Resultados preliminares de la caracterización de cerámica arqueológica pre-hispánica mediante la técnica de Espectroscopia de Descomposición por Láser (LIBS)

Jesús Anzano^a <u>janzano@unizar.es</u>, Beatríz Bonilla^a, Roberto Lasheras^a, Eduardo Cunya^b <u>ecunya@ipen.gob.pe</u>

^a Departamento de Química Analítica, Universidad de Zaragoza, Pedro Cerbuna # 12, 50009 Zaragoza, España

^b Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Apartado postal 1687, Lima 41, Perú

Resumen

En este trabajo se describe el procedimiento realizado para el análisis de fragmentos de cerámica arqueológica, perteneciente a la época pre-hispánica del emplazamiento denominado Cajamarquilla, ubicado al sur-este de la ciudad de Lima. Para el análisis se utilizó la técnica de espectroscopia de descomposición por láser (LIBS). Igualmente, se detalla el equipamiento de laboratorio requerido para la implementación de la técnica en el laboratorio de Fluorescencia de Rayos X en el Centro Nuclear RACSO.

1 Introducción

La espectroscopia de descomposición por láser (LIBS) es una técnica de análisis químico de materiales (sólidos, líquidos o gaseosos) de reciente aplicación. Esta basada en el uso de una fuente de luz láser de alta energía sobre un área de superficie muy reducida y el análisis del espectro de emisión usando un monocromador [3], el éxito de su difusión esta en la sencilla implementación y portabilidad. Para la caracterización de material arqueológico ha resultado una herramienta muy atractiva porque no requiere preparación de la muestra a ser analizada, es casi-no destructiva (emplea algunos micro gramos de material) y puede ser aplicada in situ. El estudio y desarrollo del análisis se realizó en el Laboratorio de Espectroscopia Láser del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza, España. El estudio busca encontrar diferencias en la composición elemental de los pigmentos hallados en los fragmentos de cerámica arqueológica. La composición de los pigmentos está relacionada con el estilo de la cerámica. Se ha estudiado fragmentos de cerámicos de los estilos Nieveria y Lima pertenecientes a la época prehispánica hallados en el sitio arqueológico denominado Cajamarquilla ubicado al sur-este de la ciudad de Lima (Figura 1). El procedimiento de análisis tomó en cuenta las limitaciones del método debido al efecto matriz y al fenómeno

de apantallamiento inherentes al tipo de material examinado, a la resolución temporal del espectro obtenido por el detector y en lo posible, se preservó la integridad de la muestra [4].

El criterio a seguir en la identificación elemental, se basa en la preparación y el análisis de muestras patrones que contienen los elementos cuya presencia es altamente probable en el analito, ello plantea la elaboración de un conjunto de patrones y material referencia preparados de previamente, que proporcionan información de la emisión espectral permitiendo su identificación. El conjunto de espectros de emisión obtenidos luego del proceso de identificación es clasificado en una base de datos el cual será posteriormente empleado en la cuantificación de la certeza en la identificación [6], tema de un próximo estudio.



Figura 1. Fragmento cerámico estilo Nieveria, Cajamarquilla.

2 Procedimiento Experimental

Los parámetros experimentales ha tomar en cuenta durante el análisis, según [1], fueron los siguientes: Energía del láser, longitud de onda del láser, duración del pulso, perfil del haz, distancia de trabajo y sistema de detección, este último depende del tipo de detector elegido, rango espectral, retraso en inicio de colección de datos respecto a la generación del plasma.

Se dispuso de un sistema de generación de láser pulsado ULTRA de la marca Quantel/CEDEX, a una frecuencia de repetición máxima de 20 pulsos por segundo, de 1064 nm (nanómetros) en la región infrarojo y 50 mJ de energía por pulso. La duración del pulso se estima en 7,72 nseg y el diámetro del haz en 2,5 mm. También se emplea un sistema de enfoque del haz mediante la óptica adaptada e incorporada en un microscopio de laboratorio de la marca CARL ZEISS JENA modelo JENAPOL. En el bloque de detección se utiliza un espectrómetro de doble canal de fibra óptica de la marca Ocean Optics modelo SD2000, que trae incorporado los siguientes accesorios ópticos: lente de colección, ranura de 25 micrón, actualización de detección para UV, rejilla de 250 a 800 nm de 600 líneas/mm, rango espectral 650 nm, detector de clasificación de 2º orden, rejilla de 290 a 340 nm de 3600 líneas/mm, rango espectral de 75 nm, corrector de coseno con teflón, rango UV/VIS con conector SMA; la interconexión del espectrógrafo con un ordenador portátil para la visualización y almacenamiento del espectro es a través de una tarjeta de adquisición de datos para PC portátil de 12 bits, 16 canales de medición y frecuencia de muestreo a 100 Khz, las líneas de emisión producidas por el láser se acoplan al detector usando un tramo de fibra óptica UV/VIS bifurcada de 600 micrón. La instalación descrita permite realizar los experimentos de LIBS sobre muestras de cerámica de procedencia arqueológica. Gracias al arreglo microscópico se ha podido obtener espectros de emisión con daño casi no destructivo de la muestra. Mediante el empleo del sistema micro-LIBS [5], se analizaron muestras de cerámica prehispánica Cajamarquilla como se puede ver en la figura 1.

