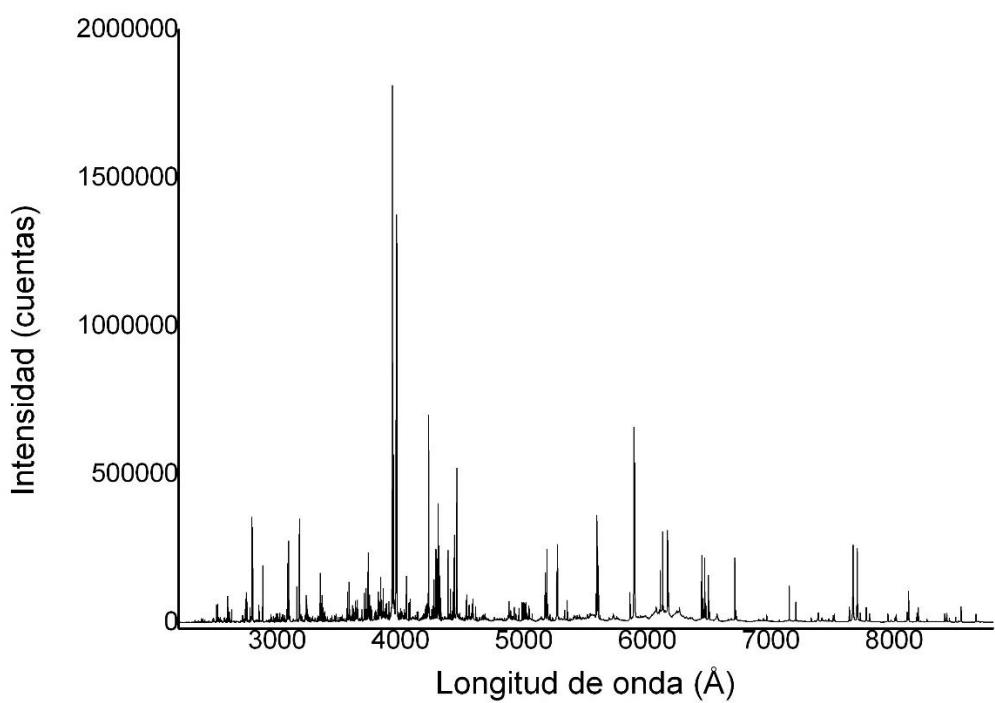
Espectro obtenido por LIBS correspondiente al Ibon de Arnales



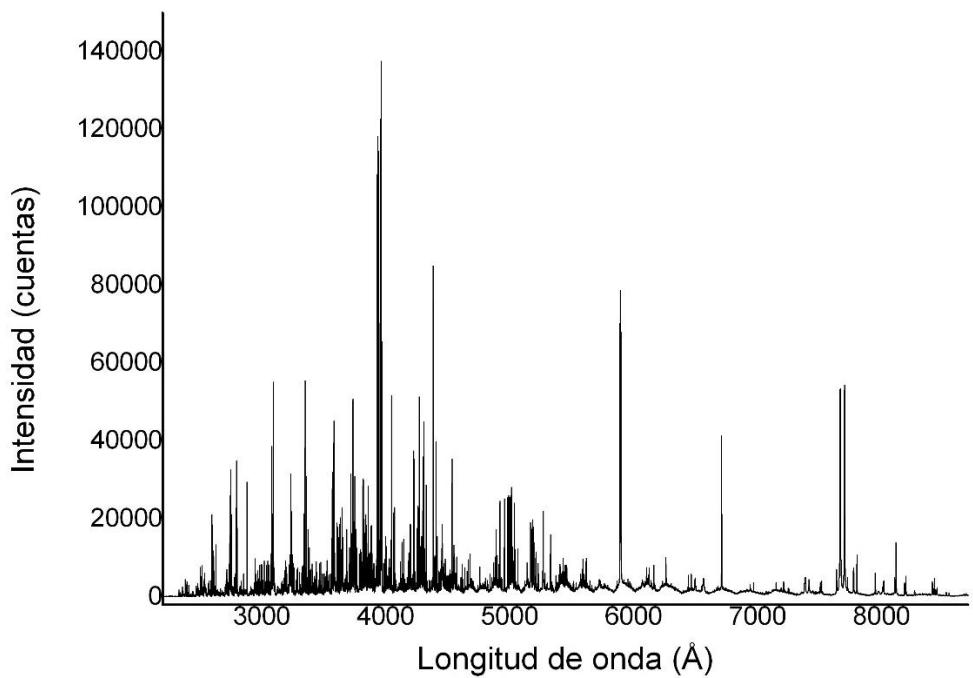
Espectro obtenido por LIBS correspondiente al Ibón de Ordicuso



