

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**APLICACIÓN DE LIBS EN ESTUDIO GEOQUÍMICO DE ALTA RESOLUCIÓN SOBRE
ESTALAGMITAS DE LAS CUEVAS DE GUANASNA, EDO. MIRANDA, VENEZUELA:
IMPLICACIÓN EN ASPECTOS PALEOCLIMÁTICOS.**

Presentado por: Br. José Javier Cornejo Ordáz

Tutores: Dr. Manuel Caetano y Dr. Grony Garbán

Caracas, 2013

Dr. Manuel Caetano, Profesor e Investigador Titular del Laboratorio de Láser de la Universidad Central de Venezuela y Dr. Grony Garbán Profesor e Investigador Asociado del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**APLICACIÓN DE LIBS EN ESTUDIO GEOQUÍMICO DE ALTA RESOLUCIÓN SOBRE
ESTALAGMITAS DE LAS CUEVAS DE GUANASNA, EDO. MIRANDA, VENEZUELA:
IMPLICACIÓN EN ASPECTOS PALIOCLIMÁTICOS.**

Presentado por el Br. Jose Javier Cornejo Ordaz, C.I. 14.726.565; para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el laboratorio de Láser de la facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela bajo nuestra dirección durante los años 2010- 2013 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Dr. Manuel Caetano
(Tutor)

Dr. Grony Garbán
(Tutor)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Seminario de Investigación titulado.

**APLICACIÓN DE LIBS EN ESTUDIO GEOQUÍMICO DE ALTA RESOLUCIÓN SOBRE
ESTALAGMITAS DE LAS CUEVAS DE GUANASNA, EDO. MIRANDA, VENEZUELA:
IMPLICACIÓN EN ASPECTOS PALIOCLIMÁTICOS.**

Presentado por el Br. José Javier Cornejo Ordaz, C.I. 14.726.565, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dr. Manuel Caetano
(Tutor)

Dr. Grony Garbán
(Tutor)

(Jurado)

(Jurado)

RESUMEN

En el presente trabajo, se ha diseñado y optimizado espacial y temporalmente un sistema de análisis multielemental utilizando la técnica de Espectroscopia Inducida por Láser en escala micrométrica para el estudio de metales con una alta resolución de análisis espacial sobre una muestra geológica problema. Con el sistema antes mencionado se logró identificar líneas de Ca, Mg, Sr, P, Na y Fe exitosamente en las muestras geológicas.

Posteriormente se procedió a realizar análisis a lo largo del eje longitudinal de 2 estalagmitas colectadas en las cuevas de Guanasma, Edo Miranda. Con un espaciamiento de 3 mm entre cada punto analizado. A partir de los datos obtenidos se pudo establecer una serie de fluctuaciones de las relaciones medidas Mg/Ca, P/Ca y Sr/Ca como producto de los diferentes procesos que afectaron su crecimiento, encontrándose ciclos recurrentes con un espaciado cercano a los 6mm, consistente con las dos estalagmitas colectadas, lo que nos hace pensar que sus velocidades de crecimiento son similares o múltiplos una de la otra, posiblemente coincidente con *Ciclos de Gleissberg*. De igual manera, se encontró la existencia de un ciclo de aproximadamente 16 mm de frecuencia para una de las muestras. Adicionalmente se encontró que los procesos que regulan la incorporación de Mg, Sr y P son distintos dado que las correlaciones entre las relaciones Mg/Ca vs Sr/Ca, P/Ca vs Sr/Ca y P/Ca vs Mg/Ca no son lineales ni sugiere que siga una tendencia en particular.

LIBS, Paleoclimatología, Espeleotema, Láser, Carbonatos.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 ESTUDIO DE GEOMATERIALES UTILIZANDO LIBS.	4
2. OBJETIVOS	7
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	8
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
3. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.	9
3.1 MARCO GEOLÓGICO	10
3.2 UBICACIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.	13
4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
4.1 ACERCA DE LA TÉCNICA.....	16
4.1.1 DISTRIBUCIÓN DE MAXWELL.....	18
4.1.2 DISTRIBUCIÓN DE BOLTZMANN	18
4.1.3 ECUACIÓN DE SAHA	19
4.2 PARTICULARIDADES DE LA TÉCNICA (ALGUNAS VENTAJAS Y DESVENTAJAS).	22
4.2.1 VENTAJAS (17).....	22
4.2.2 DESVENTAJAS (17).....	23

4.3	EMISIÓN ATÓMICA.....	24
4.3.1	TASA DE EMISIÓN ATÓMICA.....	26
4.4	PALEOCLIMATOLOGÍA.....	26
4.4.1	ESPELEOTEMAS.....	29
4.4.1.1	FORMACIÓN DE ESPELEOTEMAS.....	30
4.4.2	ESTALACTITAS.....	32
4.4.3	ESTALAGMITAS.....	33
5	ANTECEDENTES.....	36
6	RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS.....	42
6.1	RECOLECCIÓN Y DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS.....	43
6.2	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	48
7.	DISEÑO Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	52
7.1	MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS.....	53
7.2	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	53
7.3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	57
7.3.1	SELECCIÓN DE CONDICIONES INSTRUMENTALES.....	57
7.3.2	ASIGNACIÓN DE LAS LÍNEAS DE EMISIÓN.....	58

7.3.2.1 ASIGNACIÓN DE LÍNEAS CORRESPONDIENTES A ELEMENTOS MINORITARIOS.....	61
7.3.2.2 ASIGNACIÓN DE LÍNEAS CORRESPONDIENTES A ELEMENTOS TRAZAS.....	62
7.3.3 PROCESAMIENTO DE LOS ESPECTROS.....	62
7.3.4 OBTENCIÓN DE ESPECTROS DE LAS MUESTRAS	62
8. RESULTADOS Y DISCUSION.....	66
8.1 OBTENCIÓN DE CURVAS DE CALIBRACIÓN.....	67
8.1.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS PARA LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LAS RELACIONES DE ÁREA DE SEÑAL LIBS VS RELACIONES DE MASA PARA MG/CA.....	68
8.1.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS PARA LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LAS RELACIONES DE ÁREA DE SEÑAL LIBS VS RELACIONES DE MASA PARA SR/CA.	70
8.1.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS PARA LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LAS RELACIONES DE ÁREA DE SEÑAL LIBS VS RELACIONES DE MASA PARA P/CA.....	72
8.2 RELACIONES MG/CA, SR/CA Y P/CA.	75
8.2.1 FMCG-1	76
8.2.1.1 RELACIONES MG/CA	76

8.2.1.2	RELACIONES SR/CA	79
8.2.1.3	RELACIONES P/CA.....	81
8.2.2	FMCG-2	87
8.2.2.1	RELACIONES MG/CA	87
8.2.2.2	RELACIONES SR/CA	90
8.2.2.3	RELACIONES P/CA.....	92
8.3	ANÁLISIS DE SERIES TEMPORALES PARA FMCG-1 Y FMCG-2	98
8.4	ANÁLISIS ESPECTRAL DE LAS SERIES TEMPORALES OBTENIDAS.....	118
8.4.1	FMCG-1	119
8.4.2	FMCG-2	129
9.	CONCLUSIONES.....	141
10.	BIBLIOGRAFIA	144
11.	RECOMENDACIONES FINALES	149

1. INTRODUCCIÓN

A través de los años, las técnicas analíticas para el estudio de diversos geomateriales han ido en una clara evolución. Sin embargo, los investigadores se ven en la necesidad de trasladar el material colectado al laboratorio para realizar análisis detallados de las muestras de suelo o roca para su identificación y clasificación. Con el desarrollo y las mejoras en la tecnología láser, se ha logrado avanzar en gran medida en el campo de la ablación láser y espectroscopia de plasma inducido por láser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) a tal punto de proponerse adelantos para la fabricación de equipos “portátiles” de LIBS para su uso en el análisis *in situ* de muestras geológicas y arqueológicas, lo que le confiere una gran practicidad con respecto a otras técnicas, y además una gran facilidad al investigador de campo.

En los últimos años, las bondades de la técnica de Espectroscopía de emisión y fluorescencia atómica por LIBS no han pasado por alto a casi ninguna especialidad científica, sobretodo, debido a que cada año se encuentran mayores relaciones entre los metales trazas y algunos aspectos de interés para dichas disciplinas. Por ejemplo: En la medicina, se ha encontrado la incidencia de éstos en varias enfermedades que aquejan a la humanidad hoy en día, en la geoquímica se ha encontrado que hay una cierta relevancia en la relación de éstos metales y algunas propiedades de las muestras a analizar, o en los procesos de formación de las mismas, o los climas asociados a éstos; en análisis de tipo ambiental, se ha hecho énfasis en la necesidad de reducir al mínimo posible los contenidos de metales pesados en desechos que van a tener contacto directo con el ambiente, por lo que los controles de calidad necesarios han tenido que mejorar muchísimo en cuanto a su practicidad y portabilidad.

Asimismo, el éxito que con el que ha sido recibida la técnica de LIBS en los últimos años, obliga a el desarrollo de sistemas de mayor calidad y sensibilidad para apostar a el posicionamiento de ésta sobre las otras técnicas de *espectrometría de absorción atómica y espctrometría de absorción atómica* establecidas.

Como veremos posteriormente en los próximos apartados, la técnica de LIBS se ha desarrollado a partir de la ablación láser, y la repetición del pulso de la ablación ha sido utilizado para generar un plasma a partir del material desprendido, y en el cual se produce la ionización del mismo. Posteriormente se genera el espectro de emisión, el cual es capturado por el sistema de detección ^[1].

En los últimos años se ha despertado un gran interés por conocer la influencia del clima en los procesos de formación de algunas especies de minerales. Éste interés se debe a que el conocimiento de el transcurso de los mismos nos podría dar idea de cómo interpretar los eventos climáticos por los que atraviesa nuestro planeta en éstos momentos, y nos podría dar una idea de cómo enfrentarlos, o las medidas que podríamos tomar para atravesar las mismas ^[2].

Hasta la fecha, son pocos los estudios que se han realizado en nuestro país para conocer los eventos climatológicos que sufrió en tiempos pasados (con una escala temporal relativamente alta), por lo que se considera pertinente realizar este estudio comprobando la aplicabilidad de la técnica para éste tipo de análisis, ponderando así el alcance de la misma y su practicidad para ésta creciente área del conocimiento geológico y geoquímico, considerada de una gran utilidad para la comprensión de los eventos y fenómenos climatológicos presentes y que están por venir.

En el presente trabajo nos centramos en el estudio con espeleotemas, específicamente con estalagmitas, las cuales han sido utilizadas ampliamente como registros de los cambios climáticos en el período cuaternario (que comprende los últimos 2 millones 588 mil años del tiempo geológico de la tierra), más específicamente, durante el Holoceno (los últimos 11784 años) y parte del Pleistoceno (comienza hace 2.59 millones de años hasta el inicio del Holoceno) en algunos casos. En ellas se han estudiado paleotemperaturas, paleohidrología y en locaciones cerca del mar, o en islas

se ha relacionado algunos indicadores geoquímicos y morfológicos en el estudio de la evolución del nivel del mar^[3].

1.1 ESTUDIO DE GEOMATERIALES UTILIZANDO LIBS.

Actualmente, la mayor cantidad de métodos analíticos que se utilizan para determinar la composición elemental de muestras geológicas implican la destrucción parcial o total del material analizado. Esto es debido a que para poder llevar a cabo los análisis, la muestra debe ser homogeneizada, y éste análisis lleva implícito consigo diversos tipos de error, entre los cuales encontramos: por tratamiento, dilución, pesada y medida. Además de implicar el traslado de éstas a el laboratorio para llevar a cabo los análisis.

El análisis de una muestra utilizando LIBS como técnica analítica posee ciertas ventajas y ciertas desventajas con respecto a los análisis por ICP (Plasma de Acoplamiento Inductivo), AES (Espectrometría de emisión atómica), AAS (Espectrometría de Absorción Atómica) y Horno de grafito. Aunque algunas de éstas técnicas son muy buenas para el análisis mono o multielemental (en el caso de ICP-MS), todos ellos implican la destrucción de una mayor cantidad de muestra que el análisis utilizando LIBS, ya que con esta última técnica se destruyen apenas microgramos de muestra. Esto es debido a que para realizar el proceso de ablación se enfoca una gran cantidad de energía en una región muy pequeña de la muestra a analizar, ésta particularidad de la técnica permite a los geocientíficos dilucidar algunas dudas existentes en geomateriales ¿Es uniforme u homogénea la distribución de elementos representativos en la estructura de los minerales? ¿A que se debe su distribución en los mismos?^{[4] [5] [6]}.

Esta técnica posee muchos atributos que la hacen atractiva para análisis geológicos y ambientales. Si bien es cierto que uno de los más grandes atractivos de la

técnica es su capacidad para realizar análisis en áreas muy pequeñas del material, también es cierto que surgen algunas dudas acerca de la capacidad para la cuantificación de elementos en éstas muestras. Sin embargo, la preocupación más grande de quienes realizan habitualmente análisis a geomateriales son las variaciones que se generan por el efecto matriz, debido a que la intensidad de la emisión en el plasma generado en la superficie del material depende de la temperatura alcanzada por éste y de la presión atmosférica^[4].

El efecto matriz se hace evidente cuando en el material hay presente un elemento que interfiera con la intensidad de emisión de algún otro. Los efectos físicos de matriz son más complejos y son muy difíciles de aminorar o compensar, como la cristalinidad, textura de la superficie del material, coherencia del mismo o dureza; éstas características influyen en la capacidad del material de absorber la energía del láser, su transmisión, y por consiguiente en la cantidad de material desprendido, afectando el plasma que se genera y su tiempo de vida.

De igual forma, la homogeneidad de la muestra en un área de aproximadamente 100 nm es muy importante, debido a que ésta influirá en los picos obtenidos con el muestreo disparo a disparo sobre la muestra. Dependiendo de la naturaleza del material se puede ver afectada la reproducibilidad de los análisis sobre el mismo, un ejemplo de ello son los silicatos, los cuales poseen una composición heterogénea a lo largo de su estructura, aunque existen trabajos acerca de análisis por medio de LIBS de silicatos complejos^[6], Por ejemplo: En el año 2006 se realizaron análisis de 96 silicatos complejos de berilio provenientes de 27 localidades distintas alrededor del mundo utilizando LIBS; en ése trabajo se demostró que además de las variables normales utilizadas en la técnica para obtener mejores resultados (tiempo de fase entre disparos del láser, y potencia del láser), debemos tomar en cuenta el lugar y el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra geológica, en el caso particular de los silicatos

complejos de berilio, la incidencia debe ser perpendicular al eje c cristalográfico para obtener mejores resultados^[6].

Así como existen algunos trabajos donde se busca analizar y cuantificar la cantidad de algunos elementos ligeros en minerales, cuarzos y vidrios con altos contenidos de éstos elementos (Por ejemplo, Litio^[7]), algunos otros trabajos se han enfocado en el análisis de todo el espectro visible que puede obtenerse utilizando LIBS, donde se encuentra una gran cantidad de información química^[4].

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL.

Realizar un estudio geoquímico de alta resolución sobre espeleotemas calcáreos con el fin de establecer variaciones elementales (y/o de relaciones interelementales) las cuales puedan ser correlacionadas con cambios paleoclimáticos en una escala de tiempo relativa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Ajustar las condiciones de medición por LIBS apropiadas para el análisis de una estalagmita carbonáticas proveniente de la formación de cuevas de Guanasna, Edo. Miranda.
- ✓ Realizar el análisis elemental (Ca, Mg, Sr, P y otros) de alta resolución (lámina a lámina) sobre los cortes pulidos de las muestras recolectadas utilizando la técnica de LIBS.
- ✓ Establecer y evaluar posibles patrones cíclicos generados en los perfiles de distribución elemental y de relaciones interelementales.
- ✓ Correlacionar y analizar los datos obtenidos en las distintas capas de la estalagmita con posibles cambios en los eventos climáticos que pudieron condicionar el proceso de formación de las mismas.

3. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO.

3.1 Marco Geológico

La Formación Las Brisas ha sido definida como una secuencia de sedimentos metamorfizados compuesto principalmente por esquistos y gneises cuarzo-feldespáticos-micáceos, esquistos cuarzo-sericítico-grafitosos con lentes, bloques y bandas de mármoles oscuros que se extiende desde la región de Cabo Codera en el este hasta el Estado Yaracuy en el Oeste a lo largo de la Cordillera de la Costa (figura 1) [8] [9].

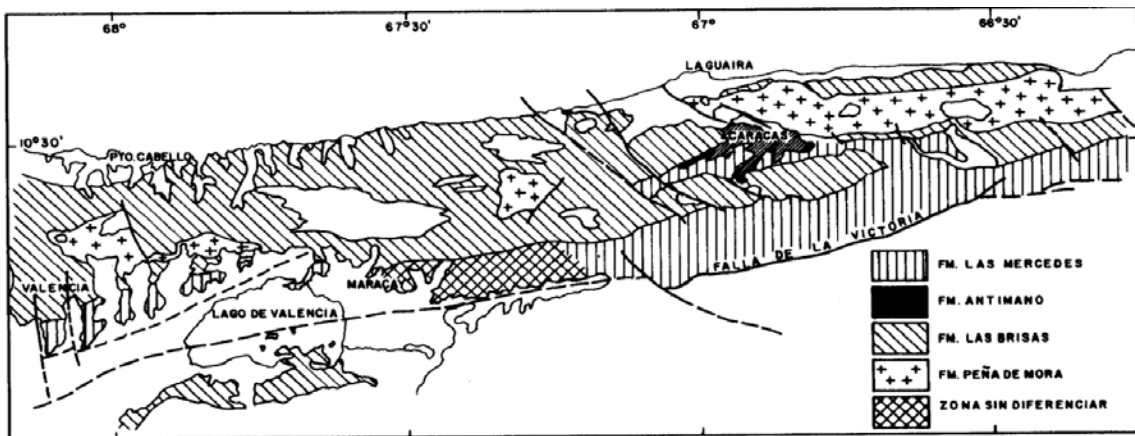


Fig 1 Mapa de la extensión de la Formación Las Brisas [8]

Los Horizontes de rocas calcáreas pertenecientes a ésta formación han sido denominados Fase Zenda, la cual fue descrita por Aguerrevere y Zuloaga como: “un horizonte de caliza (mármol) masiva, conglomerática y feldespática en la parte superior de la Formación Las Brisas” [9]. En general, está constituido por un mármol macizo de espesores variables, principalmente de constitución dolomítica que aflora como una franja discontinua de orientación aproximadamente este-oeste, con cuerpos en La Mariposa, sur de Baruta, La Trinidad, La Guairita, El Encantado, Los Naranjos y Lira,

incluye también el sector de Caiza cerca de Caucagüita y otros cuerpos cerca de Salmerón- Araira^{[9] [10]}(figura 2).

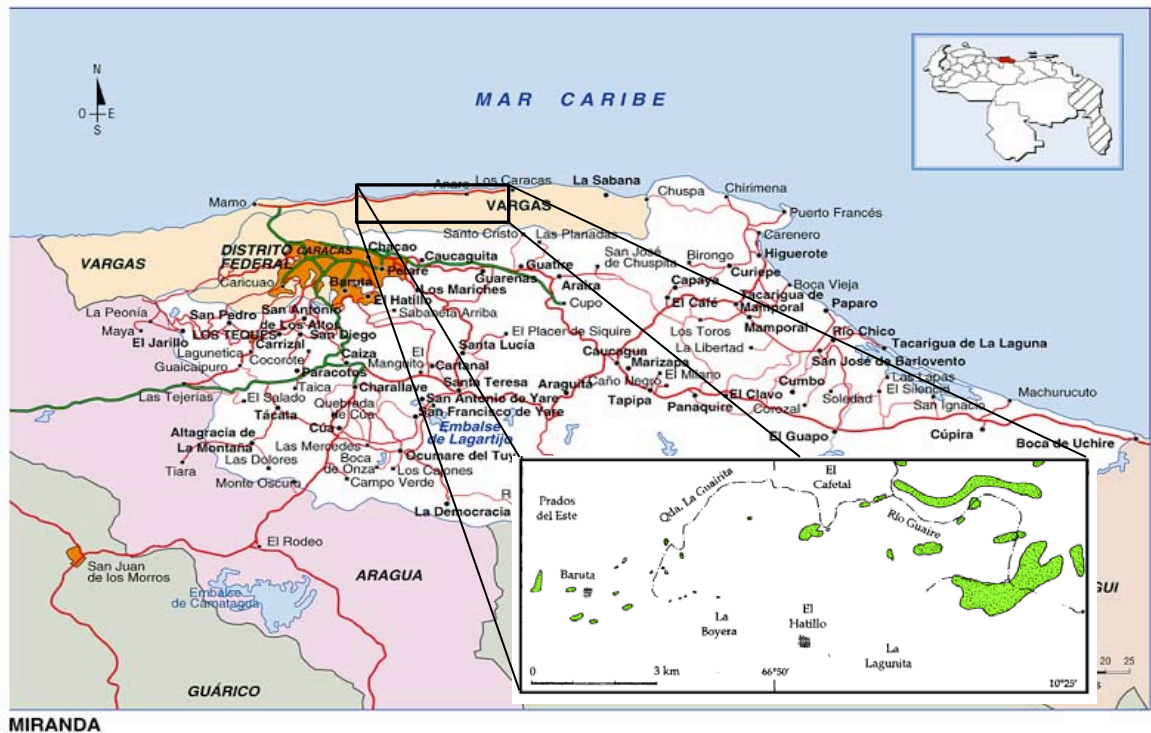


Fig 2. Mapa de diversos cuerpos conocidos de la Fase Zenda en el Edo. Miranda^{[9] [11]}

Hacia la zona de Fila de Mariches del Estado Miranda, se encuentra el Peñón de Guanasna, perteneciente a la Fase Zenda antes mencionada. En dicho peñón se han encontrado y topografiado una gran cantidad de cuevas y un total de 3 Km de galerías en 81 cavidades dentro de ésta formación (fig 3)^[10].

A

Ubicación de localidades hipógeas en el Peñón de Guanasna

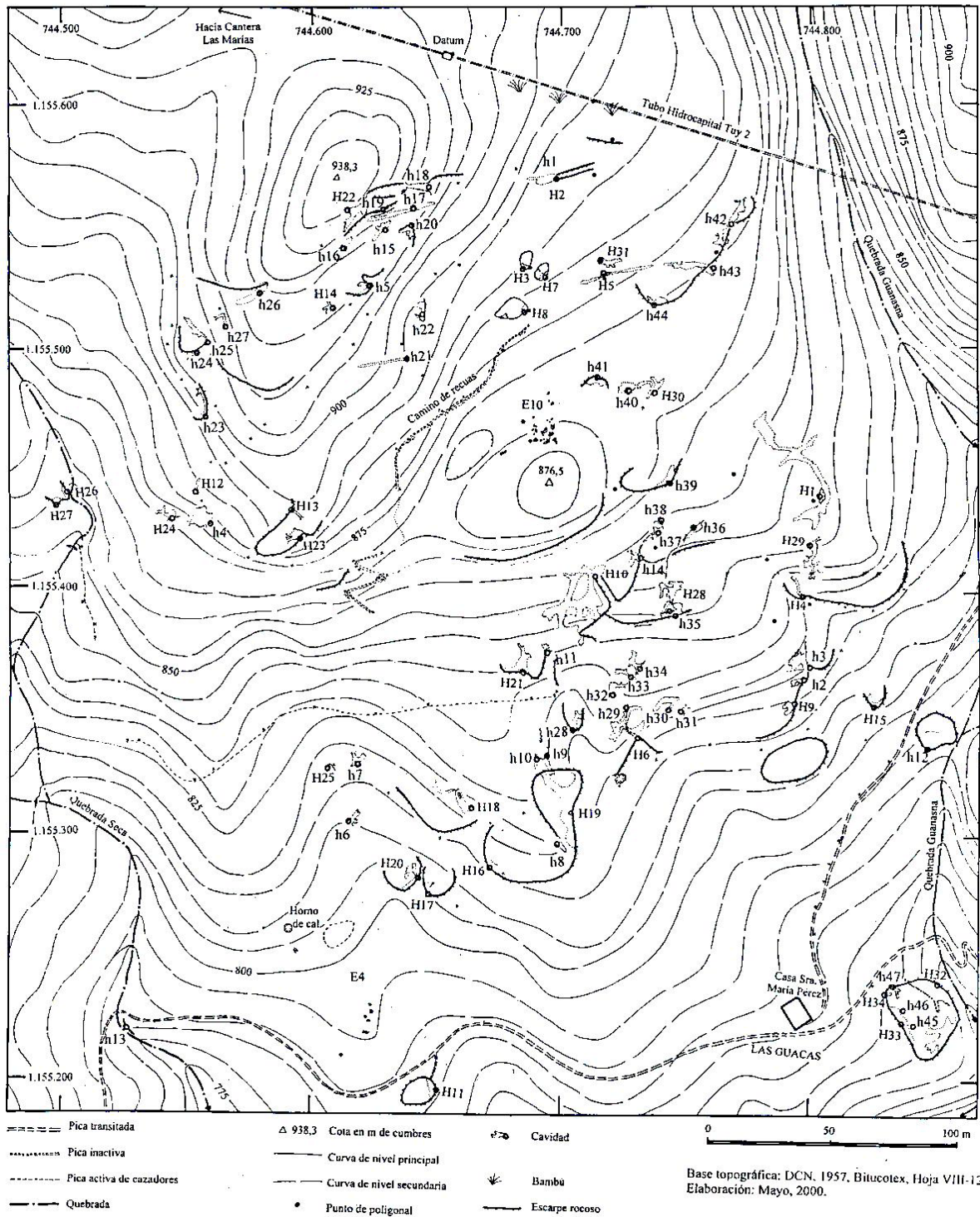


Fig 3. Mapa de la ubicación de las distintas galerías encontradas en el peñón de Guanasna^[10]

3.2 Ubicación de la Zona de Estudio.

Para acceder a la zona de estudio se debe tomar la carretera Petare-Santa Lucia. Aproximadamente a un kilómetro del sector del Barrio La Dolorita, se ingresa, mediante una troncal, a una zona agrícola que conduce hacia el río Guanasna.

Debido a lo espeso de la vegetación en algunos tramos, resulta difícil observar las entradas de algunas cuevas presentes en la zona. La cueva "La Brújula" se encuentra en un sistemas de cuevas que se generaron principalmente a lo largo de material derrumbado constituidos por bloques calcáreos. La cueva en sí se presenta con una antesala estrecha inicial, la cual da pie a una galería amplia principal de aproximadamente 70 metros de largo y una altura promedio en las zonas más altas de 10 m. En la parte media de la galería principal se presenta una galería alterna (con la entrada parcialmente obstruida) donde se presentan las mejores especies de espeleotemas (estalagmitas y estalactitas principalmente). La inclinación del piso es descendente desde su entrada hacia el interior de la misma. En ella se encuentran 2 galerías una hacia el Norte y la otra en dirección contraria (fig 4) ^[10].

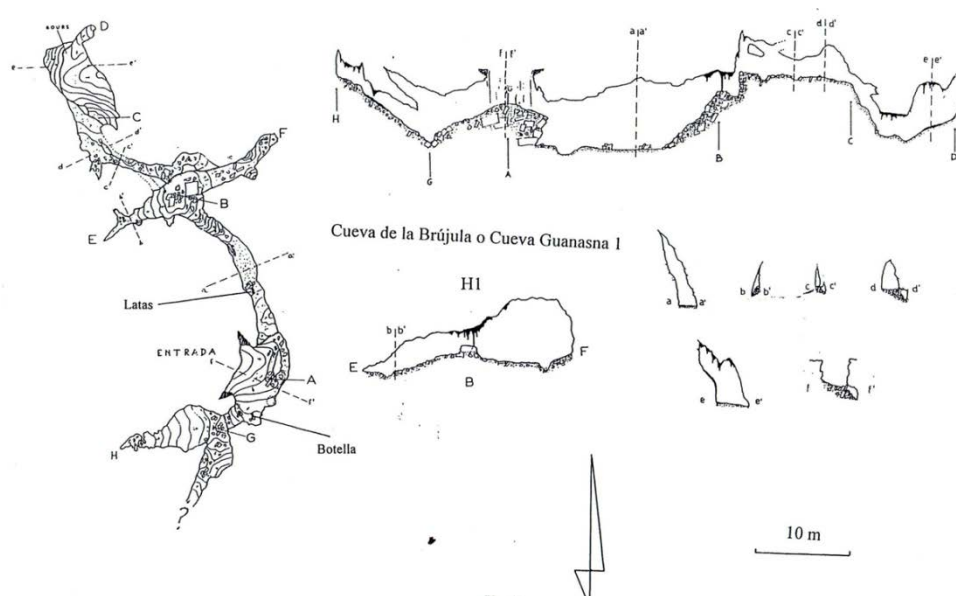


Fig 4. Mapa de la cueva "La Brújula" donde se realizó el trabajo ^[10]

Si bien los mármoles de la fase Zenda han sido descritos como dolomíticos, en ésta región en particular Urbani ha descrito la presencia de mármoles tanto calcíticos como dolomíticos.

Según el Catastro Espeleológico Nacional emitido por la Sociedad Venezolana de Espeleología en el año 2005 la localización general y coordenadas UTM de la cueva son las siguientes: ^[12]

Localización general: Guanasna está ubicada en el Peñón de Lira, Municipio Sucre del estado Miranda. La ruta de acceso es desde Petare hacia Fila de Mariches, a 3,5 Km al sur del Barrio La Dolorita.

Coordenadas del centro del Peñón de Guanasna. Geográficas: 66° 45' 50" Long. W, 10° 26' 39" Lat. N, según hoja 6847 Caracas, DCN, escala 1: 100.000, 1964. UTM: 1.155.460 N, 744.680 E, 868 m s.n.m, zona 19, según la hoja H-48, escala 1: 5.000, DCN, 1984



Fig 5. Mapa de la Ubicación de la zona de estudio, las zonas punteadas corresponden a cuerpos del Mármol de Zenda de edad del Jurásico Tardío, coordenadas UTM ^[13]

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para una mejor comprensión del problema planteado en el presente trabajo, a continuación realizaremos una revisión de los fundamentos teóricos relacionados al presente estudio. Comenzaremos con los fundamentos de la técnica analítica utilizada, para luego considerar los fundamentos relacionados a la paleoclimatología y el uso de las espeleotemas como indicadores para este tipo de estudios.

4.1 ACERCA DE LA TÉCNICA.

La técnica de LIBS fue desarrollada a partir de la técnica de muestreo de ablación láser, donde se “utiliza un láser de alta potencia para la liberación de pequeñas partículas de la superficie de un material para su posterior arrastre mediante un gas a un sistema de análisis” [14].