El arreglo experimental completo usado durante las experiencias se puede ver en la figura 2.



Figura 2. Sistema Micro-LIBS utilizado en el análisis de muestras cerámicas.

3 Resultados y Discusión

Los elementos encontrados en la muestra después del análisis del espectro correspondiente y la identificación de las líneas de emisión, con la ayuda de una tabla de líneas espectrales para elementos [7], son mostrados en la figura 3. El eje de las ordenadas representa unidades arbitrarias de intensidad (a.u.) de la emisión y el eje de las abcisas longitudes de onda en nm.



Figura 3. Espectro de cerámica Cajamarquilla y elementos identificados.

En el proceso de identificación de elementos se presenta un efecto frecuente a causa de la baja resolución del espectrómetro (CCD) denominado, *solapamiento de líneas*. Así, según la figura 4 en las muestras analizadas, específicamente el pigmento de color blanco,

utilizado en la iconografía del ceramio se observa que el grupo de líneas de emisión que aparecen entorno a 396,01 nm pertenecientes al aluminio se solapan con las líneas del calcio de 393,26 y 396,69 nm. En este panorama la única posibilidad de identificar aluminio en esta muestra es buscando líneas alternativas de este elemento. La presencia de aluminio se confirma por la presencia de las líneas de 358,70 y 309,03 nm [2], un método para superar esta limitación.



Figura 4. Solapamiento de líneas de emisión.

4 Conclusiones

• La técnica de análisis LIBS muestra ser eficiente para la identificación y caracterización de elementos como el Calcio, Aluminio, Hierro y Fósforo.

• Resulta muy conveniente en el análisis de metales pesados.

• Requiere mínima preparación de muestra, permitiendo su uso en líneas de producción industrial para el monitoreo de materiales.

• La implementación de un sistema LIBS actualmente no resulta compleja porque requiere una fuente de luz láser y un detector (espectrógrafo) compactos y de reducido tamaño que hacen posible su portabilidad.

• Un sistema LIBS permite realizar análisis en modo remoto cuando el tipo de material lo requiere como es el caso de las sustancias radiactivas, en instalaciones nucleares o agentes bioquímicos de alto riesgo.

• Los sistemas de detección permiten hoy incorporar tecnología inalámbrica avanzada permitiendo su interconexión con el sistema de procesamiento de datos portátil.

5 Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento al OIEA, que concedió los fondos para la capacitación y permanencia durante mi estadía en la ciudad de Zaragoza. Mi gratitud a la Dirección de Promoción y Desarrollo Tecnológico del IPEN, en la persona del Dr. Walter Estrada, por todo el apoyo recibido durante el inicio del estudio.

6 Referencias

- [1] Cremers DA, Radziemski LJ. Handbook of Laser-Induced breakdown spectroscopy. England: Wiley & Sons; 2006.
- [2] Anglos D, Couris S, Fotakis C. Laser Diagnostics of Painted Artworks: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Pigment Identification. Appl. Spectrosc. 1997; 51(7): 1025-1030.
- [3] Miziolek AW, Palleschi V, Schechter I. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS); Fundamentals and Applications. New York: Cambridge. 2006.
- [4] Giauque RD, Asaro F, Stross FH, Hester TR. High-Precision non-Destructive x-Ray Fluorescence Method Applicable to Estabilishing the Provenece of Obsidian Artifacts. X-Ray Spectrometry. 1993; 22(1): 44-53.
- [5] Gornushkin IB, Ruiz-Medina A, Anzano JM, Smith BW, Winefordner JD. Identification of particulate materials by correlation analysis using a microscopic laser induced breakdown spectrometer. J.Anal. At. Spectrom. 2000; 15: 581-586.
- [6] Anzano JM, Casanova ME, Bermúdez MS, Lasheras RJ. Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy(LIPS). Polymer Testing. 2006; 25: 623-627.
- [7] Readers J, Corliss CH, Wiese WL, Martin GA. Tables of Line Spectra of the Elements, Part 1. Wavelengths and Intensities. Nat. Stand. Ref. Dat. Sys. Nat. Bur. Standards (U.S.), No. 68 (1980).