Espectro obtenido por LIBS correspondiente al Ibón de Lavaza



Espectro obtenido por LIBS correspondiente al Ibón de los Baños de Panticosa



Espectro obtenido por LIBS correspondiente al Ibón de Piedrafita

## Anexo 7. Gráficos de Saha-Boltzmann para las muestras de Ibones

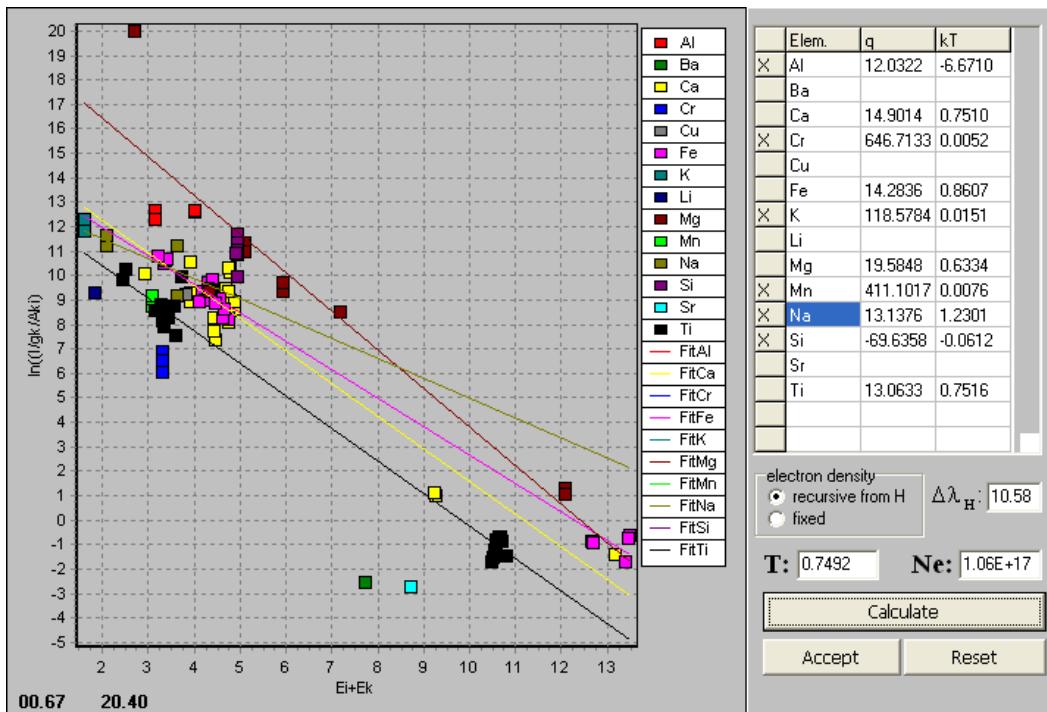


Gráfico de Saha-Boltzmann para el Ibón de Arnales

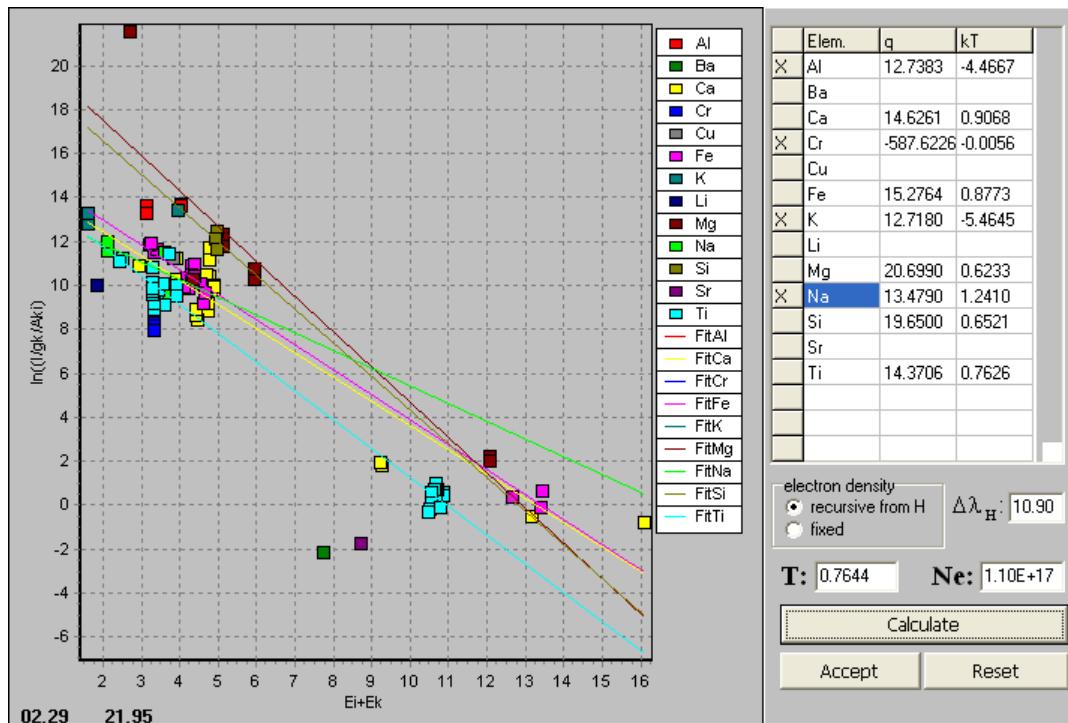


Gráfico de Saha-Boltzmann para el Ibón de Ordicuso

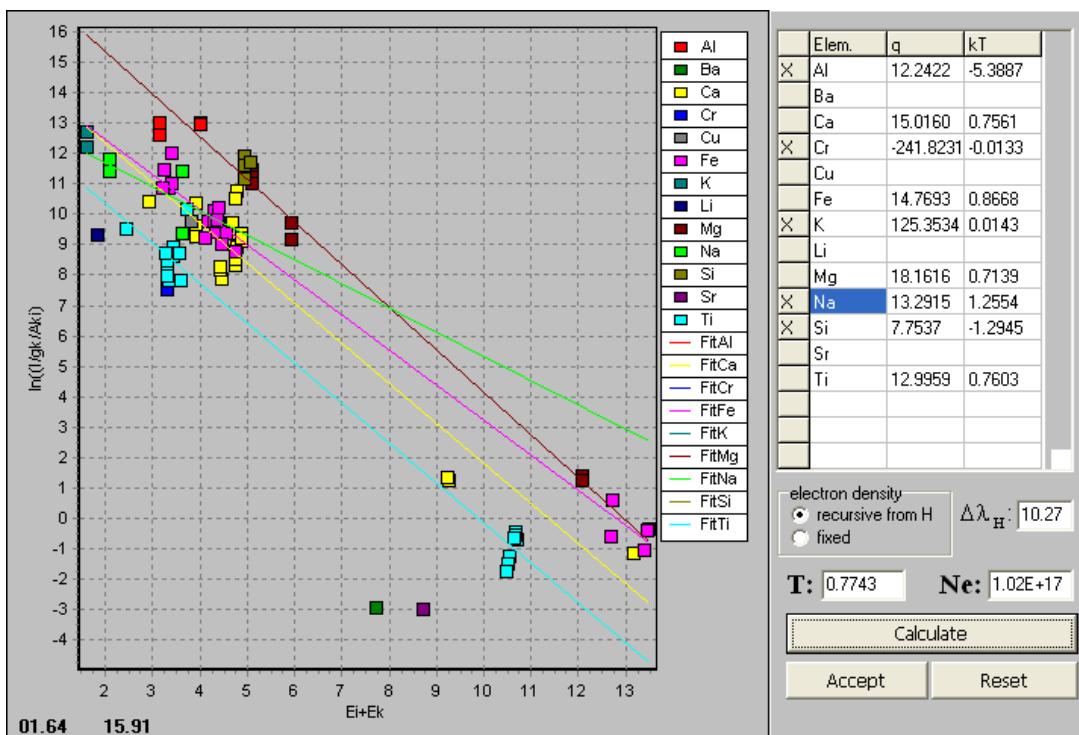


Gráfico de Saha-Boltzmann para el Ibón de Lavaza

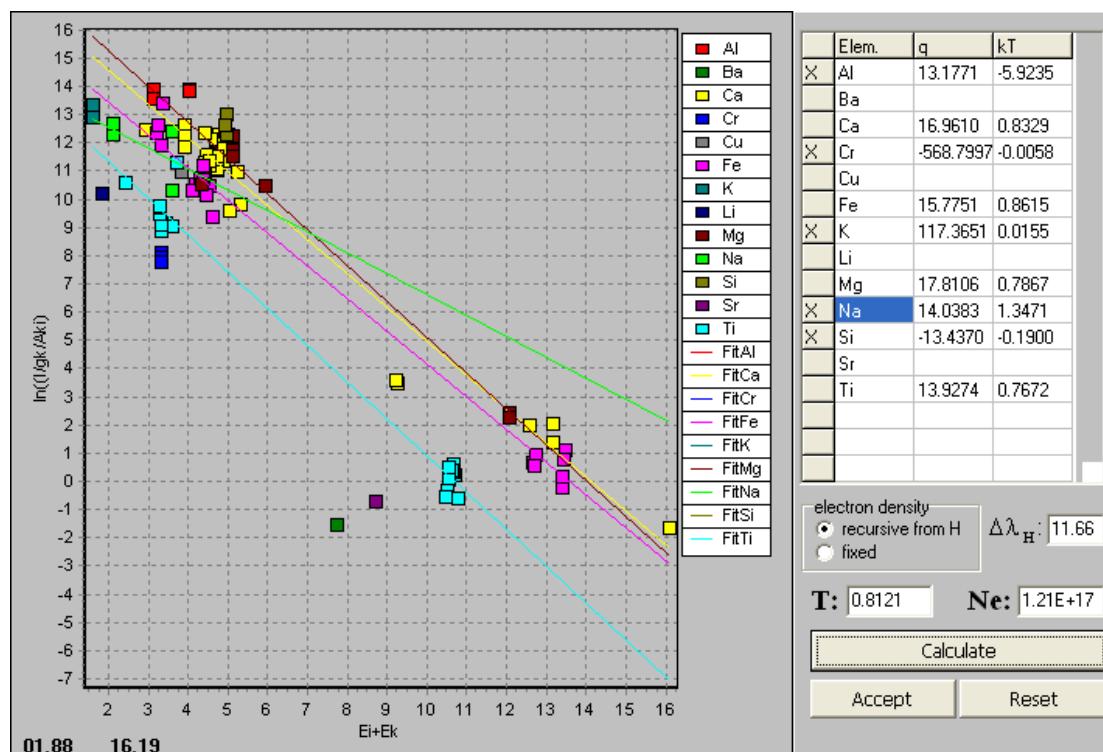
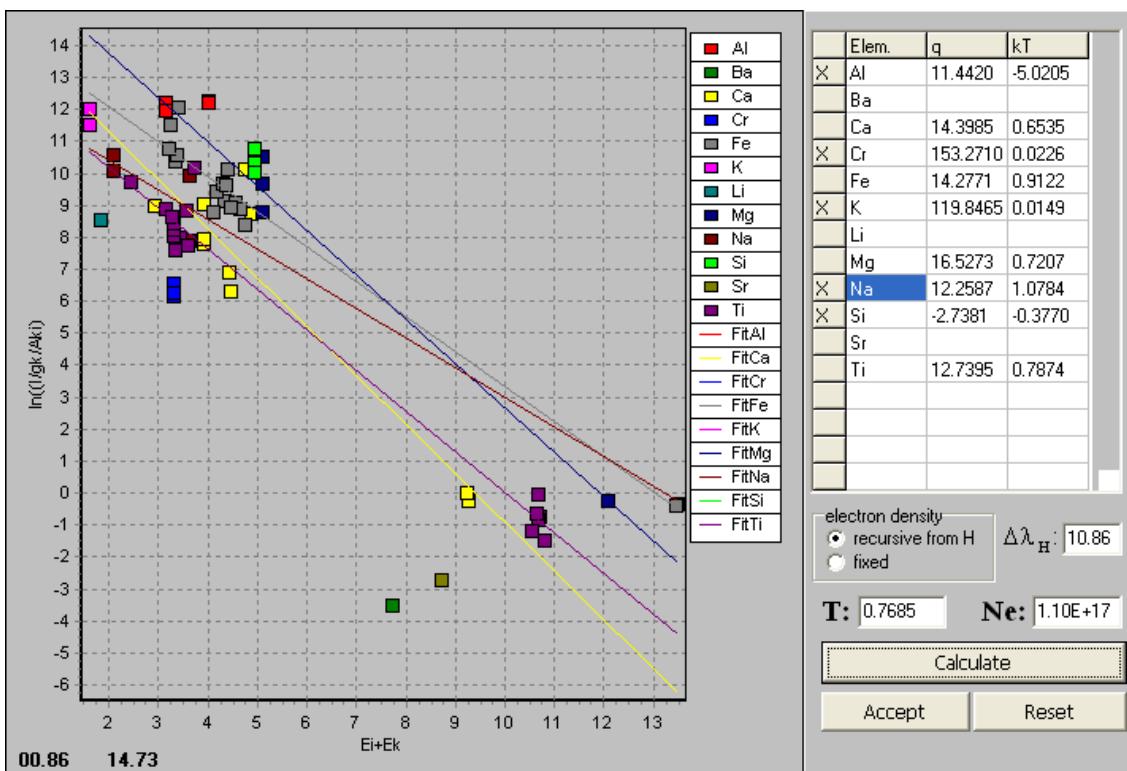


Gráfico de Saha-Boltzmann para el Ibón de los Baños de Panticosa



## Gráfico de Saha-Boltzmann para el Ibón de Piedrafita

Anexo 8. Gráficos de la concentración elemental en muestras de ibones obtenidos por CF-LIBS