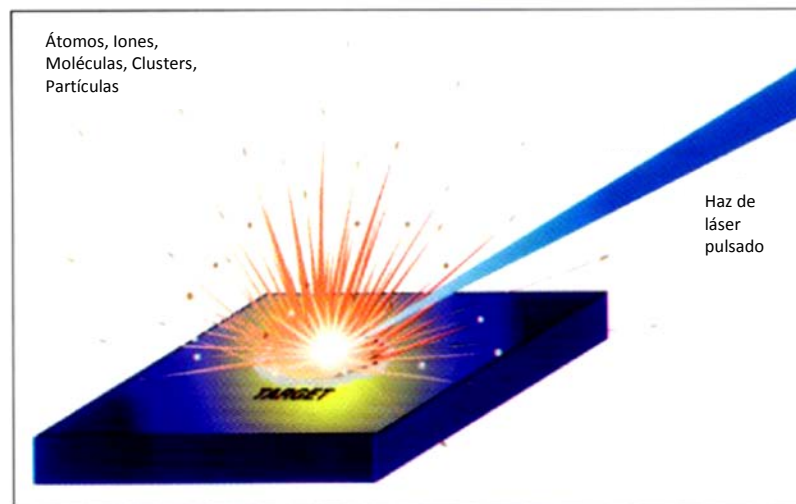


Fig 6. Dibujo conceptual de ablación láser [15]

A partir de este fenómeno, se comenzó a observar que con la pulsación rápida del láser, las fuertes interacciones que ocurren entre la materia física y el haz, se comenzaba a formar un plasma sobre el mismo material. Dada la alta densidad de energía que posee el láser, y su pequeña área de incidencia, cuando se logra pulsar el mismo a una velocidad lo suficientemente alta como para no permitir que el

material al que fue aplicada la ablación se disperse lo suficiente como para que el próximo haz de luz incida sobre un cúmulo de partículas, y en el proceso de intercambio energético entre el haz y las partículas, se produzca un calentamiento lo suficientemente alto como para generar un plasma y en él propiciar fenómenos de excitación electrónica para generar espectros de emisión o fluorescencia atómica^[1].

La expansión y decaimiento en el tiempo del plasma generado en este proceso está gobernado por fenómenos de: expansión, formación de ondas de choque, propagación, desaceleración de electrones libres en el plasma con “*emisión Bremsstrahlung inversa*”, colisiones en el gas con excitación y relajamiento de átomos e iones, recombinación química y recombinación de radiación^[16].

Es probable, que en el proceso de formación y mientras se mantiene la pluma de plasma, se consigan condiciones de equilibrio en éste, llamado Equilibrio Térmico Local (LTE según sus siglas en ingles). Mientras inicialmente el plasma se encuentra a una temperatura superior a los 30000 K (Temperatura suficientemente alta como para que ocurran procesos de autoionización, acompañado de un espectro de emisión “continuo”); para que se logren condiciones de LTE en la pluma de plasma deben ocurrir procesos de colisión en la misma rápidamente, en éstas condiciones los electrones presentan una distribución de Maxwell, todas las especies presentan la misma temperatura, la población de niveles de energía siguen una distribución de Boltzmann y la ecuación de Saha describe los cocientes de concentración entre las mismas especies a distintos grados de ionización. Y bajo éstas condiciones, las líneas de emisión son detectadas en su mayoría entre su estado atómico y la primera especie excitada. Debemos notar que las tasas de las colisiones electrónicas deben ser al menos un orden de magnitud superior a las tasas por radiación^{[16] [15]}.

4.1.1 Distribución de Maxwell

Para un gas en equilibrio térmico, a la temperatura T , sin interacciones, la distribución de velocidades de las moléculas de masa m , que tienen una velocidad comprendida entre v y dv se ajusta a una función del tipo ^[17].

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

ec. 1 ^[17]

Y ecuación sigue la siguiente distribución gráfica:

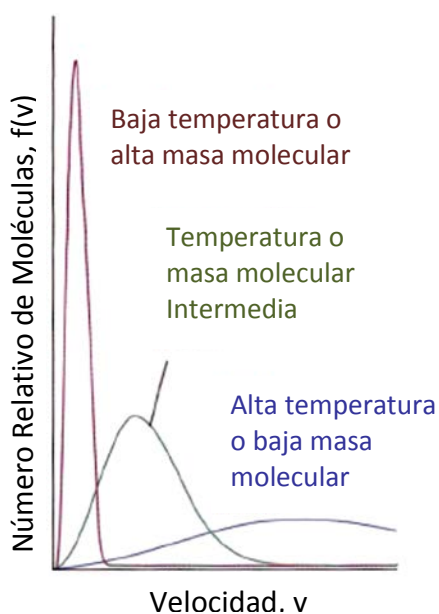


Fig 7. Distribución de velocidades moleculares con respecto a la temperatura y masas molares ^[18]

4.1.2 Distribución de Boltzmann

Si existiesen diversos niveles de energía disponibles para un cierto número de partículas en un sistema determinado, sólo el nivel de menor energía estará ocupado a una Temperatura de 0 K. Pero, al incrementar la temperatura los niveles de energía

superiores comenzarán a ser ocupados por partículas que alcancen por diversos mecanismos energías suficientes para acceder a ellos.

$$N_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}} \quad \text{ec. 2}^{[18]}.$$

Ec. 2. Ecuación de Distribución de Boltzmann.

Como resultado de esto, se observa el comportamiento que sigue en la figura 3:

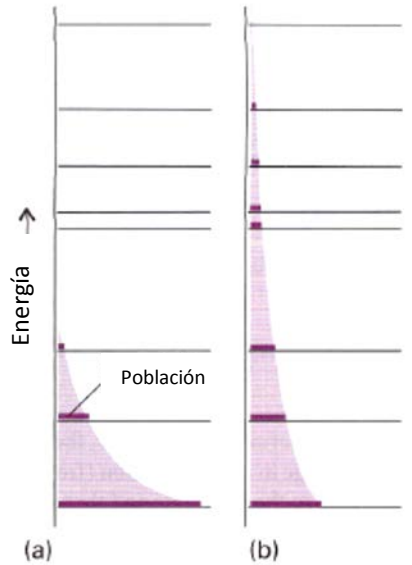


Fig 8. La distribución de Boltzmann predice que la población de un estado de energía decrece exponencialmente con la energía del estado. (a) A bajas temperaturas sólo los estados más bajos en energía están poblados significativamente. (b) a altas temperaturas^[18]

4.1.3 Ecuación de Saha

La ecuación de saha describe el número relativo de átomos en dos estados de ionización como función de la densidad electrónica n_e y la temperatura T , según:

$$\frac{n_{r+1} n_e}{n_r} = \frac{G_{r+1} g_e}{G_r} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{\chi_r}{kT}\right) \quad \text{ec. 3}^{[19]}$$

Donde n_r y n_{r+1} , son los numero de densidades electrónicas de los átomos en el estado de ionización r y el estado de ionización $r+1$ de un elemento dado. También n_e es la densidad de electrones. G_r y G_{r+1} son las funciones de partición de los dos estados. $g_e=2$ es el peso estadístico del electrón. m_e es la masa del electrón y χ_r es el potencia de ionización del estado r al estado $r+1$ ^[19].

La técnica de LIBS podría decirse que consta de 6 pasos fundamentales, según *Harmond, R* (2009) como sigue:

1. Absorción de la energía del Láser.
2. Calentamiento.
3. Volatilización.
4. Desarrollo del Plasma.
5. Emisión de luz.
6. Cráter residual.

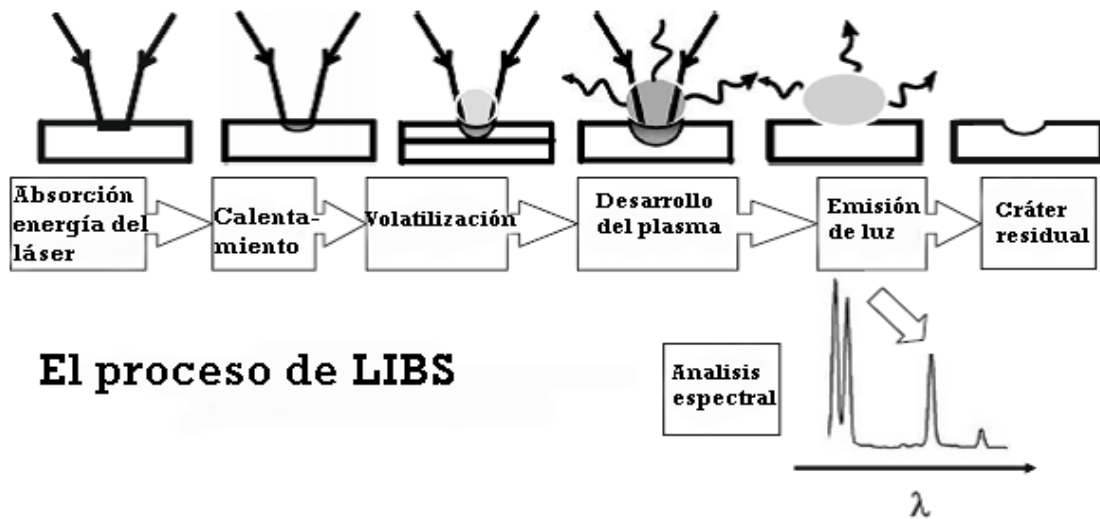


Fig 9. Diagrama esquemático de los seis pasos del proceso de LIBS ^[4]

Este proceso aunque parezca sencillo no ha podido ser descrito en su totalidad debido a que tanto las propiedades ópticas como térmicas del material varían con la

interacción continua del láser sobre la superficie. Las propiedades ópticas involucradas son la absorción de fotones, la reflexión y las propiedades térmicas: la capacidad calorífica y el coeficiente de dilatación térmica.

En sistemas con altas energías de irradiación cercanas o mayores a 106 W/cm² con pulsos láser del orden de nanosegundos o menores, enfocados sobre un punto de algún material, ocurre una explosión. Fenomenológicamente el proceso ocurre por el suministro “instantáneo” de energía que supera a la necesaria para la vaporización del material, por lo que ocurren procesos de absorción de un fotón, de múltiples fotones, así como otros posibles mecanismos que son desconocidos por lo rápido del fenómeno que se encuentra completamente fuera del equilibrio ^[1].

Por otro lado, la altura y el área de la línea de emisión reflejan la intensidad de la misma y esta se relaciona con la densidad numérica de las especies en el plasma, que a su vez está relacionado con la concentración del elemento específico en el material ablatedo ^[20].

La ecuación de Godlard y Loge (ec. 4), describe claramente la intensidad integrada de una línea de emisión para un especie sola presente en el plasma, que se encuentra en equilibrio termodinámico local. Esta nos señala que la intensidad de la línea de emisión depende de algunos parámetros espectroscópicos, como la temperatura electrónica del plasma T_e ^[20].

$$I_w^{ik} = N \frac{h\omega}{8\pi^2} \frac{g_i A_{ik} e^{-\left(\frac{E_i}{k_B T_e}\right)}}{Z(T_e)} \quad [20] \quad \text{ec. 4}$$

El término I_w^{ik} es la intensidad de la línea de emisión a una frecuencia ω que corresponde a una transición de un estado superior i a uno inferior k ; N es la densidad numérica de la especie en el punto de observación; h es la constante de Planck; g_i es el peso estadístico del estado i ; A_{ik} es la probabilidad de transición para una emisión espontánea del nivel i al nivel k ; E_i es la energía del estado cuántico i con respecto al nivel fundamental; k_B es la constante de Boltzmann^[20].

Esta aproximación nos permite obtener información cuantitativa de la muestra a partir del espectro de emisión obtenido por el LIBS y la temperatura electrónica del plasma.

La información cuantitativa obtenida depende de las características de la muestra, es por ello, que debemos emplear sistemas de calibración, que conlleva al uso de muestras de referencia con las cuales se puedan realizar curvas de calibración para el analito de interés en los rangos de concentración adecuados^[20].

4.2 Particularidades de la técnica (Algunas ventajas y desventajas).

4.2.1 Ventajas^[20].

- ✓ La no preparación de la muestra o en el peor de los casos muy poca en comparación de los métodos estándares. Esto garantiza que no haya pérdida del analito y que la muestra se contamine.
- ✓ El método analítico es independiente del estado físico de la materia.
- ✓ Esta técnica permite el análisis in situ de la muestra, al incorporar fibras ópticas que recoge y transporta la radiación de excitación emitida por la muestra, tanto en ambientes hostiles como en atmosferas controladas.
- ✓ El uso de láser de alta potencia permite analizar las muestras en tiempo real, ya que cada pulso del mismo ofrece información de la muestra.

- ✓ La técnica de LIBS se puede decir que es no destructiva de la muestra, ya que apenas son microgramos de muestra los que son ableados.
- ✓ Permite evitar los problemas de traslado de material ableadado a otra fuente de excitación, ya que la señal adquirida se obtiene en el mismo lugar y al instante en el cual se realiza la ablación.
- ✓ Permite realizar mapas espectroscópicos de la muestra con solo re-direccionar el láser o cambiar la muestra de posición.

4.2.2 Desventajas ^[20].

A pesar de estas evidentes ventajas de la técnica de LIBS al principio no contó con la aprobación de los investigadores, debido a que esta ofrecía muy pobres resultados en precisión, exactitud, reproducibilidad y límites de detección, en comparación con las demás técnicas de análisis. La técnica de LIBS, presenta grandes inconvenientes para el análisis de elementos específicos ya que la intensidad de emisión depende mucho de los efectos de matriz y el fraccionamiento y el particulado que se genera en el plasma y sobre la muestra deteriora las condiciones del análisis.

- ✓ Un gran inconveniente de la técnica radica en que en condiciones atmosféricas estándares (1 atmósfera de presión), el plasma se encuentra muy confinado, por lo que su temperatura interna puede alcanzar las decenas de kelvin, haciendo que el plasma se comporte como un radiador de cuerpo negro, emitiendo un amplio rango de longitudes de onda en un continuo ocasionando serias interferencias por emisión de fondo.
- ✓ Una alternativa que mejora los problemas de auto absorción y efectos de matriz, es el empleo de láseres de pulsos ultracortos (pico o femtosegundos). Se ha encontrado que el empleo de láser de femtosegundos disminuye notablemente los problemas de matriz y de auto absorción, lo que se evidenciaba en mejores curvas de calibración y en espectros más limpios de ruido.

- ✓ El empleo de pulsos ultra cortos mejora considerablemente la respuesta de la señal, puesto que promueve sobre la muestra un efecto netamente ablativo. Pero, la complejidad de funcionamiento del láser de femto o pico segundos aunada con el alto costo de mantenimiento de estos sistemas no ha permitido su expansión e implementación habitual como sistemas de análisis.
- ✓ Otras variantes que se han estudiado para mejorar las figuras de mérito de la técnica de LIBS, son la longitud de onda del haz de excitación. Numerosos investigadores han encontrado que a medida que la misma es menor (Un haz más energético), la eficiencia de la remoción de material es mayor, además de la disminución de los efectos térmicos sobre la muestra lo cual permite tener una mejor reproducibilidad en el estudio, pero con un impacto general menor que la duración del pulso.
- ✓ Adicionalmente se han estudiado las condiciones atmosféricas inmediatas a la muestra (presión y composición) encontrándose que el incremento en la presión ambiente resulta en los siguientes efectos:
 - Incremento en la fluorescencia y emisión de todas las especies debido a colisiones en el frente de expansión y las subsecuentes intercolisiones en la pluma.
 - Aguzamiento de las fronteras de la pluma(Disminución del grosor de la pluma y mayor definición de los bordes), lo que indica la formación de un frente de choque.
 - Disminución de la velocidad de propagación de la pluma relativa a la propagación en vacío, resultando en el confinamiento espacial de la pluma.