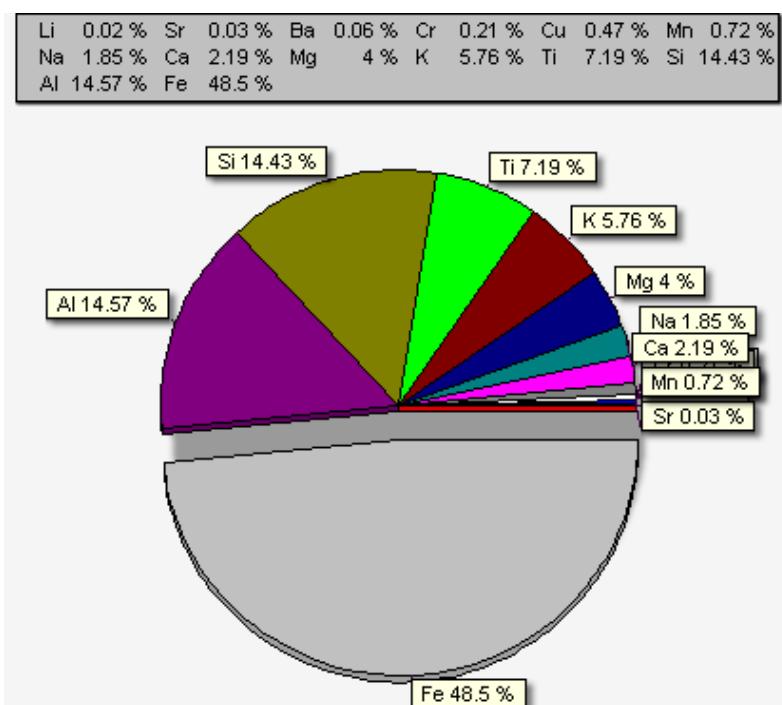


Gráfico obtenido por CF-LIBS para el Ibón de Arnales

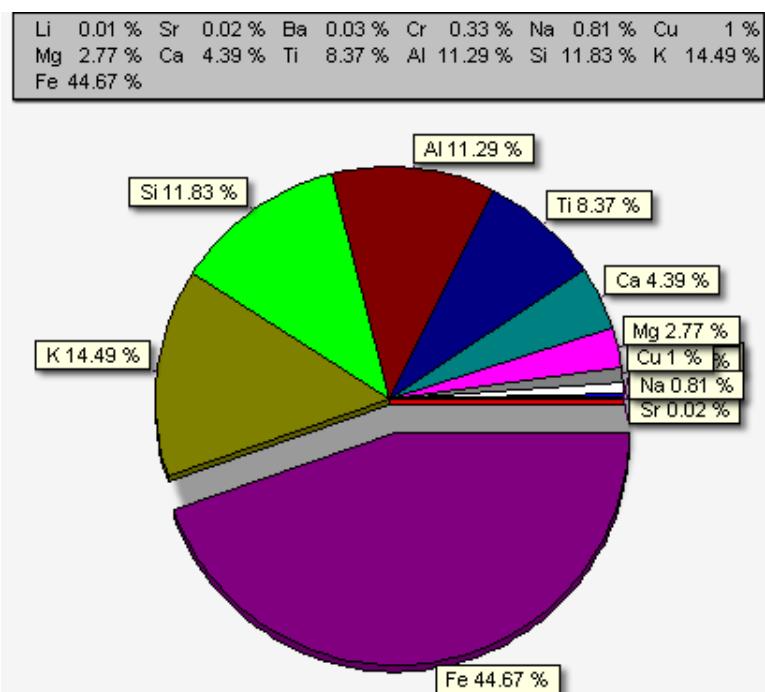


Gráfico obtenido por CF-LIBS para el Ibón de Ordicuso

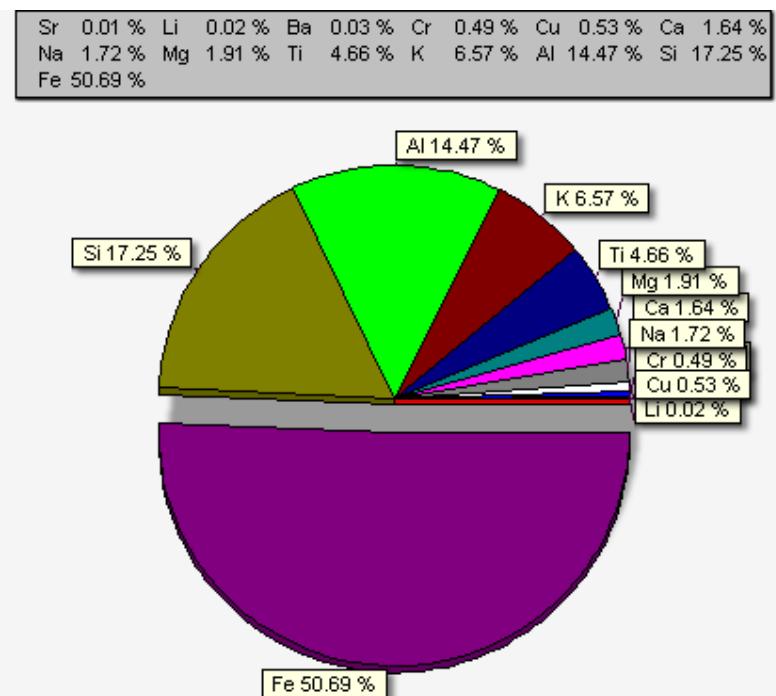


Gráfico obtenido por CF-LIBS para el Ibón de Lavaza

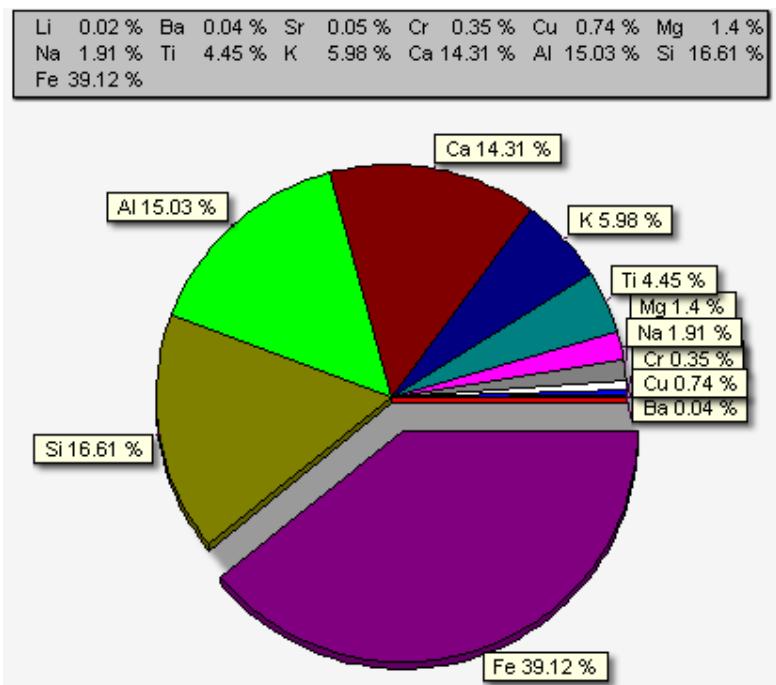


Gráfico obtenido por CF-LIBS para el Ibón de los Baños de Panticosa

Li	0.01 %	Ba	0.02 %	Sr	0.02 %	Cr	0.14 %	Ca	0.22 %	Na	0.42 %
Mg	0.51 %	K	3.27 %	Si	5.35 %	Ti	5.97 %	Al	7.05 %	Fe	77.03 %

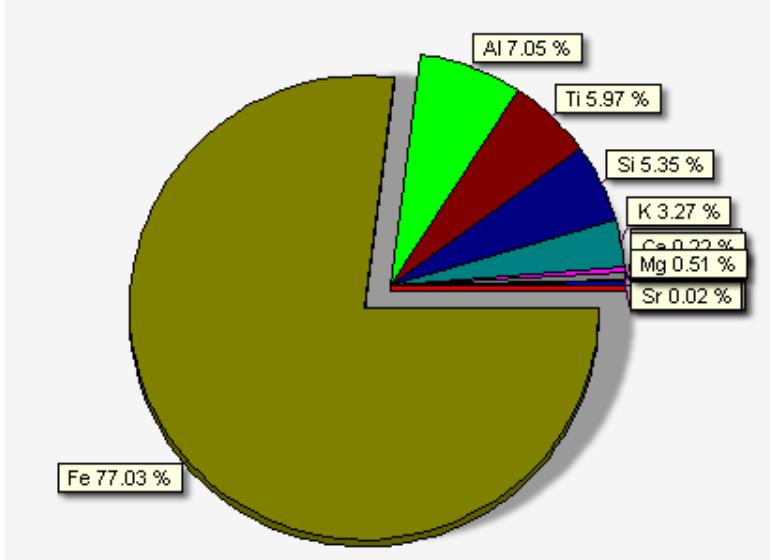
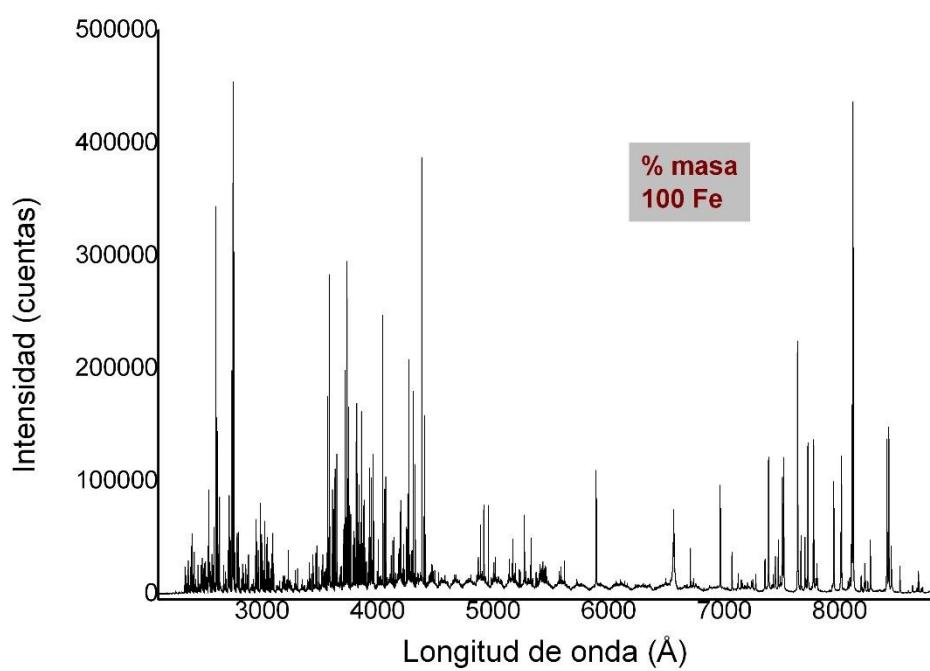
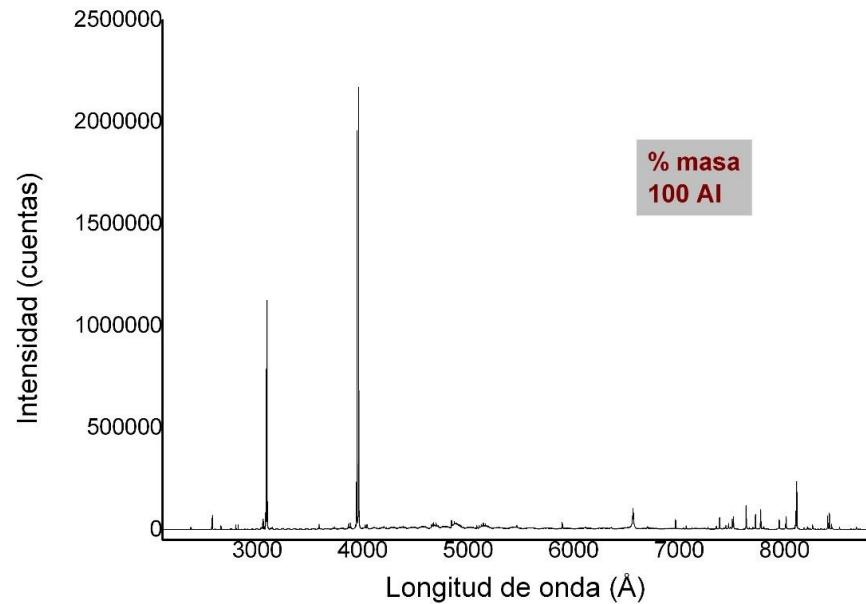
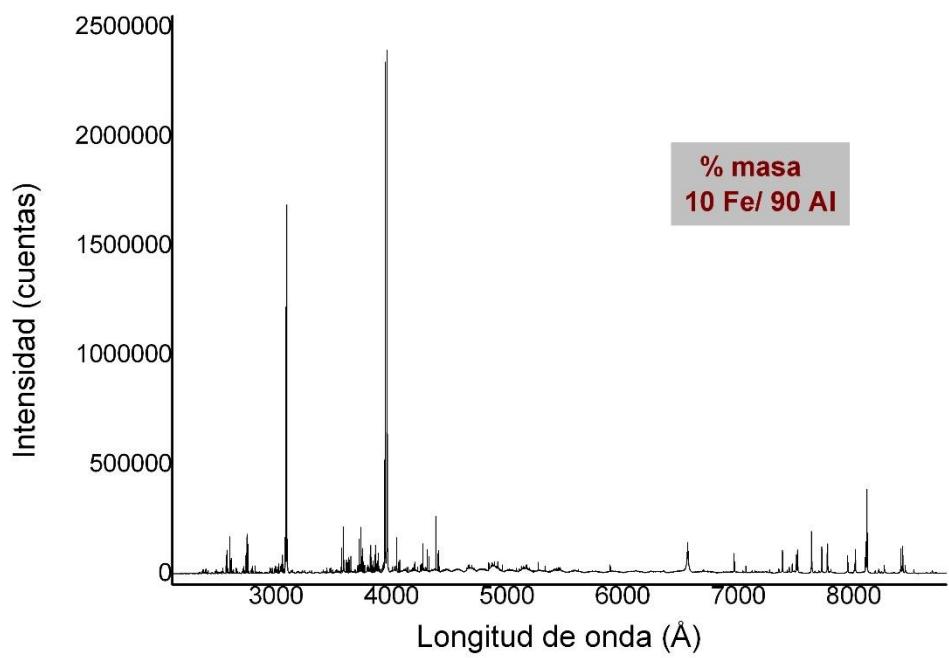
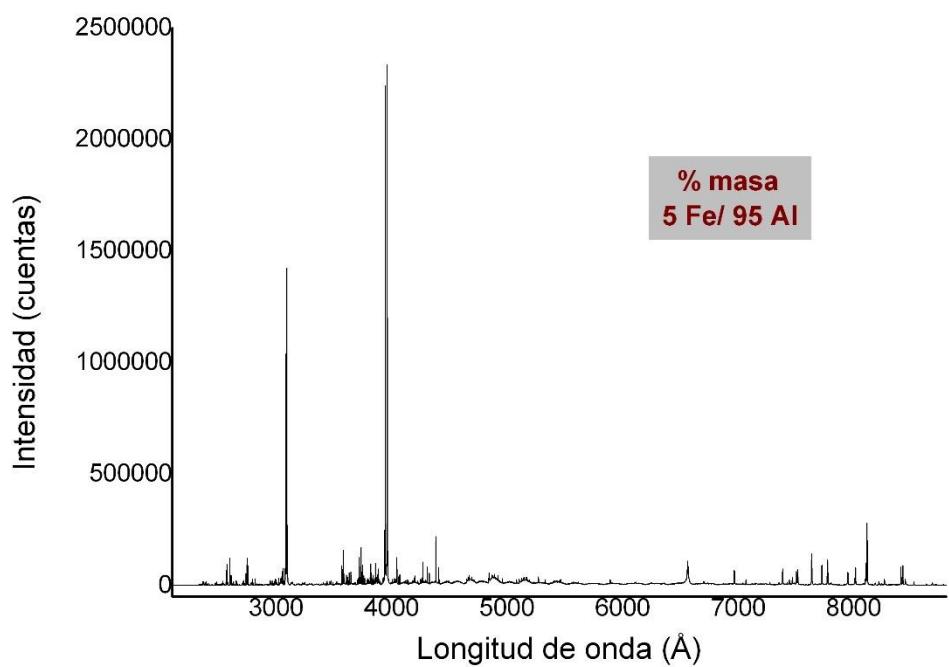