4.3 Emisión atómica.

Durante la volatilización de una muestra, en el proceso de absorción de energía térmica, los átomos y moléculas que están involucrados ganan la suficiente energía

como para que los electrones de las capas más superficiales sean promovidos a niveles de energía superiores, los cuales en el proceso de relajación emiten fotones con una longitud de onda definida, dependiendo del nivel al cual haya sido promovido según:

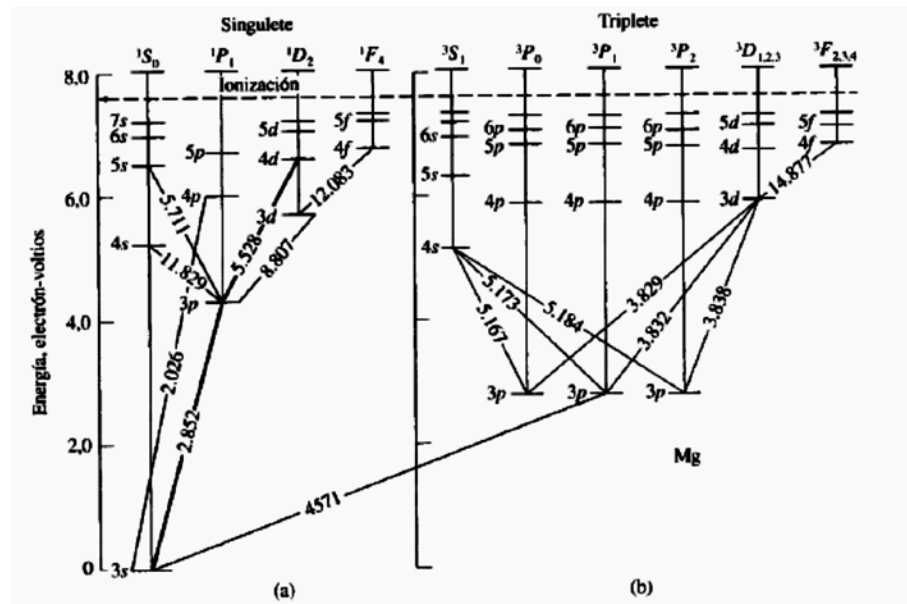


Fig 10. Diagrama de niveles de energía para el magnesio atómico. Las intensidades relativas de las líneas espectrales se puede observar según el grueso de las líneas ^[21]

La interpretación del espectro de emisión, es muy parecida al del espectro de absorción. Las intensidades observadas en un espectro de emisión típico es una función dependiente de las condiciones en las que se produce la excitación, lo que determina el número de estados excitados obtenidos, por lo cual, determina también el numero de transiciones observadas en el espectro como líneas de emisión de mayor o menor intensidad. Evidentemente, las líneas de emisión observadas en el espectro dependen también de la eficiencia de nuestro sistema de detección, por lo que el hecho de que no sea observada una línea no quiere decir que esta transición no se produzca ^[22].

4.3.1 Tasa de emisión atómica.

Einstein derivó la relación entre la tasa de emisión espontánea y la intensidad de la absorción (o emisión estimulada) en 1917, utilizando un argumento termodinámico. Ambas (Intensidad de absorción y tasa de emisión) dependen de la integral de momento de transición (ec. 5) que nos da una manera de relacionarlas. El símbolo A es también usado para la constante de la tasa de emisión y es llamado a veces coeficiente de Einstein. Para la emisión en fase gas de un estado i a un estado j de menor energía tenemos:

$$A_{i \rightarrow j} = \frac{16\pi^3}{3h\epsilon_0} \tilde{\nu}_{i \rightarrow j}^3 |\mu_{ij}|^2 = (7.235 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}) \frac{\tilde{\nu}_{i \rightarrow j}^3}{e^2} |\mu_{ij}|^2. \quad \text{ec. 5}^{[22]}$$

$$\mu_{ij} = \int \Psi_i^* \mu \Psi_j d\tau \quad \text{ec 6}^{[22]}$$

Lo que nos explica las diferencias existentes en las intensidades relativas para las distintas líneas de emisión de cada elemento (debido a que cada una representa una transición distinta) y las líneas de elementos distintos (por la variación de los pesos atómicos y los estados energéticos donde es posible que haya una transición electrónica).

4.4 PALEOCLIMATOLOGÍA.

El estudio del clima en tiempos pasados es un área de sumo interés para la comprensión de los ciclos climáticos de nuestro planeta, y es una herramienta que nos ayuda a comprender los procesos y cambios por los que atraviesa el mismo en éstos momentos y los cambios que están por venir.

Luego de muchos años de investigación en el área de la geoquímica y geología, se ha encontrado que los cambios en procesos climáticos (cambios abruptos de temperatura, períodos de sequía y altas precipitaciones) se ven reflejados en la morfología y la composición química de los materiales existentes en ese momento. En ese orden de ideas, se han realizado estudios para la comprensión de climas pasados utilizando los diversos marcadores, como por ejemplo, se ha analizado el contenido de CO₂ de las capas de hielo más antiguas del planeta, sabiendo que la relación entre este compuesto y la temperatura global es directamente proporcional ^[23]

En algunos trabajos realizados sobre estalagmitas se relaciona los altos contenidos de iones metálicos solubles que puedan provenir de algunos silicatos como Mg o Sr a períodos de sequía, mientras que bajos contenidos de los mismos a climas monzónicos o con altas precipitaciones, en general, estas variaciones se ven afectadas por los períodos de residencia de la disolución en la zona de la cueva (afectado por la cantidad de precipitaciones en la zona), la velocidad de desgasificación afecta el proceso de disolución-precipitación (disolución incongruente), en algunos estudios se relaciona la variación de la concentración de Sr en las capas de las espeleotemas con la velocidad de crecimiento de ésta ^[24] mientras que las variaciones de Mg están gobernadas por cambios de temperatura en el ambiente de crecimiento de la espeleotema. Adicionalmente, para ambos elementos el proceso de disolución previa de la calcita afecta los mecanismos de deposición de ambos iones en la calcita ^{[25] [26]}.

De igual manera, otros estudios se han enfocado en establecer el comportamiento de relaciones interelementales de algunos metales frente al calcio en materiales calcáreos (corales, espeleotemas y otros). En un estudio realizado sobre una espeleotema tomada de una cueva en China se efectuaron análisis para la determinación de las relaciones Mg/Ca, Ba/Ca, Sr/Ca y U/Ca, además de análisis isotópicos de ¹³C y ¹⁸O en cada una de las capas de la espeleotema, encontrando una

relación proporcional entre el contenido de ^{13}C y las relaciones Mg/Ca, Ba/Ca, y Sr/Ca, siendo éstas más altas en períodos de sequía y altas temperaturas, debido a una disminución del goteo que da como resultado la formación de la estalagmita y a procesos de desgasificación de los carbonatos, mientras que los mismos se reducen en períodos que se presumen más fríos y por supuesto de mayor volumen de precipitaciones; Caso contrario a lo que ocurre con la relación entre el U/Ca y el isótopo ^{18}O . Aunque hay menor conocimiento acerca de la razón por la cual la relación entre el U y el Ca sigue éste patrón, se sospecha que pueda ser debido a la afinidad entre el ión uranilo y los iones fosfato, los cuales se encuentran en mayor proporción en períodos de altas precipitaciones. Así que en ese trabajo se propone el posible uso de las relaciones U/Ca y P/Ca como otros indicadores para una reconstrucción paleoclimática. En general, las relaciones U/Ca y P/Ca responden de manera opuesta a cambios climáticos que las relaciones Mg/Ca y Sr/Ca, quizás porque dichas relaciones están gobernadas por factores distintos a los coeficientes de partición, cómo las interacciones con el mineral y la presencia de materia orgánica^[27].

En estudios y revisiones realizadas en la zona del caribe se han encontrado indicios que implican una estrecha relación entre los cambios en los ciclos hidrológico y de temperatura con sucesos cíclicos de gran magnitud como El Niño, así como un desplazamiento de la Zona de Convergencia Intertropical hacia el Sur geográfico, lo que explicaría el aumento (durante las últimas décadas) de perturbaciones tropicales (tornados o huracanes) cerca de las costas venezolanas^{[28] [24]}.

En el año 2001, Haug y colaboradores realizaron un estudio de sedimentos de las costas de Cariaco, Venezuela tomando el lugar como un excelente medidor para la región. En éste estudio utilizaron Ti y Fe como indicadores paleoclimáticos, donde obtuvieron un incremento en el registro de temperaturas para la época del Holoceno, y un posterior descenso casi continuo desde entonces, con altas anormales en un

período cercano entre los 3mil y 4mil años relacionados a el fenómeno El Niño, a partir del cual se observa una mayor variabilidad en el record obtenido (Fig 11).^[29]

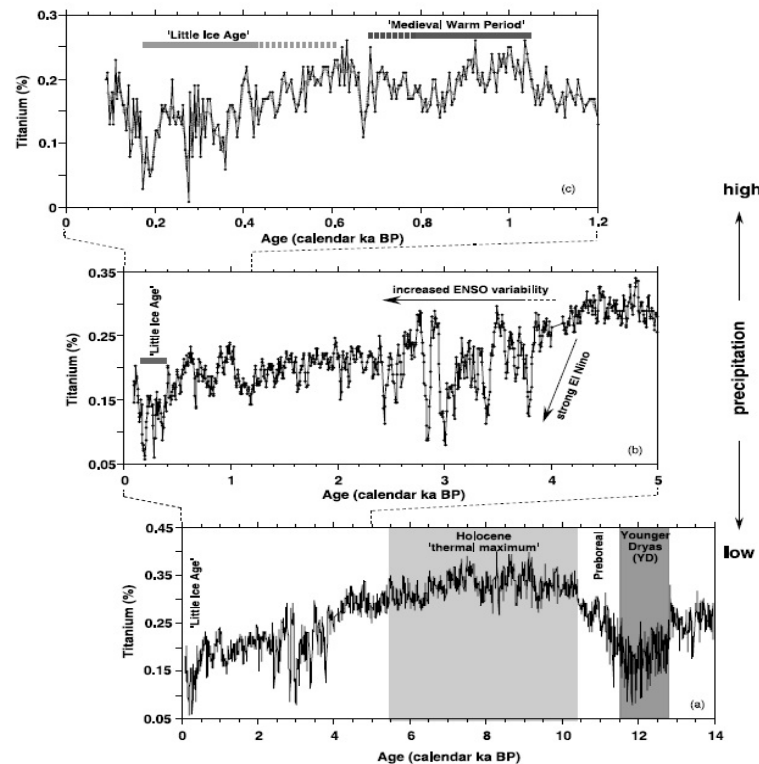


Fig 11. Resultados obtenidos para el estudio de sedimentos holocenos provenientes de la Cuenca de Cariaco, Venezuela^[29]

4.4.1 ESPELEOTEMAS.

Las espeleotemas son formaciones sedimentarias principalmente calcíicas (aunque también de aragonita, diversos sulfuros y silicatos) generadas por la “filtración” de aguas superficiales o subterráneas a formaciones cavernosas, y la orientación de las mismas es predecible, debido a que principalmente se forman perpendicularmente a la superficie donde se encuentran soportadas. De éstas formaciones sedimentarias las más conocidas son las estalactitas y estalagmitas; las primeras generadas por filtración desde el techo y arrastre de iones disueltos en el agua, y las segundas por goteo de las

primeras. Debido a su proceso de formación, su estructura es en capas, y gracias a ésta particularidad y como se comentó en el apartado anterior cada una de éstas capas posee particularidades que pueden diferenciarla de la siguiente o la anterior por lo que han sido consideradas muy valiosas por la información que puedan proveer con respecto a los cambios climáticos ocurridos durante el proceso de depositación de las distintas capas ^[30].

Cuando caen precipitaciones sobre suelos cubiertos por vegetación, se genera la absorción de grandes cantidades de CO₂, el cual comienza a estar presente en mayor concentración en los suelos que en la atmosfera. Cuando el agua comienza a correr, el suelo, disuelve la caliza en el mismo y en las pequeñas fisuras de la roca que pueda encontrarse en el lugar. Eventualmente, la solución calcárea ingresa a las cuevas y es allí donde por procesos de desgasificación del CO₂ la solución sobresaturada de carbonato de calcio comienza a precipitar, dando lugar a los procesos de formación de las espeleotemas de los diversos tipos que se encuentran. De ésta manera, la forma de las espeleotemas dependerá de la cantidad de agua que les suministre el entorno, por lo que sus procesos de formación están gobernados por el régimen hidrológico el cual a su vez se encuentra condicionado por factores climáticos, por lo que la información paleoclimática está inscrita en éstas ^[30].

4.4.1.1 Formación de Espeleotemas.

Las Espeleotemas se forman principalmente por procesos de disolución-precipitación. Un Karst es un ambiente donde la erosión por disolución prevalece sobre la erosión mecánica, y debe su nombre a la región donde fue observado el fenómeno por primera vez. En éstos procesos, luego del proceso de disolución se produce un proceso de desgasificación de las aguas que propicia la precipitación de los carbonatos (silicatos o sulfuros, según sea el caso) que origina la formación de las espeleotemas.

Entonces podemos decir que toda roca que sea soluble es karstificable. Las más comunes son las Calizas (rocas sedimentarias de origen químico, cuyo constituyente mineralógico principal es la calcita) y dolomía (rocas sedimentarias de origen químico cuyo constituyente mineralógico principal es la dolomita), debido a su abundancia y a su alta solubilidad en presencia de dióxido de carbono (CO_2), cuanto mayor sea la concentración de CO_2 en el agua mayor será la capacidad de disolver sustratos calcáreos. La cantidad de CO_2 en el agua depende de su concentración en la atmósfera y de la temperatura ambiente. Por ejemplo la presencia de materia orgánica en el suelo aumenta notablemente la concentración de este gas. Asimismo hay una relación inversa entre la temperatura ambiente y las cantidades de CO_2 que puede contener el agua (Fig 12).

Otras rocas “karstificables” son las compuestas por minerales salinos de las cuáles el yeso es el más común.

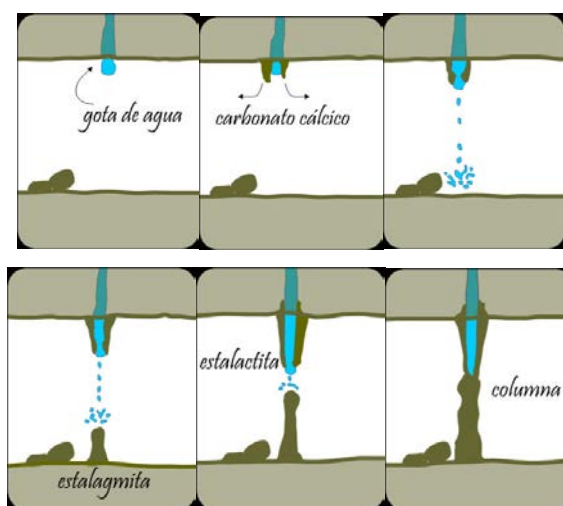


Fig 12. Esquema del proceso de formación de Espeleotemas ^[31]

4.4.2 Estalactitas.

Son formadas por el agua procedente de una fisura, la cual desemboca en un conducto aéreo. Alrededor de la gota precipita el carbonato de calcio (en el caso de espeleotemas calcáreas), produciéndose poco a poco el crecimiento de una concreción cilíndrica hueca de poco espesor, por cuyo interior continúa circulando el agua. Este tipo de crecimiento se denomina primario, mientras que el crecimiento secundario se produce por las capas laterales, lo que aumenta el grosor de la estalactita ^[31].

En este estado se denomina frecuentemente "Macarrón". Puede alcanzar longitudes de 6 mts, con un diámetro varía entre 2 y 9 cm. y un grosor de la pared entre 0,1 y 0,5 mm, por lo tanto son muy frágiles ^[31].

Las estalactitas de mayor grosor (las más comunes), presentes en la mayoría de las cavidades, se forman cuando además del flujo a través del canal central, el agua circula por las paredes exteriores. Si el crecimiento es rápido las formas son alargadas, si es lento son más gruesas (*Fig. 13*) ^[31].



Fig 13. Estalactitas

Las estalactitas como muchas de las espeleotemas pueden presentar toda la gama de coloraciones posibles dependiendo de los minerales disueltos, bacterias, así como inclusiones de material detrítico u orgánico^{[27] [32] [30]}.

4.4.3 Estalagmitas.

Las gotas de agua al caer al suelo originan las estalagmitas. Generalmente son más anchas que las estalactitas, y con el extremo menos puntiagudo. Presentan una enorme variedad de formas, resultado de diversos factores como el ritmo del goteo y su altura de caída, evaporación, etc. Por ejemplo mientras mayor sea la altura de goteo menos altura tendrá la estalagmita y su parte superior irá variando de convexo a cóncavo (Fig14). Si la estalactita y la estalagmita crecen hasta unirse se convierten en una columna^{[31] [30]}.



Fig 14. Estalagmitas.

Los ritmos de crecimiento de estas formaciones son variables y muy irregulares, pudiendo sufrir largas interrupciones. En algunos casos se han medido velocidades, obteniéndose valores de hasta 1 cm en 2 años. Fairchild y colaboradores (2000), encontraron que en climas subtropicales el índice de crecimiento de las estalagmitas es de 300 a 500 $\mu\text{m/año}$, y en climas templados 10 a 100 $\mu\text{m/año}$ ^[26], de igual manera Cruz y colaboradores (2007) reportaron velocidades de crecimiento entre 2mm/Kyr en períodos de sequía y 14 mm/Kyr en épocas de lluvia para estalagmitas en Brasil ^[24]. Además de estalagmitas, los goteos producen una variedad de concreciones cuando caen sobre sedimentos detríticos. Así la formación de un orificio por erosión y la precipitación de calcita en las paredes del mismo, da lugar a antiestalagmitas o conulitos ^[31].

En la imagen inferior (Fig. 15), apreciamos cómo es el proceso de formación de las antiestalagmitas, la calcita se va precipitando dentro del sedimento y cuando éste se erosiona quedan al descubierto las concreciones.



Fig 15. Antiestalagmitas ^[31].

5 ANTECEDENTES

A continuación, realizaremos una pequeña revisión de algunos trabajos realizados sobre la zona de estudio, así como estudios relacionados al uso de la técnica de LIBS sobre sustratos geológicos y algunos estudios donde se ha utilizado estalagmitas para realizar una reconstrucción paleoclimática en diversas partes del mundo.

- I. **Urbani, F (2002).** En este trabajo se estudiaron las formaciones de decenas de cavidades de la formación de Guanasna, las cuales presentan evidencias de rotación de bloques, desplazamientos y rupturas de espeleotemas, o crecimientos de espeleotemas con distintos ángulos entre sí, muy probablemente por eventos sísmicos en la zona con crecimiento posterior de espeleotemas en el lugar ^[13].
- II. **González (2002).** Es el único estudio realizado con espeleotemas del país con fines paleoclimáticos que se encontró en la bibliografía. Sugiere la existencia de un cambio brusco en las condiciones climáticas en la región norte del país hace unos 10500 u 11000 años para las muestras colectadas en la zona de cariacó, estado Sucre ^[33].
- III. **Johnson et al. (2006):** En este trabajo, se analizaron elementos traza en una espeleoterma obtenida en China y algunos isótopos estables, para una reconstrucción paleoclimática del clima monzónico de la zona, utilizando LA-ICP-MS. Donde se reporta, que los contenidos de $\delta^{13}\text{C}$ son directamente proporcionales a las relaciones Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca en una escala de tiempo relativa, y altos valores de éstos están relacionados con procesos de desgasificación de los carbonatos que componen las espeleotermas y a temporadas de altas temperaturas, mientras que las altas concentraciones de

$\delta^{18}\text{O}$ y la relación U/Ca están relacionadas a temporadas de bajas temperaturas y altas precipitaciones ^[27].

- IV. **Fairchild (2006).** En este trabajo, se realiza una revisión de las condiciones de crecimiento de las espeleotemas y su relación con los estudios paleoclimáticos gracias a los indicadores que pueden medirse a lo largo de su recorrido. También realiza estimaciones teóricas y comparación con muestras obtenidas, donde siguiendo los patrones de crecimiento de las estalagmitas y las condiciones propias de las cuevas donde las mismas crecen, en teoría una temperatura de 6°C los máximos índices de crecimiento oscilan entre 70 y 100 $\mu\text{m/año}$ mientras que a 13°C pueden alcanzar índices de crecimiento de hasta 800 $\mu\text{m/año}$, pero en la práctica, en climas templados (mas no fríos) los índices de crecimiento de las estalagmitas oscilan entre 10 y 100 $\mu\text{m/año}$ y en climas sub-tropicales oscilan entre 300 y 500 $\mu\text{m/año}$ ^[34].
- V. **Harmon et al. (2009).** En este trabajo, se analizaron 325 espectros de 63 muestras de metales y minerales con la finalidad de obtener una “huella digital” los mismos, sin excepción se logró identificar los distintos metales contenidos en las muestras, y se clasificó correctamente con una tasa mayor a 95% los carbonatos y con una tasa superior al 87% los feldespatos y piroxenos. Aunque fue más difícil la clasificación de los minerales de berilio. Se realizaron además dos estudios con mezclas de minerales y se logró identificar la mezcla con una tasa mayor al 90%, además propone la aplicación de métodos estadísticos para mejorar los resultados y condiciones para el análisis de geomateriales ^[4].
- VI. **Baker, A (2010).** En este estudio, se realizaron análisis a dos estalagmitas en lugares distintos de etiopia, para ver la relación entre el contenido de $\delta^{18}\text{O}$ y las precipitaciones de la región, encontrando que las altas concentraciones de éste corresponden a períodos de altas precipitaciones en la región ^[35].

- VII. **Ma, Q. (2010).** En éste estudio se hizo énfasis en la utilidad de las espeleotermas como indicadores paleoclimáticos. Y se tomó como objeto de estudio las mismas para analizar si la técnica de LIBS puede ser utilizada para el análisis de elementos traza en las mismas. Tomando las distintas capas de un corte transversal (como se muestra en la figura 16) y observando si existe variación en las concentraciones de los metales en las distintas capas, encontrándose que la técnica es apropiada para éste tipo de análisis, y se propone como técnica para realizar estudios paleoclimáticos ^[32].

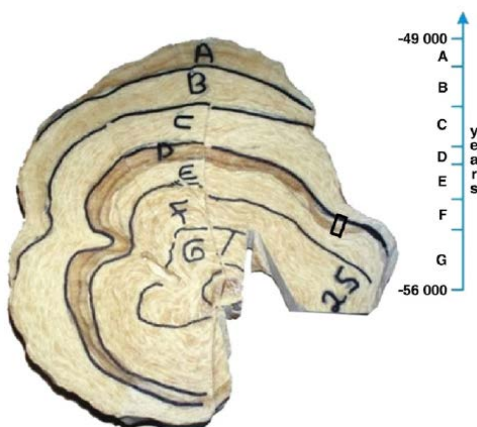


Fig 16. Diagramación del corte de una espeleoterma para su análisis por LIBS ^[32].

- VIII. **Baldini, J. (2010).** En este trabajo se prueba que las estalagmitas son muy buenos registros paleoclimáticos. Aunque el objetivo inicial del trabajo (el cual fue derivar paleotemperaturas absolutas a través del uso de las estalagmitas como paleotermómetros) no fue cumplido, se demostró que las variaciones entre elementos traza y el calcio son excelentes indicadores temporales de precipitaciones, temperaturas bioproductividad y la fuerza de eventos que involucren precipitaciones isotópicamente anómalas como huracanes y monsoones ^[36].

- IX. **Dyar et al (2011).** En éste trabajo se ha evidenciado el uso de la técnica de LIBS como apropiada para estudios geológicos, y se realizan los ajustes necesarios para la medición de sulfuros en sustratos geológicos planteándose como meta el diseño de una metodología adecuada para el acoplamiento a la ChemCam que será enviada a Marte para el análisis de su superficie ^[37].

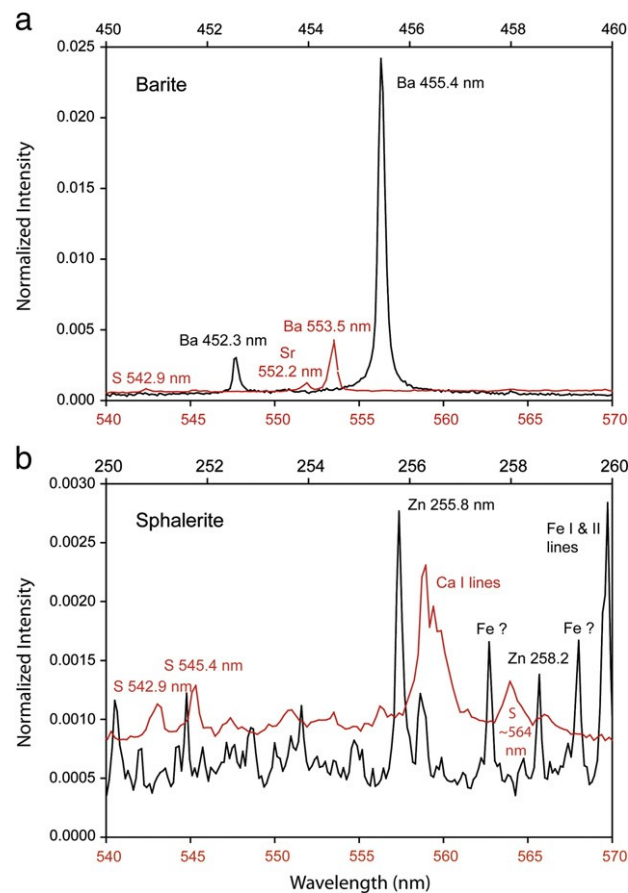


Fig 17. Análisis de S en Barita y Esfalerita ^[37].

- X. **Hark et al (2012).** En éste estudio se utilizó la técnica de LIBS para realizar análisis a 57 minerales de Columbita-Tantalita (Coltan), el cual está considerado un recurso no renovable de interés estratégico ya que es una fuente importante de Tantalio y Niobio, provenientes de diversas zonas (Norteamérica, Suramérica,

Africa y Asia) con la finalidad de determinar si es posible determinar de acuerdo a sus impurezas su origen geográfico, obteniéndose un éxito superior al 90% en dicho estudio [5].

- XI. Kilian et al (2012).** En este trabajo, se realiza una importante revisión de los estudios realizados en la Patagonia argentina relacionados a paleoclimas, analizando relaciones de las fluctuaciones climáticas a los eventos El Niño y La Niña, y los resultados obtenidos para estudios realizados en Polen (10-20 Kyr), Hielo (20-60 Kyr), y paleotemperaturas en anillos de árboles y estalagmitas (Fig 18). [28]

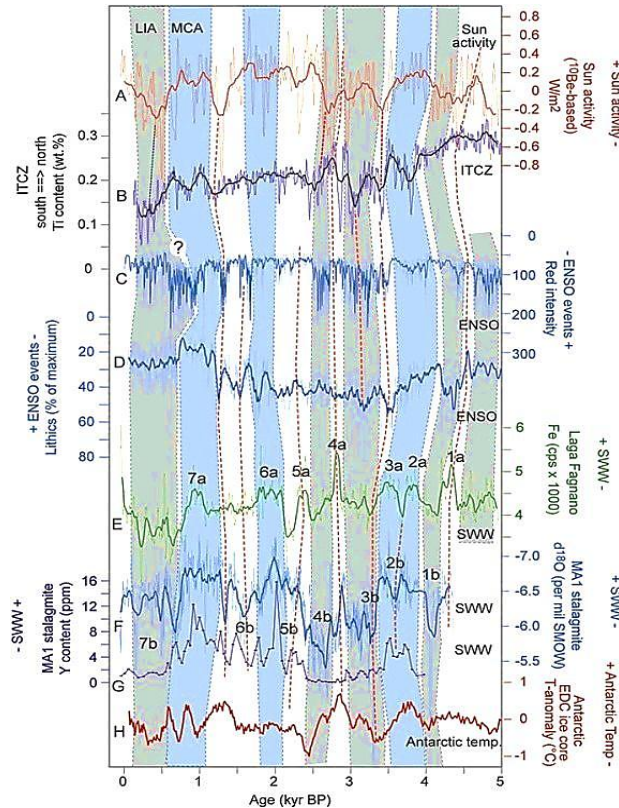


Fig 18. Algunos resultados comparados para los estudios realizados en la Patagonia Argentina [28]

6 RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS

6.1 Recolección y Descripción de las Muestras.

En la incursión a la cueva La Brújula, ubicada en Filas de Mariche. Edo. Miranda, se colectaron dos (02) Estalagmitas las cuales fueron identificadas según la nomenclatura FMCG-1 y FMCG-2 (fig 19).

La muestra FMCG-1 mide 9.4 cm de alto, su base presenta una forma ovalada presentando un diámetro de 8.6 cm en el eje mayor y un diámetro menor de 6 cm en su eje más angosto (como se puede observar en las figuras 20a y 20b), si se observa desde la base, se pueden distinguir la presencia de bandas concéntricas con relativa simetría en la misma (figura 21)

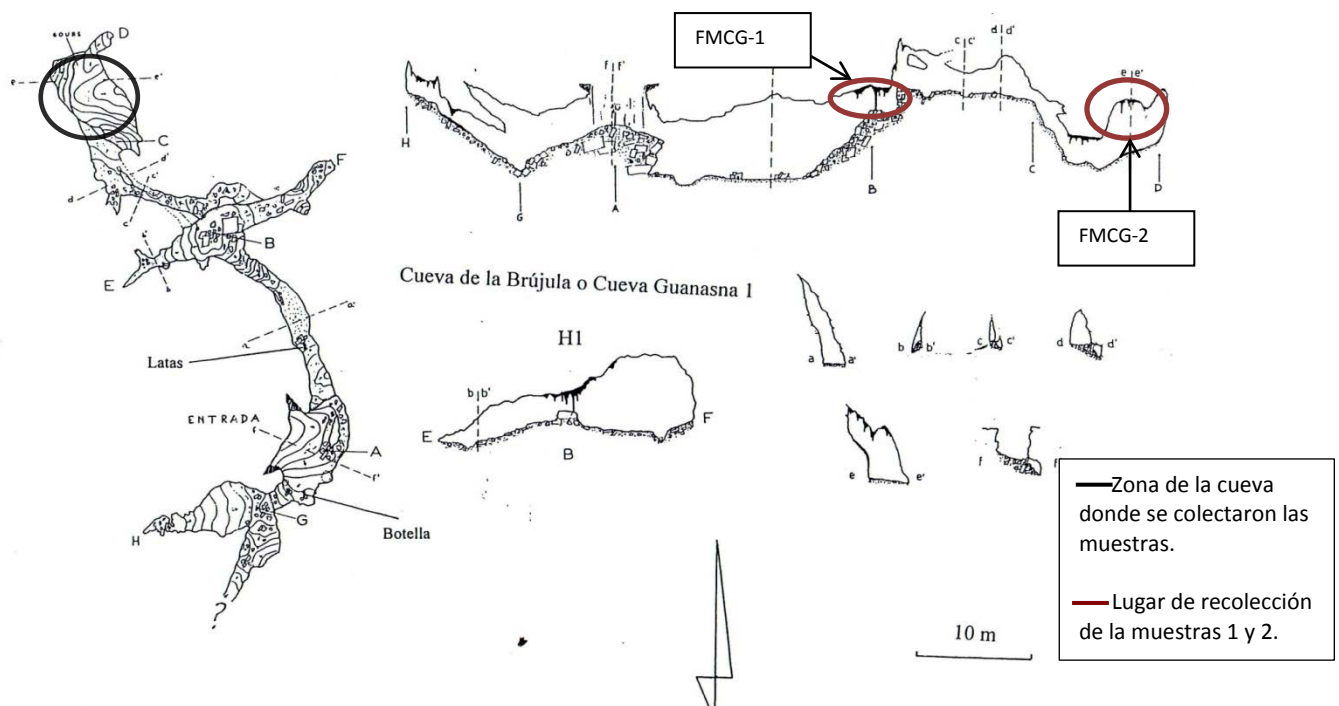


Fig 19. Lugares de la cueva "La Brújula" donde se colectaron las muestras.