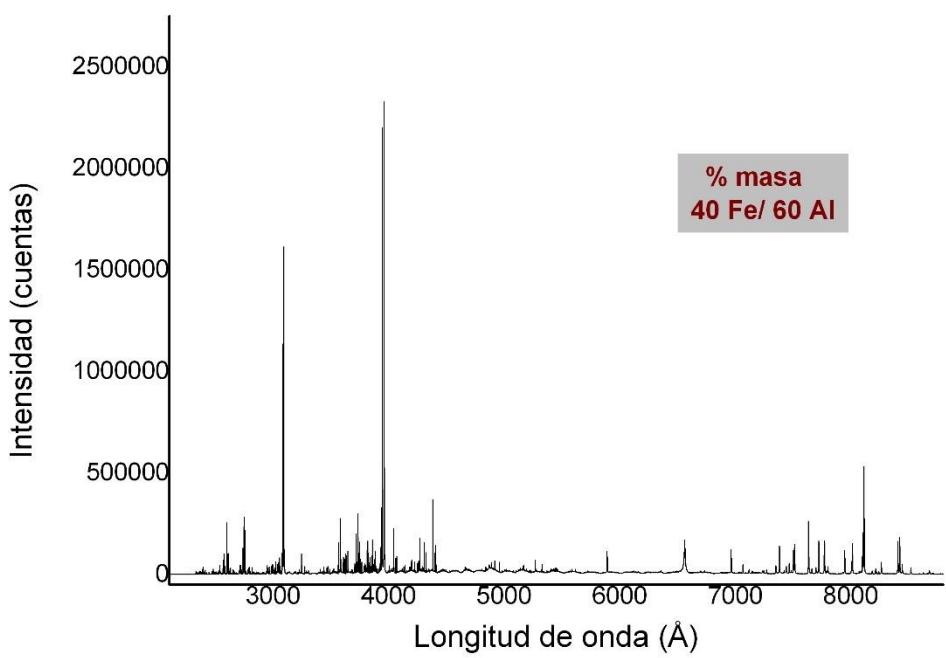
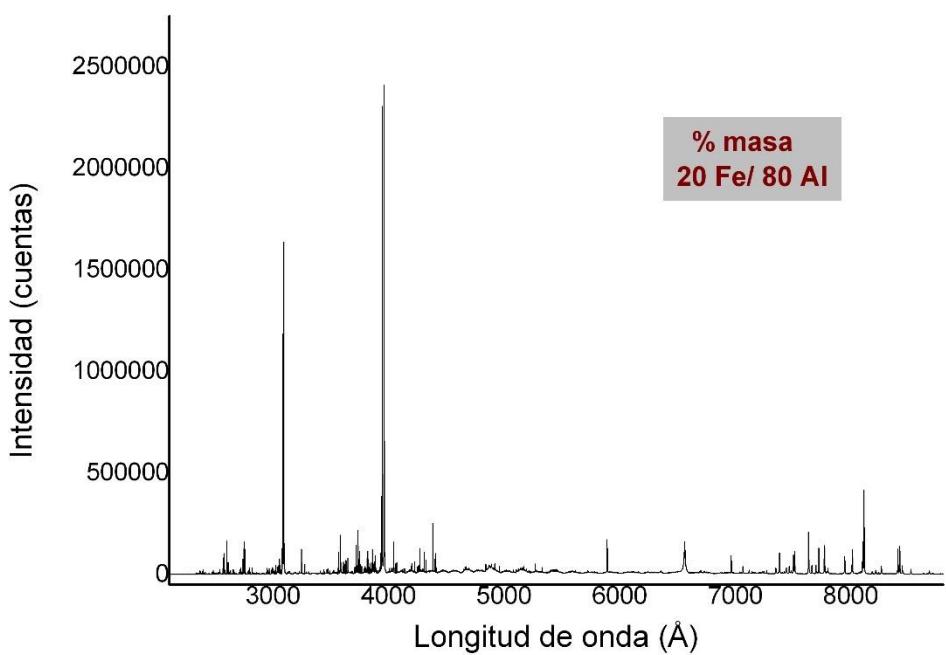
Gráfico obtenido por CF-LIBS para el Ibón de Piedrafita

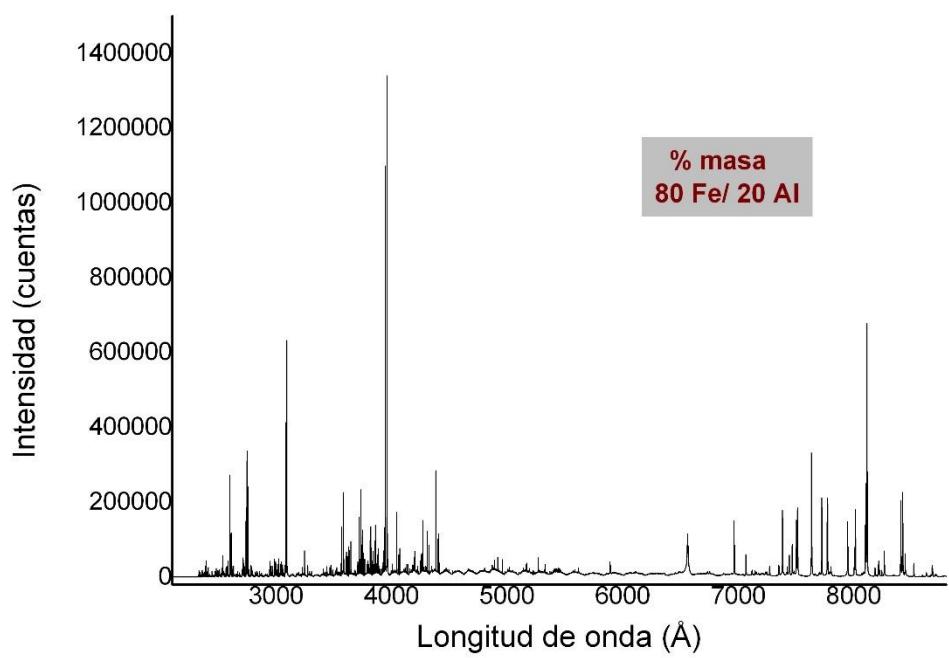
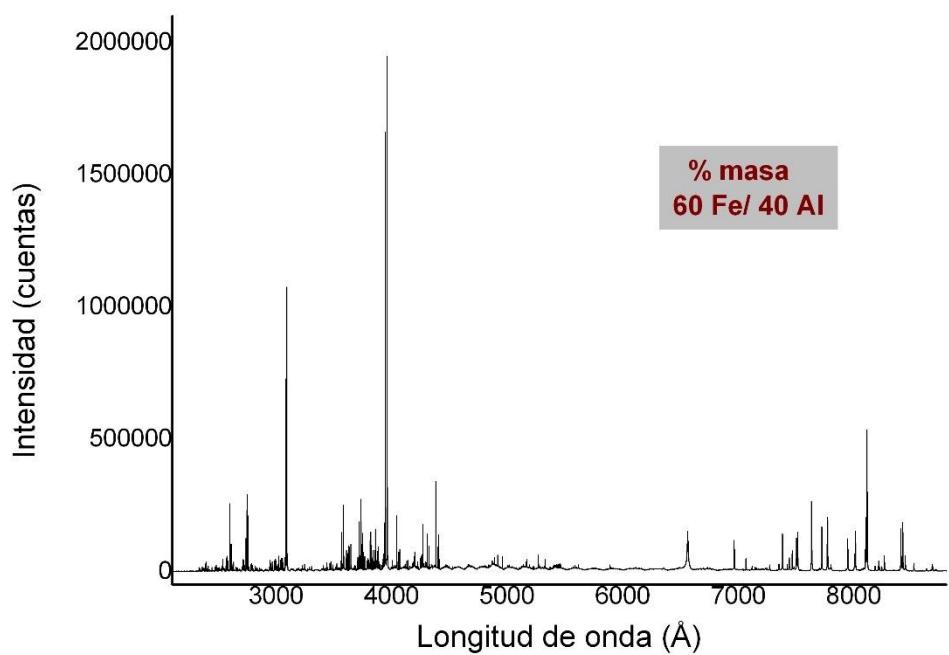
Anexo 9. Espectros LIBS de la curva de calibrado

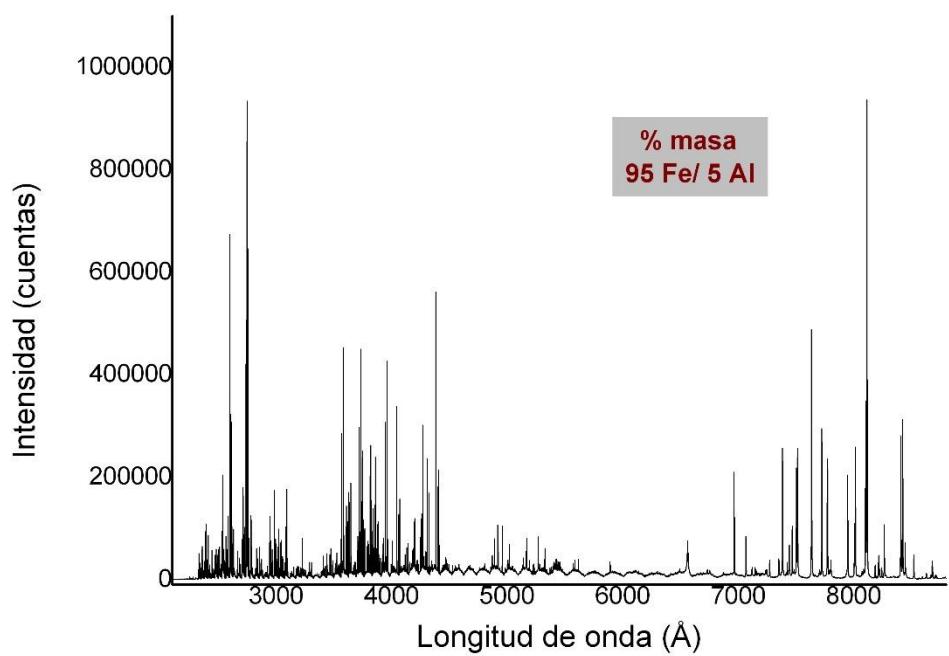
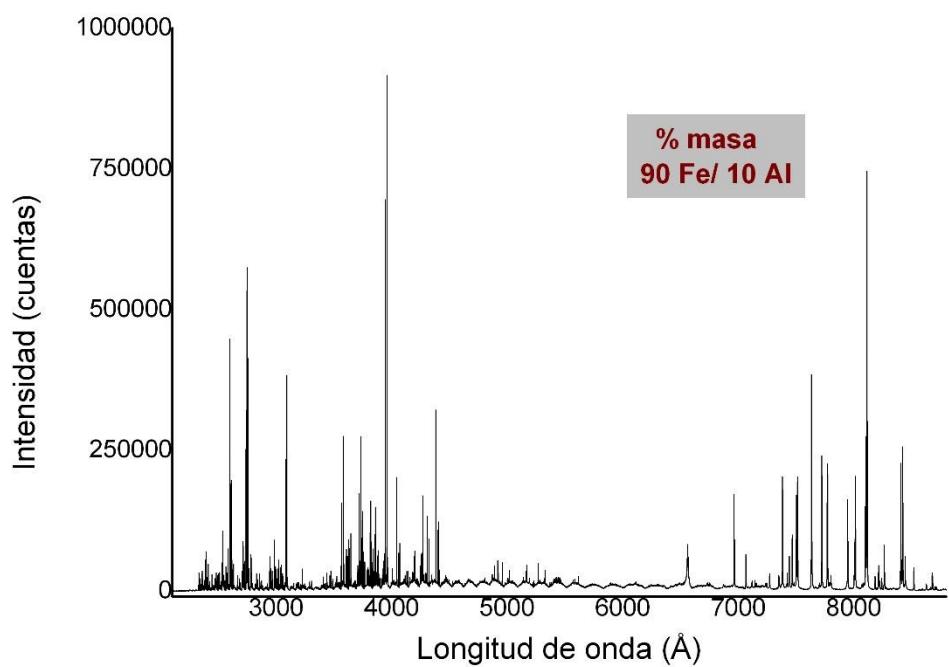
SERIE 1



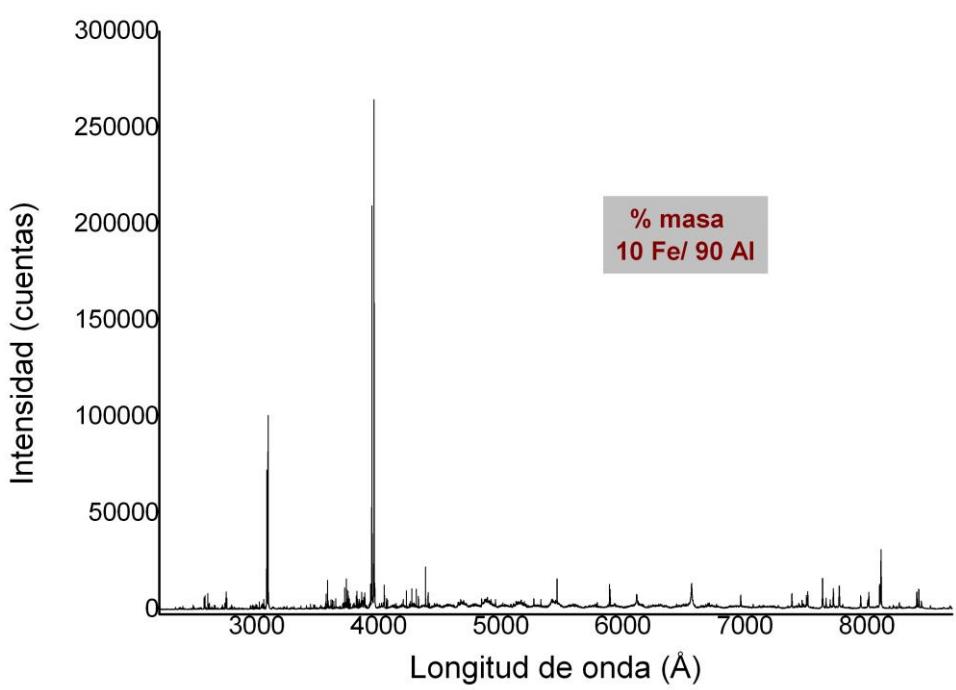
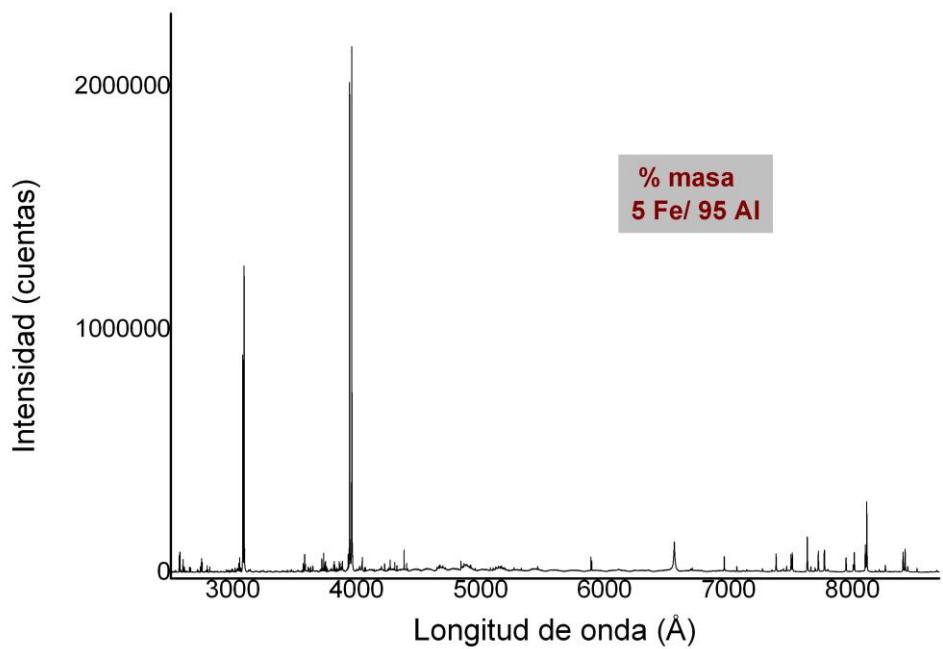


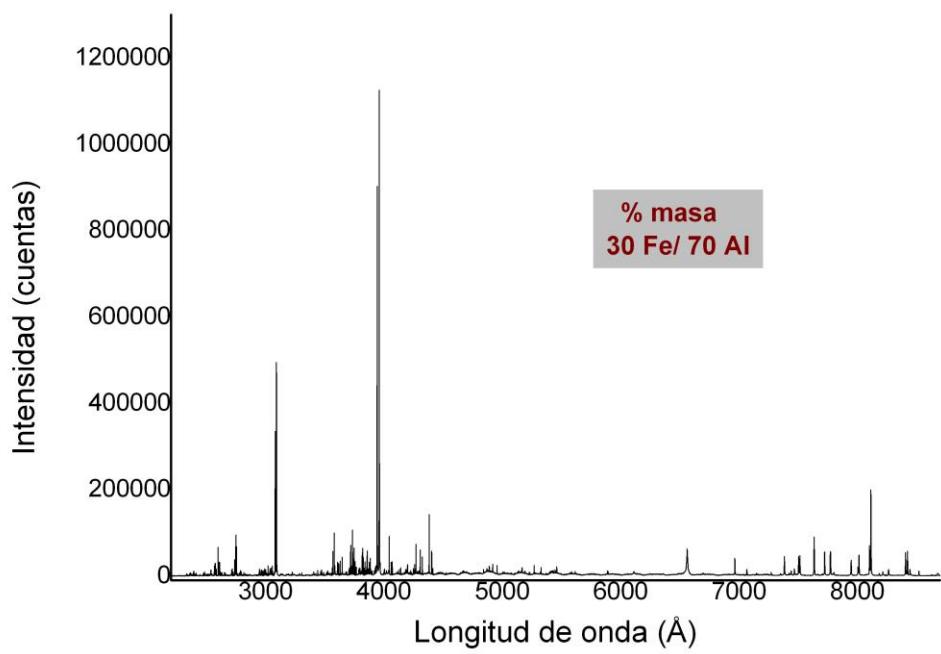
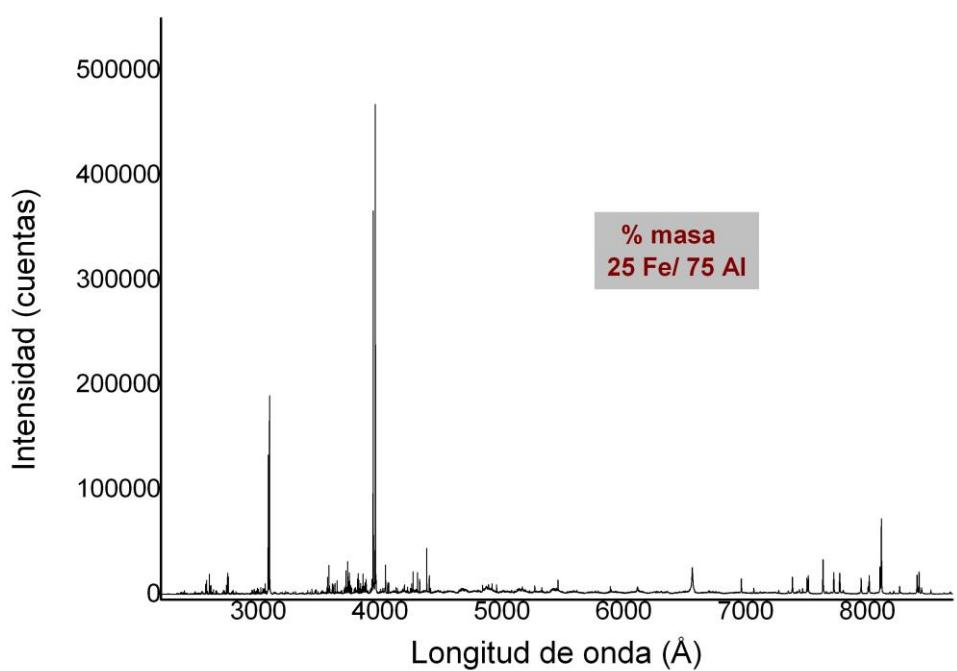


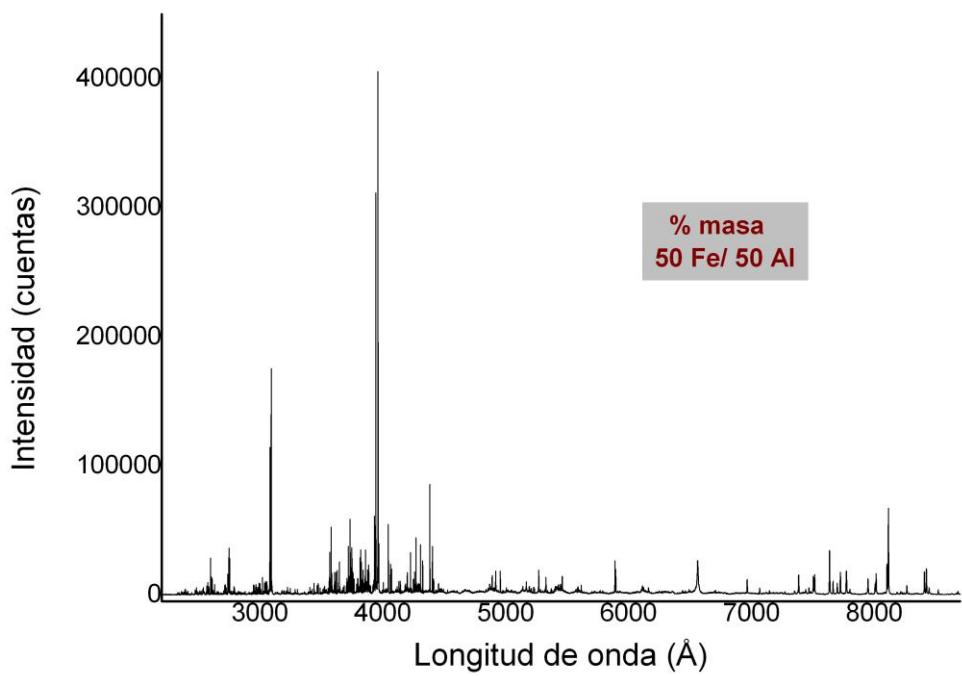
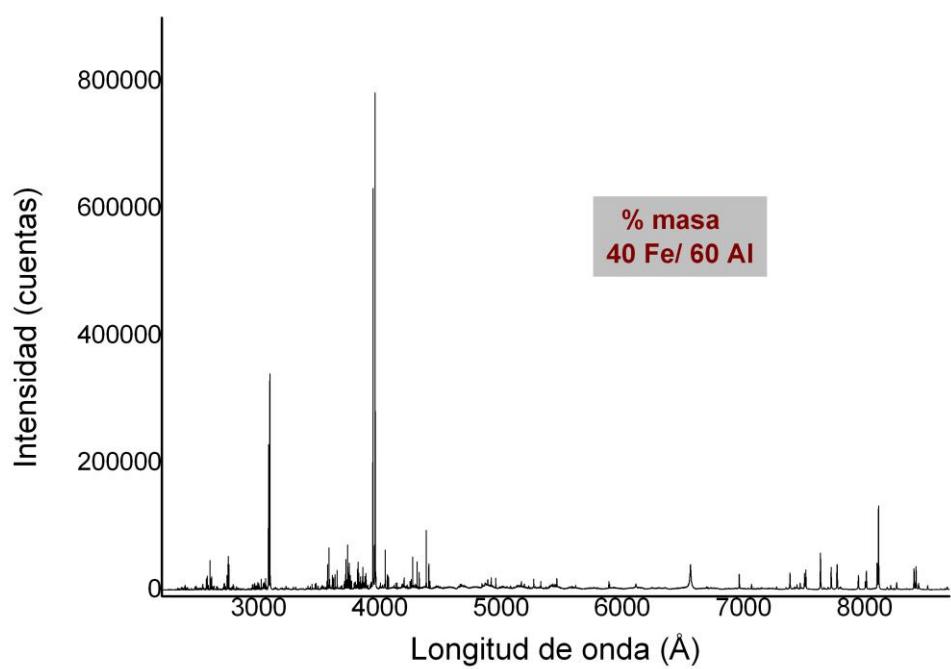