Fig 20. Medidas de la muestra FMCG-1.



Fig 21. Imagen de la muestra FMCG-1 vista desde la base, donde se puede observar la presencia de anillos en la zona de la izquierda de la imagen.

El proceso de extracción de estalagmitas se llevó a cabo con la ayuda de una mandarina y un cincel de mano, realizando golpes certeros para garantizar obtener la

totalidad de la muestra. El fragmento inferior de la muestra FMCG-2 tiene una longitud de 16 cm. Al igual que la muestra FMCG-1 presenta dos ejes en su base, uno más alargado de 8.7 cm y uno menor de 7 cm de longitud (Figuras 22a y 22b). En la base se puede observar la presencia de un fragmento de material rocoso calcáreo perteneciente a la roca encajante que conforma la base donde se depositó la estalagmita como resultado del proceso de recolección, asimismo, en esa zona se puede observar algunas bandas como producto del proceso de depositación del carbonato en su proceso de formación.

En la parte superior de la muestra, podemos observar claramente La zona de endurecimiento por disolución precipitación, la cual se postula como un hiato (fig 23a)



Fig 22. Medidas del fragmento inferior de la muestra FMCG-2



Fig 23. En la fig 23a podemos observa el posible hiato de la muestra FMCG-2 y en la 23b los restos de mármol en la base de la misma.

El fragmento superior de la muestra FMCG-2 tiene una longitud de 25 cm, con forma transversal ovalada a lo largo de su recorrido, presentando un diámetro mayor de 5,5 cm y uno menor de 3,9 cm (figuras 24a y 24b). Si observamos la parte inferior, podemos notar con claridad un extremo convexo como consecuencia endurecimiento por disolución precipitación (que se comentó en la sección anterior). En el extremo inferior se puede observar algunas bandas circulares en la zona central de la misma (figuras 25a y 25b).



Fig 24. Medidas del fragmento superior de la muestra FMCG-2.



Fig 25. En la fig 25a podemos observar que la forma de la muestra FMCG-2 no es totalmente recta, con desviaciones en su crecimiento hacia la mitad de la misma y en la 25b podemos observar el extremo convexo como consecuencia del posible hiato y algunas bandas más oscuras en las zonas externas de éste.

6.2 Preparación de las muestras.

Las muestras fueron cortadas en su sección longitudinal, con una sierra circular, de tal manera que se obtuvieron piezas de aproximadamente 0.3 a 0.5 cm de espesor. Durante el proceso de corte, la muestra FMCG-2B se fracturó en la parte inferior de la misma, perdiéndose aproximadamente unos 0.8 a 1 cm de la misma y el su zona media también se produjo una fractura.

Luego de realizados los cortes, en la muestra FMCG-1 se observa claramente la presencia de bandas en las zonas externas del corte (fig 26), pero se puede observar uniformidad en su región interna central, lo que hace sospechar que pueda haber ocurrido un proceso de cristalización en la misma (fig 26). La muestra, luego el corte presenta una longitud de 9,6 cm y en su base 7,9 cm (Fig 26)

Los fragmentos superior e inferior de la muestra FMCG-2 igualmente, fueron cortados con sierra circular a lo largo de su eje longitudinal, para obtener piezas de aproximadamente 0.3 a 0.5 cm de espesor (variable en su recorrido) dejando una superficie lisa y dejando al descubierto las bandas generadas durante su proceso de formación. Luego de realizados los cortes, el fragmento superior de la muestra FMCG-2 presentó una longitud de 16 cm y una anchura de base de 8 cm (fig 27), perdiéndose 2 cm de la zona de la base. En el extremo superior se observa claramente la superficie cóncava como consecuencia del endurecimiento previamente descrito y en su base, luego de los cortes observamos un fragmento del material rocoso calcáreo antes mencionado.

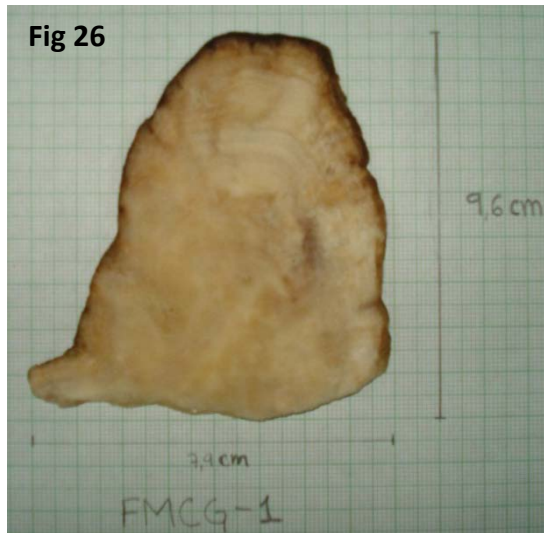


Fig 26. Corte de la muestra FMCG-1, donde podemos observar uniformidad en la región central y la presencia de bandeamientos como resultado de su proceso de formación en las regiones externas de la muestra.



Fig 27. Corte del fragmento FMCG-2A, donde podemos la presencia de bandeamientos como resultado de su proceso de formación en las regiones externas de la muestra. En el tope superior el extremo cóncavo producto del hiato.

Durante el proceso de corte, el fragmento superior de la muestra FMCG-2 se fracturó generando 2 fragmentos, uno de 11,6 cm de longitud y uno de 10,5 cm de longitud (como podemos observar en la figura 28), en la parte inferior del primer fragmento (el cual es la parte superior del posible hiato) se produjo otra fractura por la cual se tuvo que cortar una pequeña sección de la espeleotemas perdiendo 2.9 cm de la muestra, en la cual no se realizaron análisis.

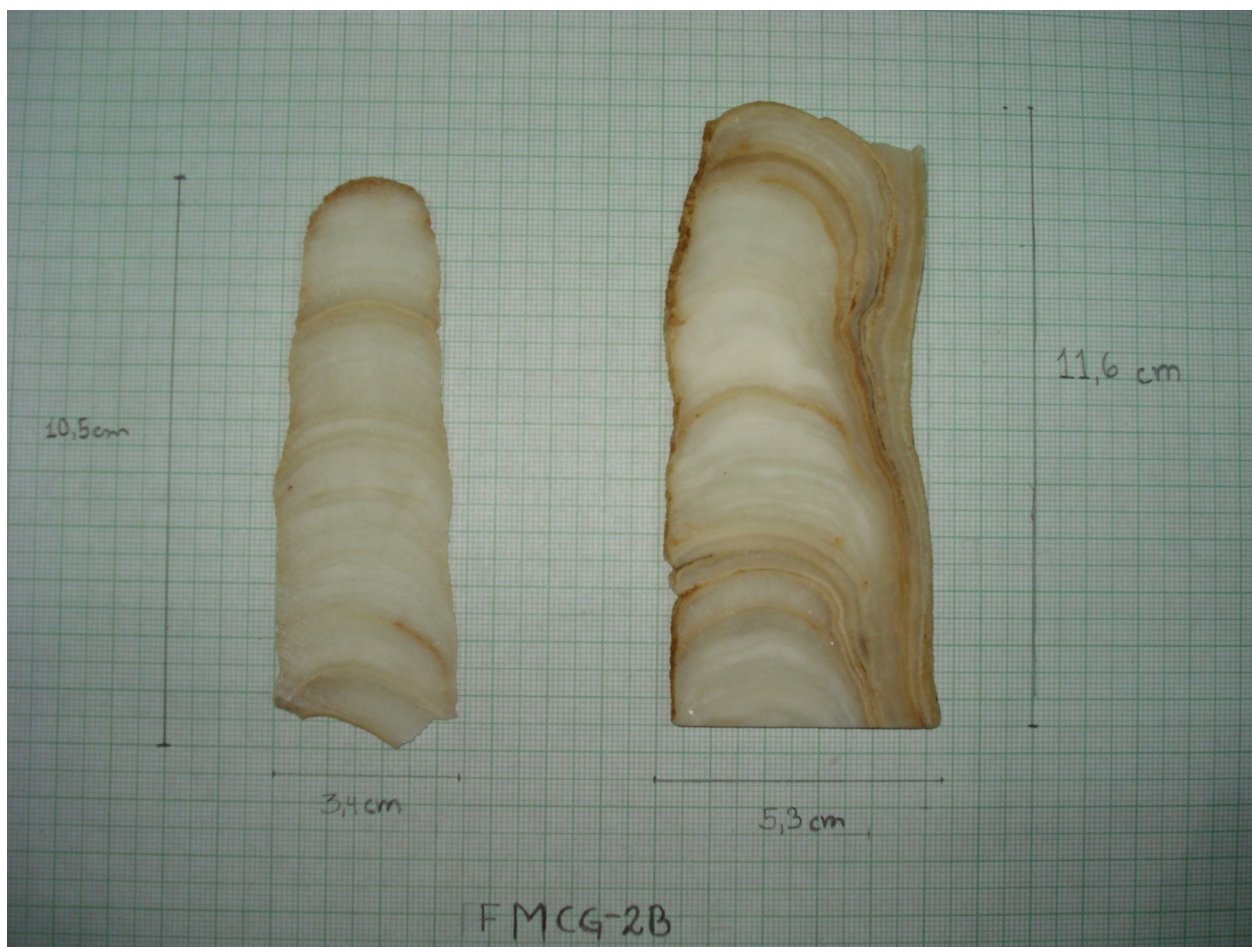


Fig 28. Corte del fragmento FMCG-2B, donde podemos la presencia de bandeamientos como resultado de su proceso de formación en las regiones externas de la muestra.

Como se pudo observar en las figuras anteriores, a diferencia de la muestra FMCG-1, la muestra FMCG-2 presenta en todo el recorrido a través de su eje bandas muy bien delimitadas y diferenciables, pero también presenta zonas con bandas claras y bandas cristalinas transparentes, lo que nos puede indicar que posiblemente en su proceso de formación hubo cambios en los mecanismos de depositación del material o incluso existe la posibilidad de que haya cambios en la composición mineralógica de la muestra en dichas zonas.

7. DISEÑO Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente apartado haremos una revisión de los materiales utilizados para el diseño instrumental, las diversas fases del acoplamiento de los componentes del montaje y metodología empleada para el ajuste de condiciones de análisis así como para el análisis de las muestras antes descritas.

7.1 Materiales y equipos utilizados.

Para el diseño del montaje del equipo se utilizó:

- 5 espejos de alta energía para λ 1024nm.
- 1 lente objetivo de 10X
- 1 Láser de alta energía 1024nm (modelo: Surelite II)
- 1 videocámara
- 1 Pc
- 1 Espectrómetro con una red echelle y cámara CCD intensificada (andor iStar)
- 1 Buffer digital con inversor de señal
- 1 Inversor digital de señal.
- 1 lamina de acrílico.
- 1 osciloscopio (Marca TEKTRONIX, modelo: TDS 3034B)
- 2 foto diodos de alta energía.

7.2 Diseño experimental.

EL diseño del equipo se realizó en 2 fases o 2 procesos consecutivos: la alineación óptica y el proceso de sincronización de los componentes electrónicos, con la finalidad de obtener los mejores resultados posibles.

El sistema consiste en un Láser Nd:YAG, 1024 nm de longitud de onda, pulsado (Continuum Surelite). La radiación del láser es dirigida a través de la mesa óptica utilizando espejos de alta energía montados sobre soportes de aluminio hechos a la medida, luego es enfocada utilizando un microscopio óptico provisto de una lente objetiva de 10x de amplificación y una Videocámara. Una base de translación con tornillos micrométricos permite soportar y ubicar la muestra. La luz proveniente del plasma generado en la ablación es conducida a través de una fibra óptica de 50µm de abertura hasta un espectrómetro dotado de una red echelle y una cámara CCD intensificada (Andor iStar DH 734, 1024×1024 pixel) donde la radiación es filtrada y detectada. La señal es procesada en una Pc de Escritorio (Figuras 29 y 30).

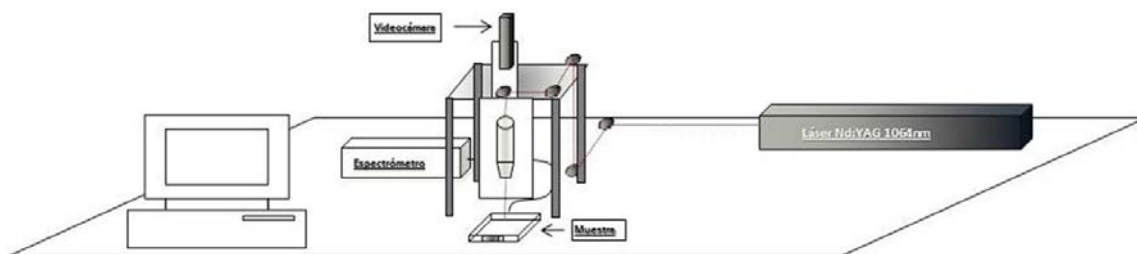


Fig 29. Diagrama del diseño del sistema de análisis por µLIBS.

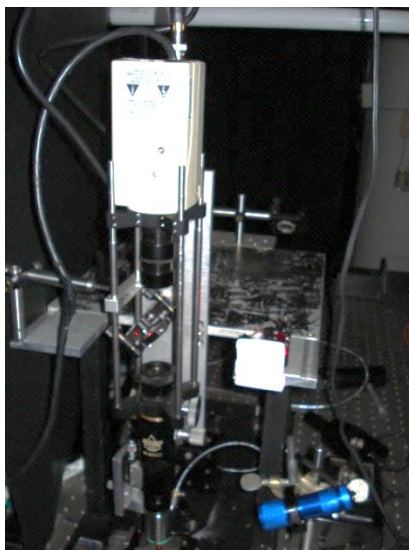


Fig 30. Imagen del sistema de visualización y captura de señal del equipo.

La alineación óptica fue llevada a cabo en 2 fases, una pre-alineación utilizando un láser He-Ne con emisión en el visible (láser color rojo), para luego llevar a cabo el proceso de alineación con el láser de estado sólido Nd:YAG con emisión en el infrarrojo, para lo que se utilizó una superficie especial para la detección del punto de impacto del haz.