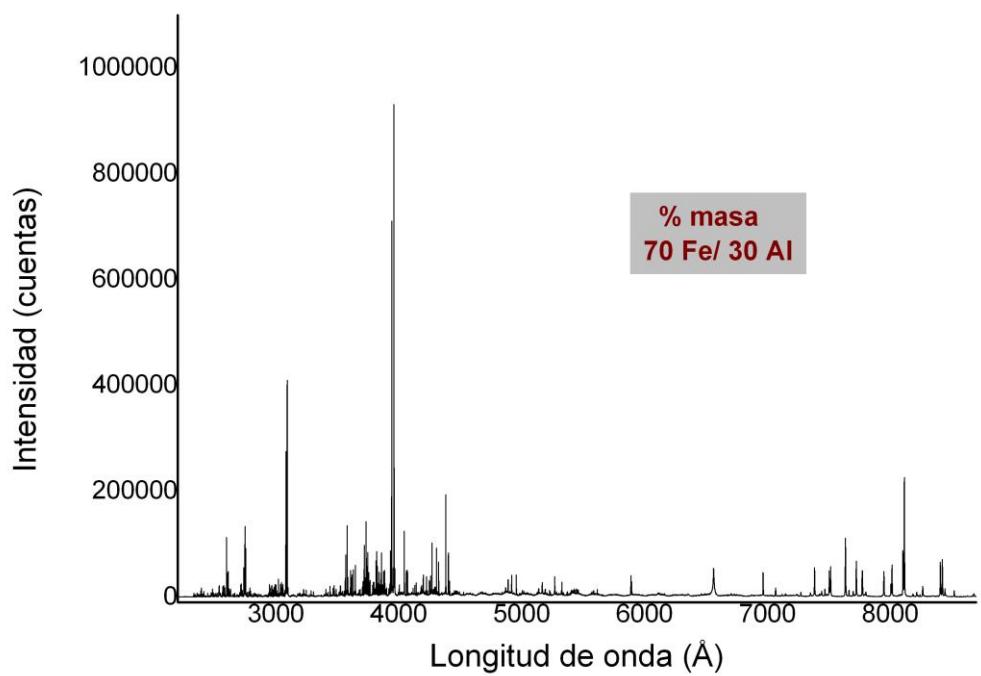
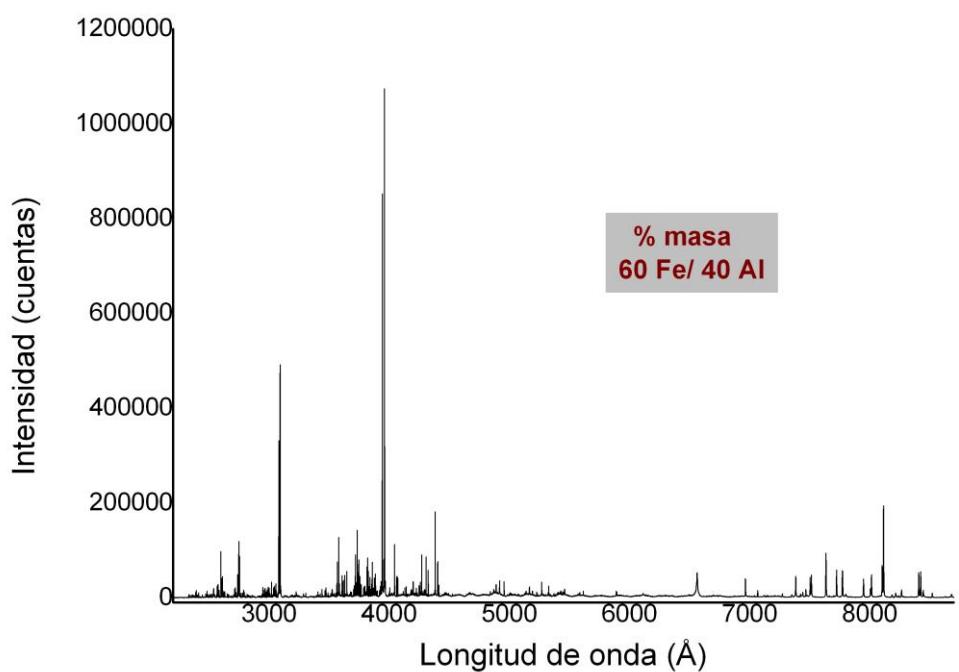


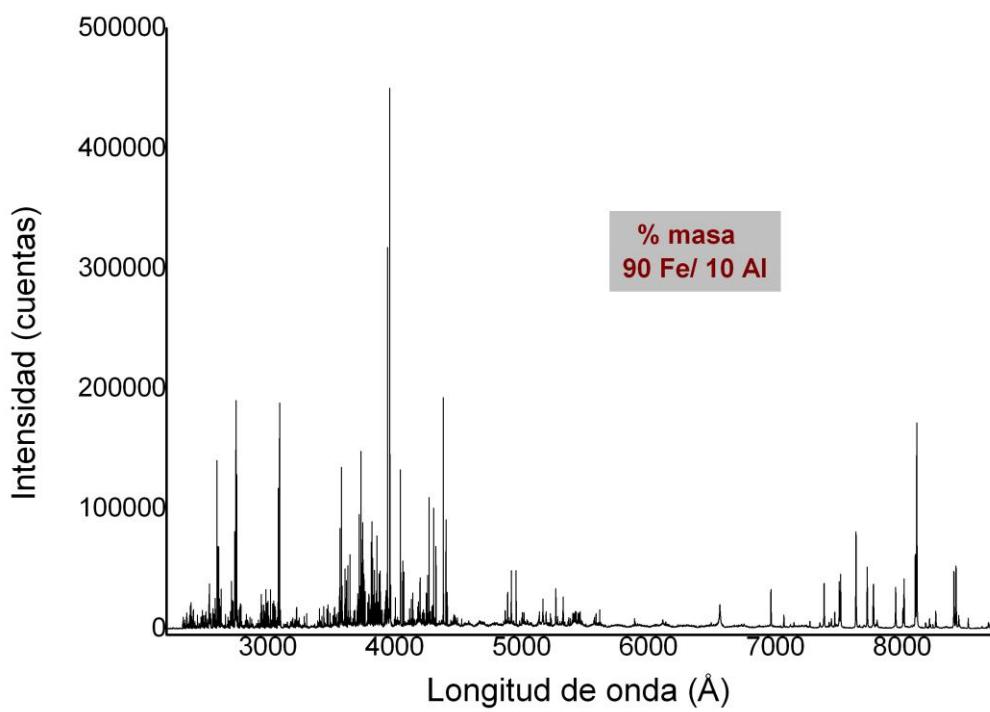
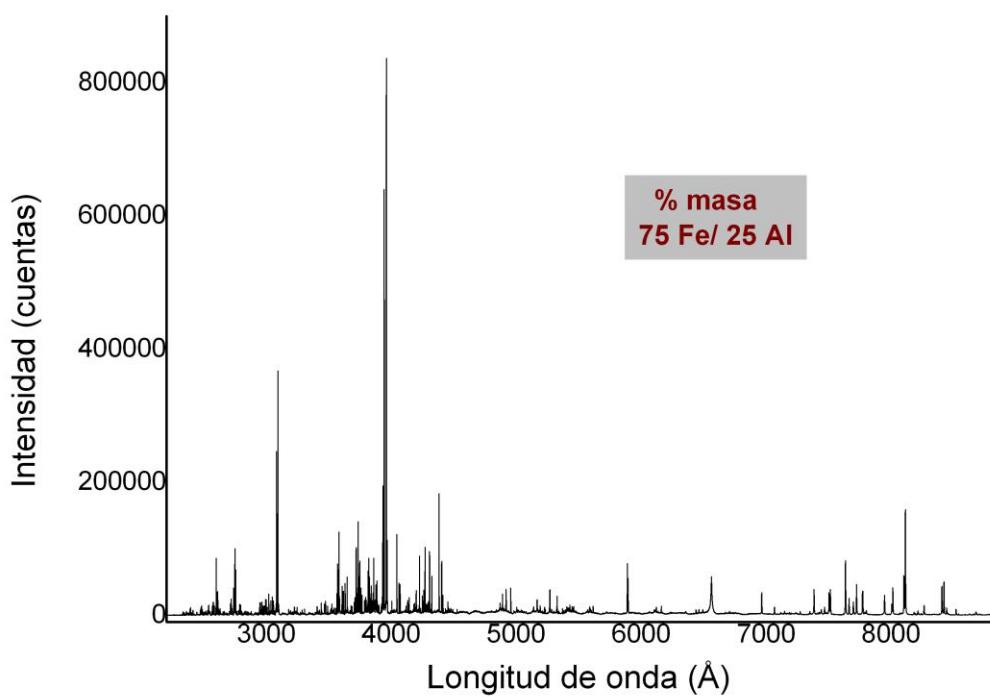
SERIE 2

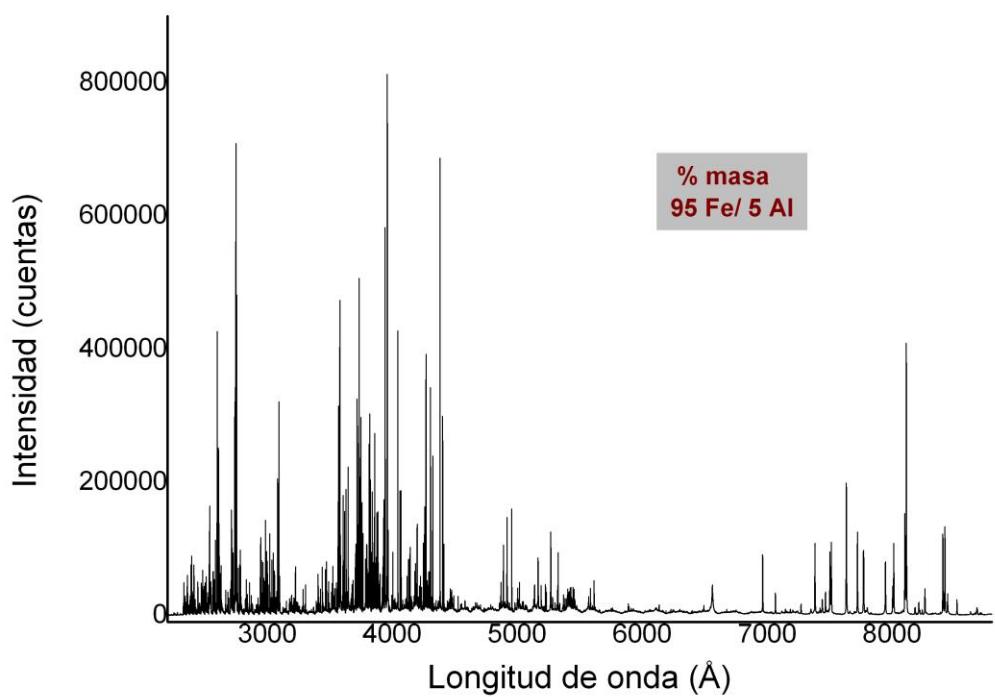












Anexo 10. Datos obtenidos para la construcción de las curvas de calibrado para el aluminio

PASTILLAS SERIE 1: 1er análisis

RECTAS ALUMINIO										
% en masa de Al	0	5	10	20	40	60	80	90	95	100
Longitud de onda (Å)	Intensidad del pico									
Pico 1: 3092,51	0	212537,38	475085,72	883175,42	1695980,8	2747018,99	3058783,84	3137654,72	2749970,35	2135839,38
Pico 2: 3943,81	0	330819,57	826814,54	1500198,03	2670589,51	4046342,39	4664316,49	5000227,95	4838754,25	3862773,74
Pico 3: 3961,30	0	458546,56	1115200,38	1915352,42	3396528,85	4990587,6	5720729,58	6114499,85	5957482,35	4909187,46

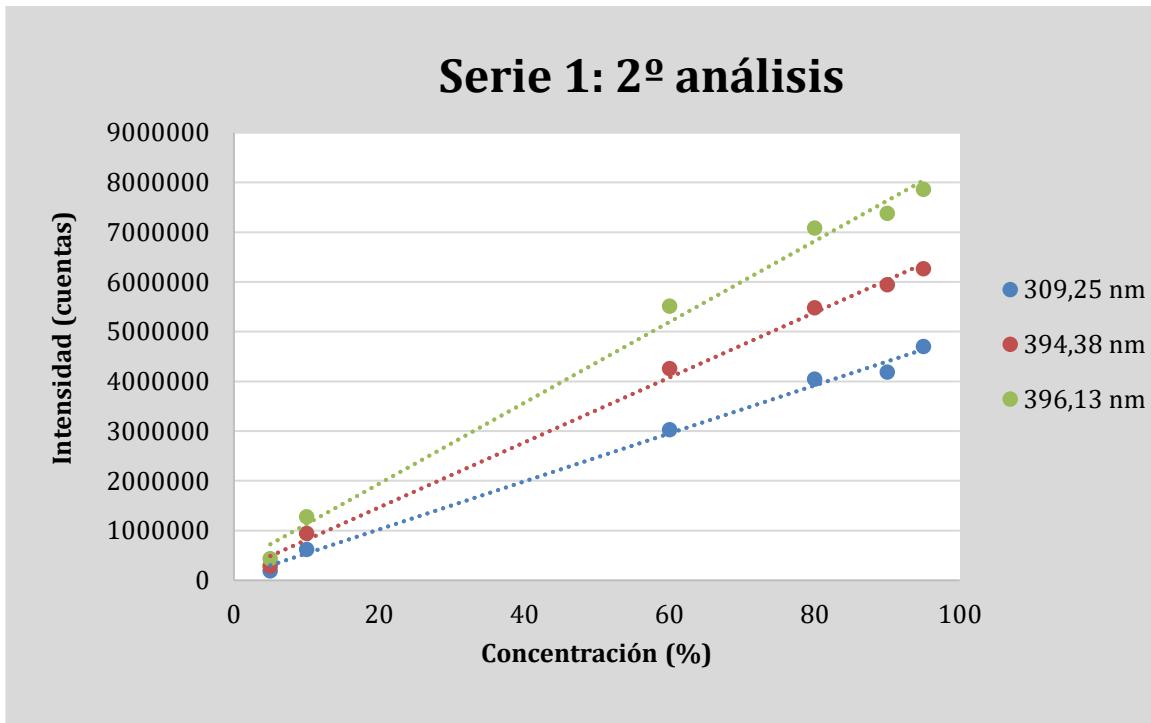
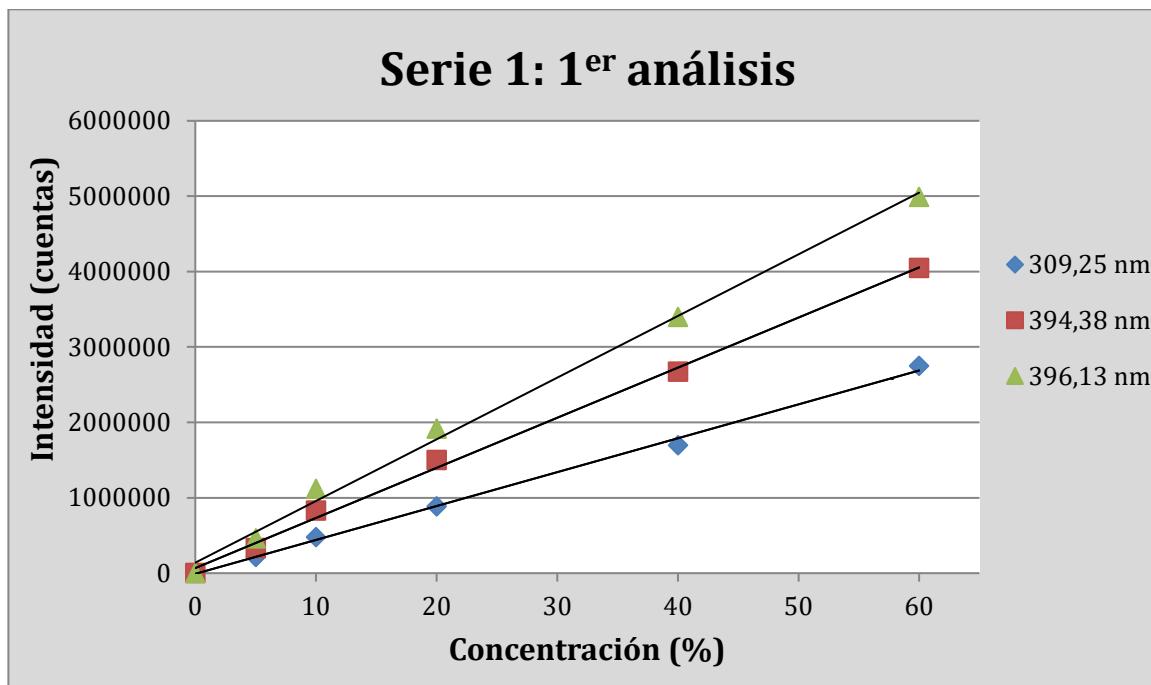
PASTILLAS SERIE 1: 2º análisis

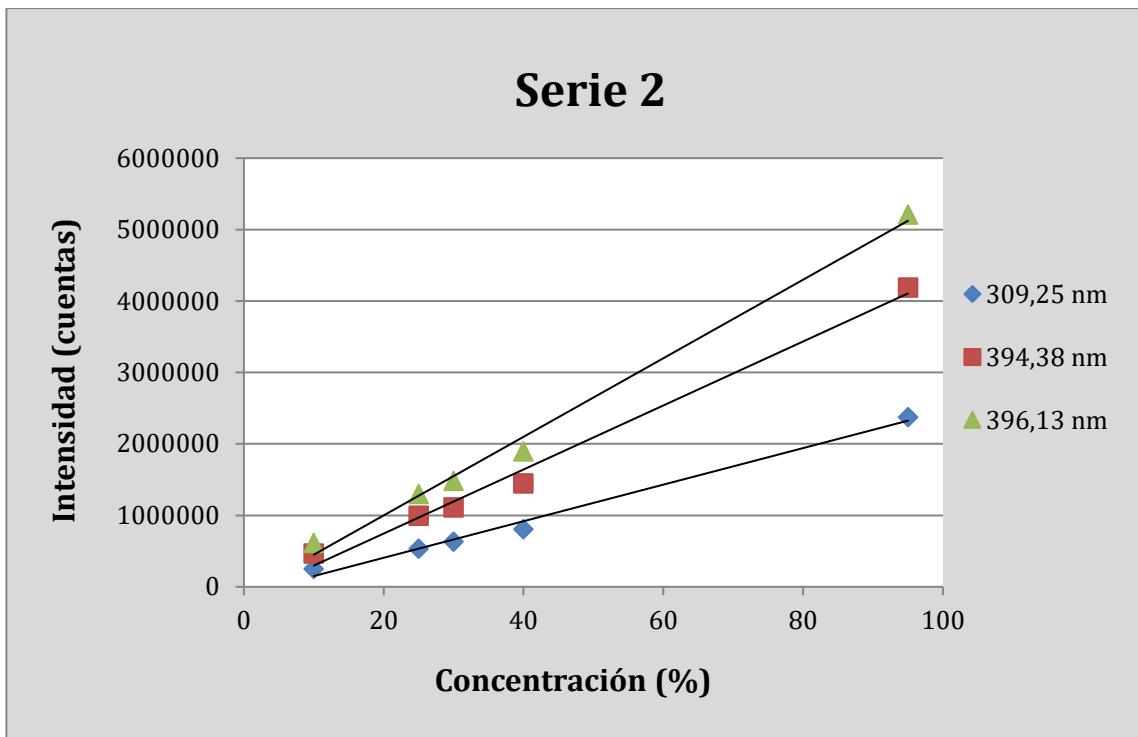
RECTAS ALUMINIO										
% en masa de Al	0	5	10	20	40	60	80	90	95	100
Longitud de onda (Å)	Intensidad del pico									
Pico 1: 3092,51	0	187359,56	622602,84	1492676,76	2760979,01	3023418,38	4043258,81	4184472,84	4696854,47	5067343,38
Pico 2: 3943,81	0	285128,47	943937,3	2201891,62	3844463,64	4255208,16	5477965,44	5940336,79	6262753,94	6557483,74
Pico 3: 3961,30	0	435124,18	1272970,29	2880167,49	5006515,83	5513192,7	7080584,04	7379211,58	7861278,36	8106824,46

PASTILLAS SERIE 2

RECTAS ALUMINIO											
% Al	5	10	25	30	40	50	60	70	75	90	
λ (Å)	Intensidad del pico										
3092,51	435298,32	248589,2	533005,51	629232,76	806350,4	269300,44	571568,13	860907,12	350278,25	205656,92	2372574,06
3943,81	770129,46	464038,63	995300,1	1112168,83	1448231,94	551942,24	1157227,13	1583401,23	723348,04	447687,29	4189489,78
3961,30	1064630,18	614972,11	1298729,57	1481151,02	1894028,88	723108,63	1534341,81	2087762,11	990940,72	595354,4	5207773,74