El proceso de sincronización del láser con el espectrómetro fue el más engorroso y complicado. Se llevo a cabo en una primera fase utilizando un inversor digital de señal con una fuente de 5 V. Esto debido a que el pulso generado por el disparador del láser es de muy corta duración (unos pocos micro segundos) y es de polaridad distinta al necesario para que se produzca la apertura de compuerta del espectrómetro para la captación de la señal. Éste arreglo no permitió operar el espectrómetro utilizando como disparador el disparador manual del láser, por lo que se procedió a trabajar de manera inversa, utilizando la apertura de compuerta del espectrómetro como disparador manual del láser obteniendo diferentes resultados en el procesamiento de señal. Para la captura de mejores espectros se procedió al ajuste temporal de los tiempos de apertura de compuerta y captura de señal del espectrómetro, utilizando el osciloscopio para la medida de los tiempos requeridos mediante el uso de 2 foto diodos, uno monitoreando el tiempo de impacto luego del primer espejo que se utilizó para redireccionar el láser y el otro en la parte final del montaje midiendo el tiempo en el que se generó el plasma.

Utilizando éste montaje, se obtuvieron buenos resultados, pero los tiempos de respuesta fueron variables. Luego de algunos inconvenientes con el circuito integrado utilizado, se decidió reemplazarlo por un buffer digital con inversión de señal, para trabajar de manera inversa, y poder controlar la apertura de la compuerta del espectrómetro con el disparador manual del láser. Se utilizó un buffer digital, debido a que la duración del pulso generado por el disparador del láser es demasiado corto en duración para activar la apertura de compuerta del espectrómetro. Una vez, invertida

ésta señal, es importante mantenerla por más de 20 microsegundos para lograr la apertura de compuerta del equipo de captación de señal. Una vez modificado el circuito digital de control, se procedió a reajustar los tiempos de captura de señal. Finalmente, los tiempos utilizados fueron los siguientes: retraso de la apertura de compuerta 500 nano segundos, tiempo de apertura de la compuerta 10 μ seg, ganancia 255, temperatura del detector -18 °C, tiempo de exposición de la cámara 0.02 seg, y acumulación de 1 pulso.

Con ésta configuración se obtuvieron cráteres de 65 μ m de diámetro promedio (medidos sobre una superficie metálica utilizando un interferómetro de luz blanca) como se muestra en la fig 31.

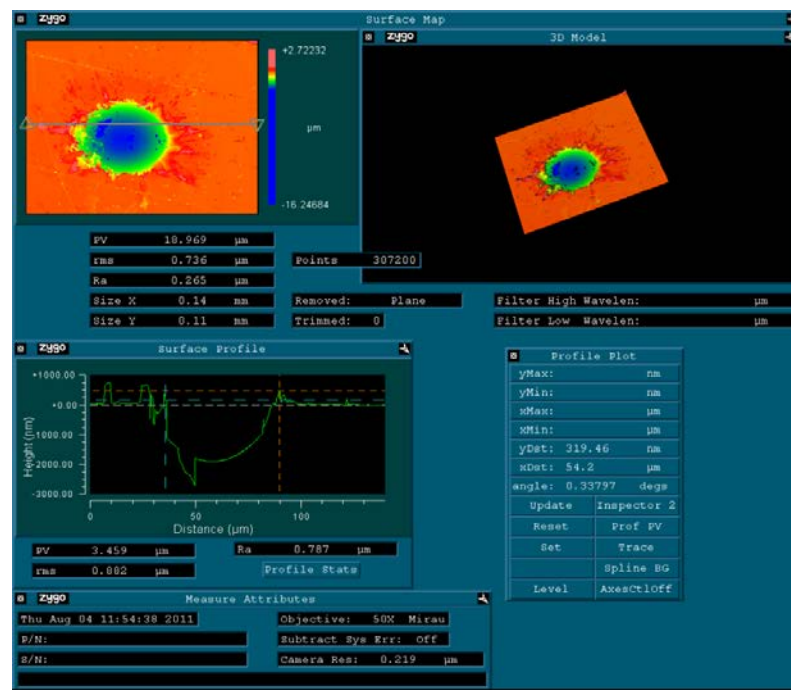


Fig 31. Imagen Obtenida de un cráter Formado sobre una superficie metálica. Medido con un Interferómetro del Luz Blanca. En color rojo observamos las regiones de la superficie de mayor altitud y en azul las de mayor profundidad.

7.3 Metodología experimental.

Cada medida es el resultado de la ablación realizada por un solo pulso del láser sobre una superficie limpia de la muestra (one shot), ya que debido a la naturaleza de la muestra, la acumulación de pulsos sobre un mismo punto puede llevarnos a promediar la composición de capas distintas de la estalagmita, ya que su composición varía tanto con los en el plano de la sección longitudinal del corte como a través de la profundidad del cráter generado con la ablación.

7.3.1 Selección de condiciones instrumentales

La energía del pulso de láser a ser utilizada se optimizó realizando un barrido de los valores de Q-switch del láser y del voltaje de la lámpara. Los valores de máxima intensidad de señal se obtuvieron con un voltaje de lámpara de 1.10 kV y un valor de Q-switch de 100. como se muestra en la figura 32.

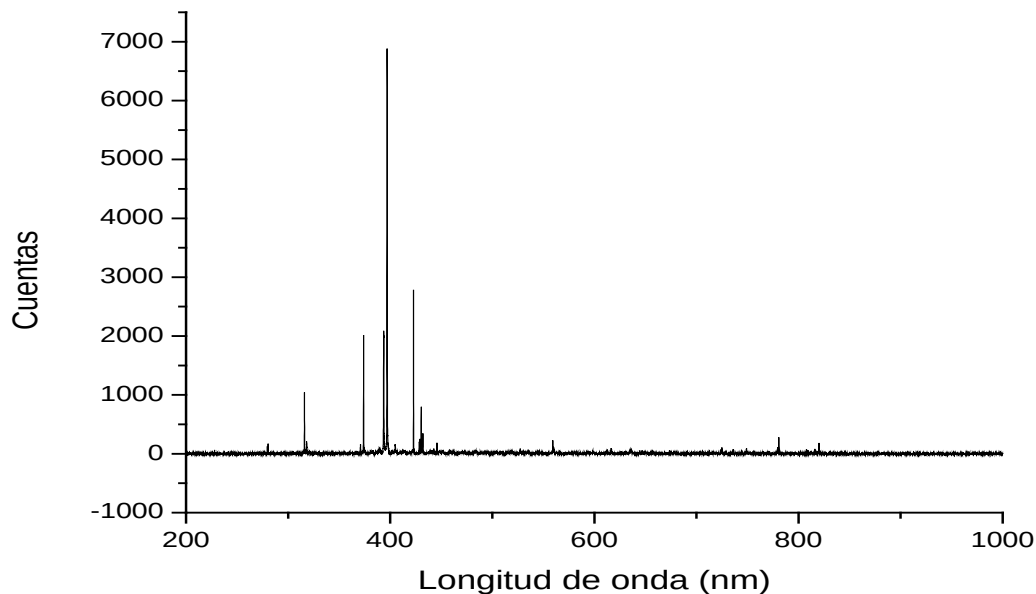


Fig 32. Espectro libe de la estalagmita FMCG2 (voltaje de lámpara de 1.10 kV y un valor de Q-switch de 100).

7.3.2 Asignación de las líneas de emisión

Debido a que la resolución de la cámara CCD del detector es fija (1024×1024 pixel), se tomaron espectros en intervalos sucesivos de 200 nm, con la finalidad de aumentar la resolución (nm/pixel) y facilitar la asignación de las líneas de emisión. Los intervalos en nm seleccionados se presentan en la tabla a continuación. La región I resultó ser la más compleja, por lo cual se requirió aumentar aún más la resolución con una subdivisión en la región entre 351-451 nm, región IV. Los espectros correspondientes a cada región se muestran en las figuras 33, 34, 35 y 36 respectivamente.

Región	Intervalo/nm
I	249 - 499
II	499 - 749
III	749 – 999
IV	351-451
V	200-1010

Tabla 1. Resumen de las zonas en las que dividió la región del espectro captada por el espectrómetro.

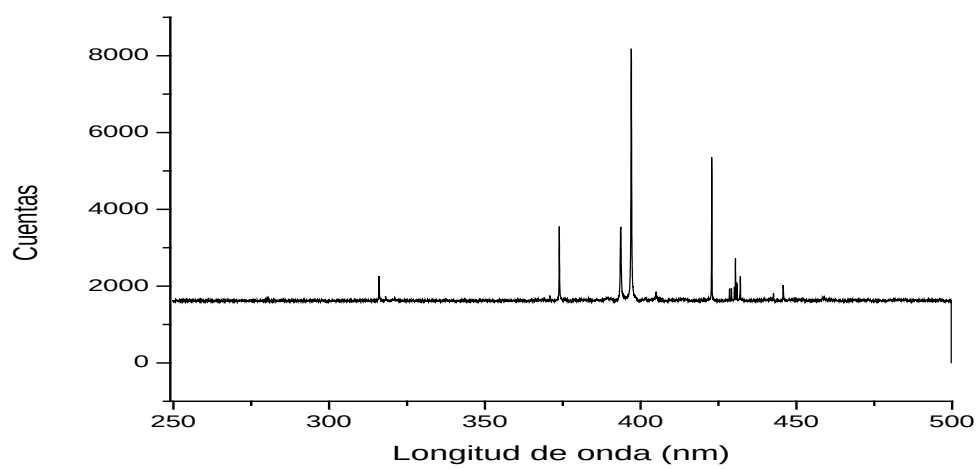


Fig 33. Espectro libras de la estalagmita FMCG2 en la región de (249-499 nm).

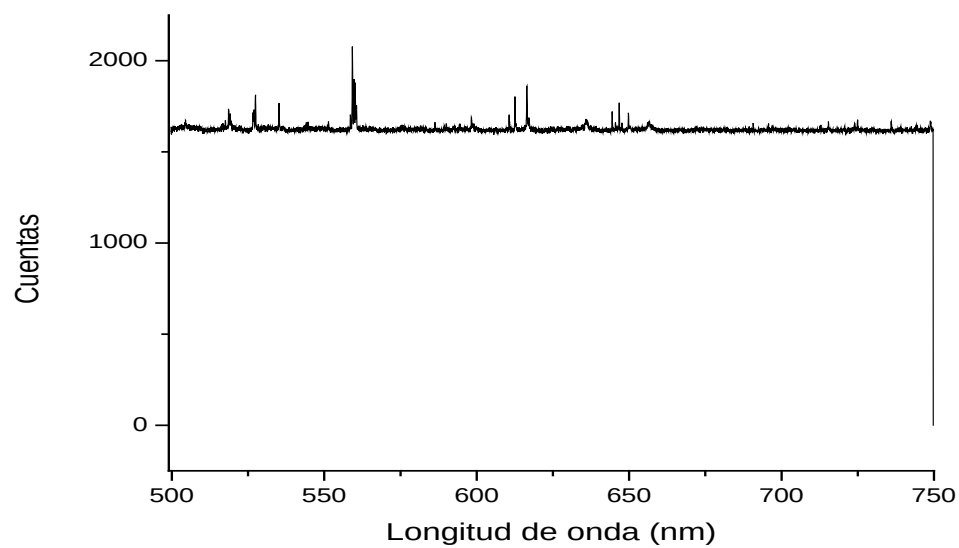


Fig 34. Espectro *libs* de la estalagmita FMCG2 en la región de (499- 749 nm).

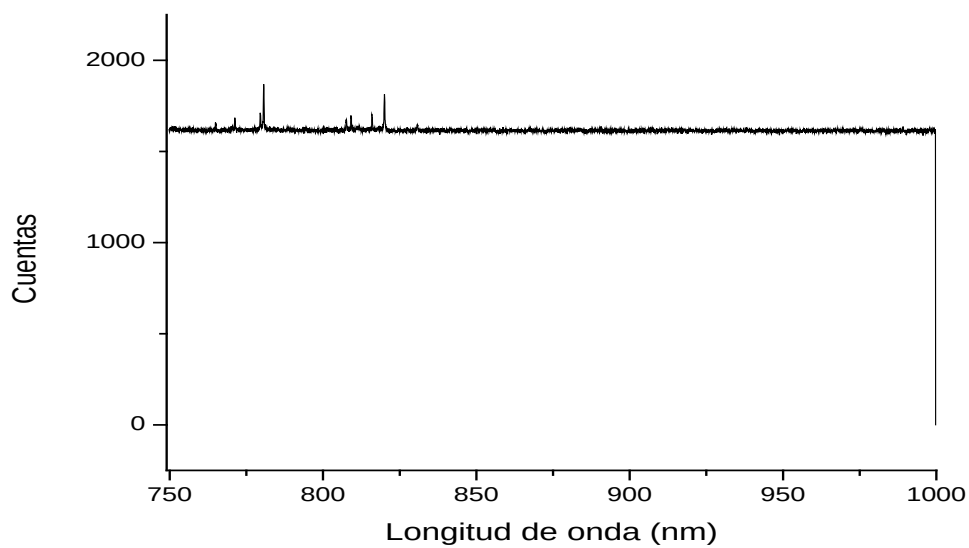


Fig 35. Espectro *libs* de la estalagmita FMCG2 en la región de (749-999 nm).

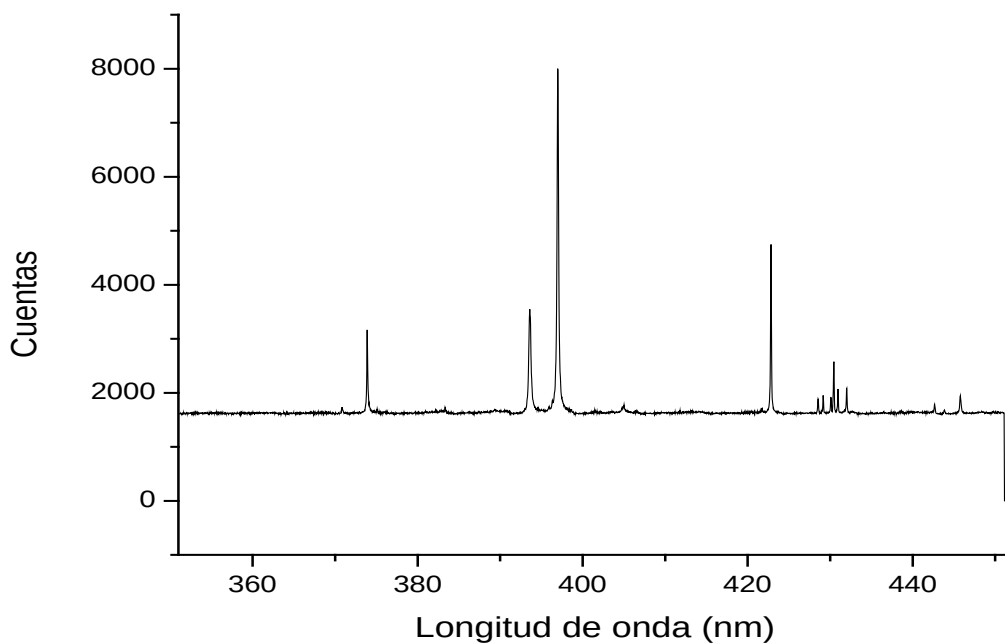


Fig 36. Espectro tomado de uno de los puntos de la estalagmita FMCG2 en la región de (351-451 nm).