Anexo 11. Curvas de calibrado del aluminio





Anexo 12. Test  $t$  y  $F$

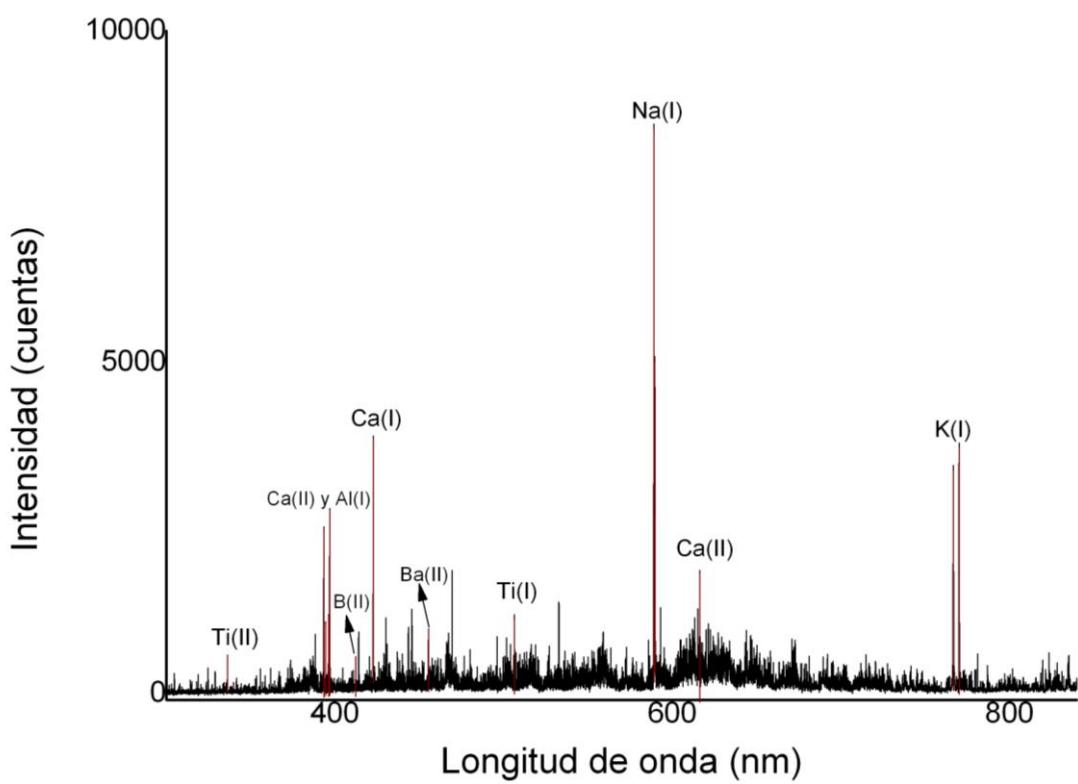
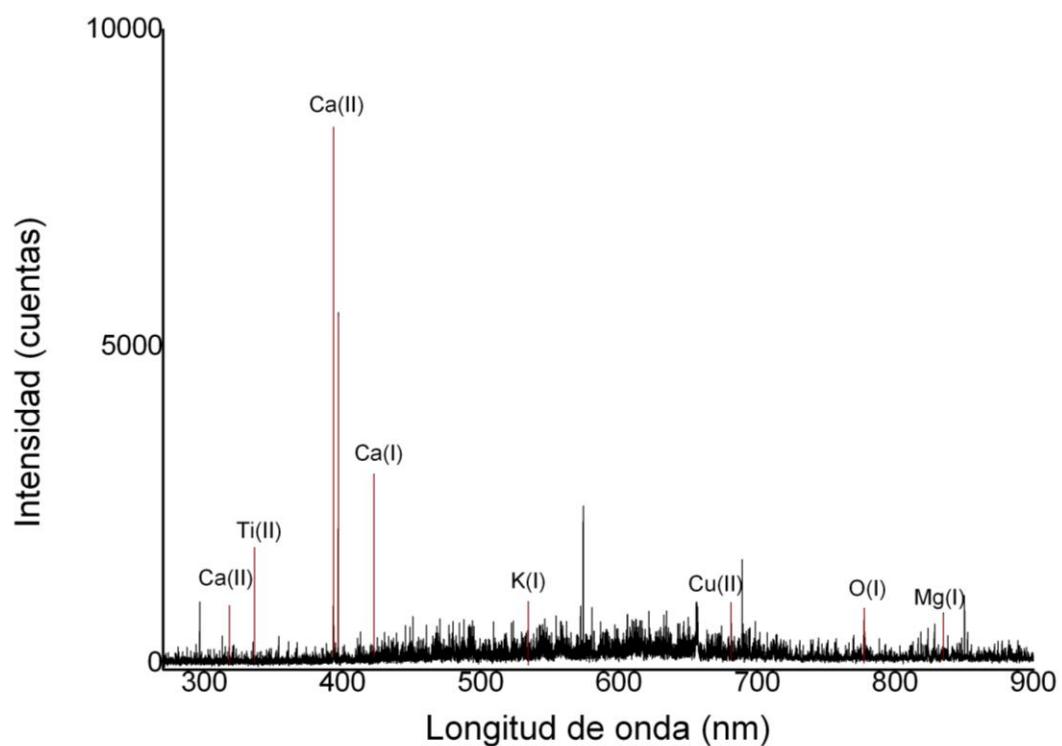
Prueba F para varianzas de dos muestras

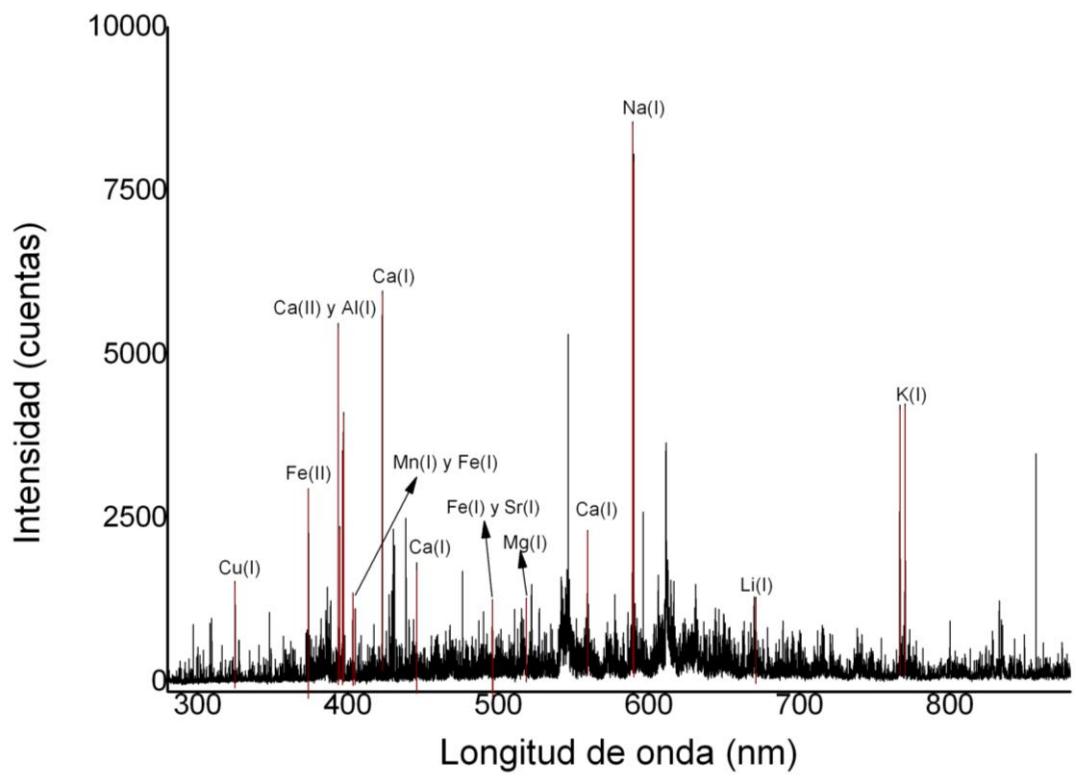
	CF-LIBS	CC
Media	13,6442857	14,1442857
Varianza	19,7295952	39,9885286
Observaciones	7	7
Grados de libertad	6	6
F	0,49338138	
P( $F \leq f$ ) una cola	0,20551877	
Valor crítico para F (una cola)	0,23343402	

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	CF-LIBS	CC
Media	13,6442857	14,1442857
Varianza	19,7295952	39,9885286
Observaciones	7	7
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	11	
Estadístico t	-0,1711851	
P( $T \leq t$ ) una cola	0,43359329	
Valor crítico de t (una cola)	1,79588482	
P( $T \leq t$ ) dos colas	0,86718658	
Valor crítico de t (dos colas)	2,20098516	

Anexo 13. Espectros del agua del Ibón del Piedrafita obtenidos mediante LIBS





Anexo 14. Resultados de ICP-MS\*

	Piedrafita ( $\mu\text{g/g}$ )	MCD ( $\mu\text{g/g}$ )		Piedrafita ( $\mu\text{g/g}$ )	MCD ( $\mu\text{g/g}$ )
Li	88,01		In	0,10	
Be	2,68		Sn	3,84	
B	26024,0		Sb	0,53	
Na	2924,2		Te	0,04	
Mg	3092,5		Cs	7,44	
Al	52649,4		Ba	359,8	
Si	24,19		La	55,88	
P	10,33		Ce	119,4	
K	12269,3		Pr	14,13	
Sc	70,25		Nd	50,89	
Ti	3808,5		Sm	9,97	
V	124,90		Eu	1,82	
Cr	83,64		Gd	8,71	
Mn	307,61		Tb	1,18	
Fe	30909,8		Dy	6,22	
Co	14,89		Ho	1,19	
Ni	31,82		Er	3,63	
Cu	15,14		Tm	0,56	
Zn	97,93		Yb	3,74	
Ga	22,11		Lu	0,59	
Ge	2,30		Hf	5,63	
As	27,39		Ta	2,20	
Se	<MCD	0,768	W	1,48	
Rb	107,5		Re	<MCD	0,026
Sr	83,45		Os	<MCD	0,029
Y	19,65		Ir	<MCD	0,017
Zr	122,6		Pt	<MCD	0,044
Nb	18,62		Au	<MCD	0,015
Mo	0,97		Hg	<MCD	0,055
Ru	<MCD	0,031	Tl	0,98	
Pd	0,20		Pb	38,49	
Ag	0,67		Bi	0,49	
Cd	0,14		Th	<MCD	0,031

(\*): en azul elementos detectados mediante LIBS



## NORMAS ESPECÍFICAS DE TRABAJO EN EL LABORATORIO LÁSER

Dña. Marta Portero Hernández, con DNI: 73444431A  
Soy conocedora de las siguientes normas de seguridad:

- Avisar al responsable del laboratorio de que se va a utilizar un equipo láser.
- Me comprometo a leer toda la información que se me facilite de seguridad láser.
- Conectar la luz de visualización de funcionamiento láser en la puerta del laboratorio.
- Prestar especial atención al alto voltaje del equipamiento electro-óptico del laboratorio.
- Utilizar siempre gafas especiales dependiendo de la longitud de onda del láser.
- Proteger las manos con guantes especiales.
- Apagar el teléfono cuando se trabaja con el láser.
- Ubicar al láser de manera que el haz no esté a la altura de los ojos.
- Nunca alinear el haz usando el ojo.
- Los blancos donde se dirija el haz deberían ser de un material absorbente de luz, para prevenir reflexiones.
- No use cadenas, relojes u objetos que puedan reflejar un haz indeseadamente.
- Consulte a un oftalmólogo si nota que su ojo ve una "imagen fantasma" en la retina.
- Evitar a "curiosos" en la zona de trabajo.

Y a los efectos expresos manifiesta su conocimiento y suscribe el presente documento en Zaragoza, a 04 de noviembre de 2023.

Firma: Marta Portero Hernández

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Marta', is written over a horizontal line.