7.3.2.1 Asignación de líneas correspondientes a elementos minoritarios

Con el fin de identificar en los espectros de emisión las líneas correspondientes a algunos de los elementos minoritarios, se procedió a elaborar pastillas con los compuestos abajo mencionados para determinar las líneas principales de cada uno y proceder a identificar su presencia o ausencia en la muestra problema:

- Sulfato de Cadmio
- Sulfato de Magnesio
- Carbonato de Calcio
- Acetato de Uranilo
- Fosfato de Sodio
- Carbonato de Estroncio
- Óxido de Zinc

- Oxido férrico
- Oxido de Aluminio
- Nitrato de Níquel
- Cloruro de Potasio

7.3.2.2 Asignación de líneas correspondientes a elementos traza

Se realizaron pruebas con sales puras de U, Ce, La, Cu y Cr. La identificación de estos elementos en las muestras problemas no fue posible, debido a su baja concentración y a la baja sensibilidad de la técnica.

7.3.3 Procesamiento de los espectros

Los espectros fueron tratados con el paquete de análisis gráfico del programa ORIGIN versión 8.6 de 32bits, para el suavizado de las curvas, ajuste de la línea base y cálculo de la altura y el área bajo la curva de cada pico.

7.3.4 Obtención de espectros de las muestras

El muestreo se realizó a lo largo del eje longitudinal de cada corte de la espeleotema, con un espaciado de 3 mm entre cada zona analizada. Cada medida en una zona se realizó por triplicado, desplazando el punto focal de la ablación de manera perpendicular al eje transversal de la muestra y espaciando los bordes de los cráteres ~5 μm , para evitar que la ablación se realizará sobre el mismo punto y garantizando que los espectros obtenidos esten dentro de la misma fase. Las marcas de ablación no son visibles a simple vista, por lo que los puntos sobre la muestra donde se realizó la ablación se señalan con una marca de grafito, como se puede observar en las figuras 37, 38, 39 y 40.



Fig 37. Imagen de la muestra FMCG-1 luego de analizada donde observamos los 27 puntos de donde se colectaron 406 espectros en total.



Fig 38. Imagen de la sección inferior de la muestra FMCG-2 luego de analizada donde observamos los 51 puntos de donde se colectaron 812 espectros en total.



Fig 39. Imagen de la sección del medio de la muestra FMCG-2 luego de analizada donde observamos los 38 puntos de donde se colectaron 576 espectros en total.



Fig 40. Imagen de la sección superior de la muestra FMCG-2 luego de analizada donde observamos los 34 puntos de donde se colectaron 495 espectros en total.

En total se realizaron 406 medidas para la muestra FMCG-1 y 1883 medidas para la muestra FMCG-2. La progresión de la toma de espectros se realizó de la siguiente manera: en primer lugar se tomaron por zona marcada 3 espectros en el rango total (200 nm – 1010 nm), 3 medidas en el rango (249 nm – 499 nm), 3 espectros (499 nm -749 nm) y por ultimo 3 espectros en el rango (749 nm – 999 nm), obteniéndose en total 12 espectros por zona analizada. Los espectros utilizados para fines de cuantificación de relaciones fueron los espectros tomados en la zona más amplia (200 nm -1010nm), el resto fue utilizado con propósitos de identificación de líneas de elementos minoritarios y trazas.

Las líneas más importantes de Ca, Mg, Sr y P encontradas en la muestra, y coincidentes con las pastillas realizadas fueron las que se presentan en tabla 2, en negrillas encontraremos las líneas 393.60 nm perteneciente al Calcio, 280.373 perteneciente al Magnesio y 421.727 perteneciente al Fósforo que fueron las líneas utilizadas para los análisis de relaciones por presentar mayor consistencia de en los datos.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Longitud de onda (nm)	Longitud de onda (nm)	Longitud de onda (nm)	Longitud de onda (nm)	Longitud de onda (nm)
Mg	280.373635	279.52345				
Ca	393.604852	315.887	393.529	393.529	396.847	428.43
Sr	421.727454	372.3628				
P	535.184665	372.3628	422.2195			
Na	429.038	429.1006				
S	443.7655					
Fe	560.022	586.11	589.26933			
Cu	780.5184					

Tabla 2. Resumen de líneas mas importantes encontradas para algunos elementos en la muestra, destacando en la primera columna, las líneas utilizadas para los cálculos de las relaciones interelementales de interés.

8. RESULTADOS Y DISCUSION

8.1 Obtención de curvas de calibración

Debido a la naturaleza de las muestras, y la carencia de estándares certificados que permitieran realizar una comprobación de los resultados obtenidos, se utilizaron patrones de carbonato de calcio para realizar las pastillas, para intentar minimizar las variaciones por efecto matriz. Para la obtención de curvas de calibración de los elementos P, Mg y Sr se procedió a elaborar 5 patrones, en forma de pastillas, donde se simuló la matriz de la muestra utilizando carbonato de calcio como diluyente. Estas pastillas fueron elaboradas utilizando los siguientes reactivos:

- CaCO_3 (99.5%)
- MgSO_4 (99.5%)
- Na_3PO_4 (94%)
- SrCO_3 (99%)

Para la elaboración de las pastillas se pesaron con una precisión al 0.1 mg las cantidades señaladas en la tabla 3 y se procedió a pulverizar y homogeneizar la mezcla con el uso de un mortero por un tiempo de 10 minutos continuos aproximadamente. Para la compactación de la mezcla se hizo uso de una prensa a una presión de 10000 KPa por un tiempo de 15 min.

	CaCO_3 ($\pm 0.0001\text{g}$)	MgSO_4 ($\pm 0.0001\text{g}$)	SrCO_3 ($\pm 0.0001\text{g}$)	Na_3PO_4 ($\pm 0.0001\text{g}$)
Pastilla I	2.9763	0.0810	0.0022	0.0139
Pastilla II	2.9717	0.0602	0.0017	0.0595
Pastilla III	2.9660	0.0728	0.0020	0.0369
Pastilla IV	2.9543	0.0890	0.0027	0.0638
Pastilla V	2.9984		0.0010	

Tabla 3. Cantidades de CaCO_3 , MgSO_4 , SrCO_3 y Na_3PO_4 utilizadas para la elaboración de los patrones de calibración de los elementos Sr, Mg y P.

Para construir las curvas de calibración se tomaron las áreas y las alturas de las señales que identifican a cada elemento y se realizaron los ajustes de mínimo cuadrado a las relaciones P/Ca, Mg/Ca y Sr/Ca con los datos obtenidos de las pastillas descritas en la tabla anterior (tabla 3). Los ajustes utilizando las áreas arrojaron los mejores modelos, desde el punto de vista estadístico, por lo que todo el análisis posterior se realizó utilizando la relación de áreas.

8.1.1 Análisis de los resultados para las curvas de calibración de las relaciones de área de señal Libs vs relaciones de masa para Mg/Ca.

En la figura 41 se muestran los datos, el modelo y las curvas de límite de confianza al 95%, para la curva de calibración área de señal Libs vs relaciones de masa para Mg/Ca, obtenidos utilizando los patrones mencionados en la sección 6. En la tabla 4 se muestran los resultados del modelo ajustado y el análisis de varianza respectivo. Los valores de probabilidad para los coeficientes de la recta son abrumadoramente no significantes, por lo que no pueden ser rechazados de acuerdo a la hipótesis nula. El coeficiente de correlación $R^2 = 0.98$, indica, en una primera instancia, que el comportamiento de los resultados se puede aproximar en buena medida a una línea recta.

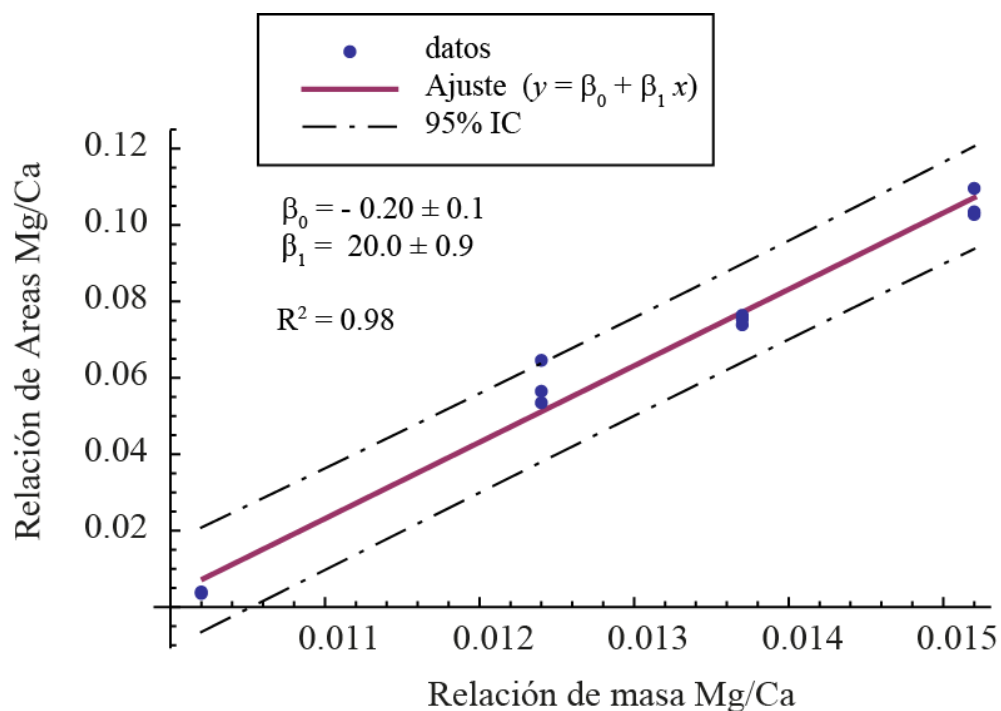


Fig 41. Curva de calibración de las relaciones de Area de señal Libs vs relaciones de masa para Mg/Ca.

La gráfica de residuales en la figura 42 no muestra una tendencia sistemática en relación a la respuesta predicha por el modelo ($\hat{y}$). Solamente un punto parece indicar un resultado anómalo. Este comportamiento aleatorio de los residuales indica una distribución normal de los errores a lo largo de la curva de calibración.

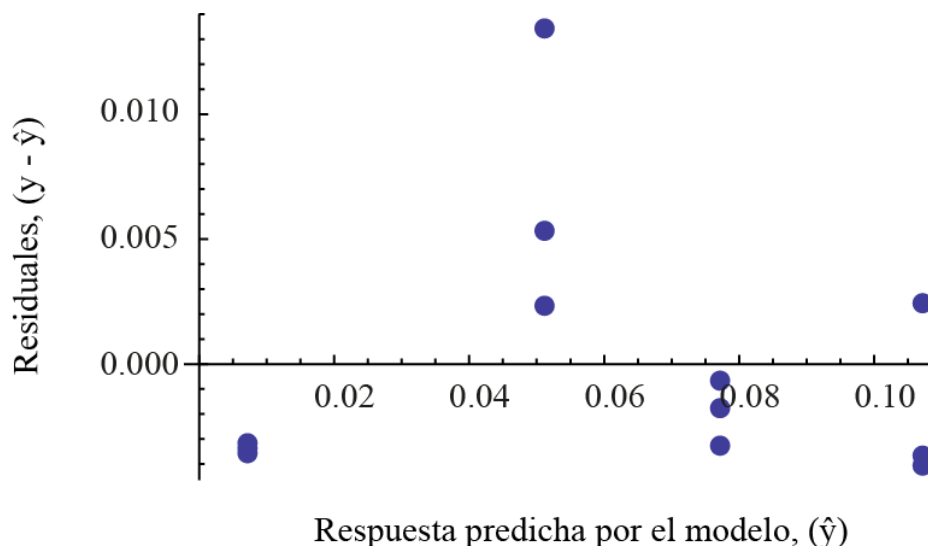


Fig 42. Residuales vs respuesta predicha por el modelo $y = -0.20 + 20x$, para Mg/Ca.

En la tabla 4 se muestran los resultados del análisis de varianza correspondiente. El valor de probabilidad para el modelo, 4.87×10^{-10} , indica que la hipótesis nula es rechazada y el modelo es aceptado. Estos resultados sugieren que la ecuación $y = -0.20 + 20x$ es una representación adecuada del comportamiento de los datos sobre la región estudiada y puede ser utilizada como curva de calibración.

Coeficientes	Estimado	Error Estándar	t-Student	P
β_0	-0.196	0.011	-17.016	7.43×10^{-9}
β_1	19.999	0.860	23.265	4.87×10^{-10}

Fuente de Variación	DF	SC	CM	F	P
Modelo	1	0.0161	0.0162	541.246	4.87×10^{-10}
Error	10	0.00030	0.000030		
Total	11	0.0165			

Tabla 4. Coeficientes del modelo ajustado para Mg/Ca y su análisis de varianza.

8.1.2 Análisis de los resultados para las curvas de calibración de las relaciones de área de señal Libs vs relaciones de masa para Sr/Ca.

En la figura 43 se muestran los datos, el modelo y las curvas de límite de confianza al 95%, para la curva de calibración área de señal Libs vs relaciones de masa para Sr/Ca, obtenidos utilizando los patrones mencionados en la sección 6.

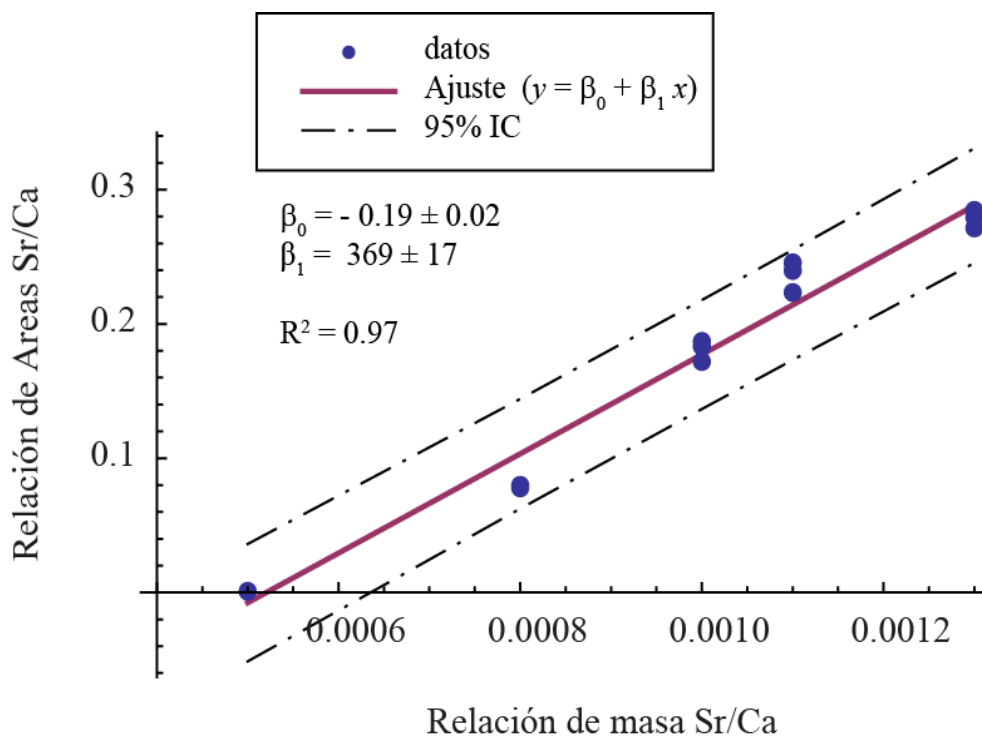


Fig 43. Curva de calibración de las relaciones de área de señal Libs vs relaciones de masa para Sr/Ca.

En la tabla 5 se muestran los resultados del modelo ajustado y el análisis de varianza respectivo. Juntando estos resultados con la curva ajustada y el análisis de residuales, sugieren que la ecuación $y = -0.192 + 369.622 x$, suministra una explicación ajustada del comportamiento de los datos en la región estudiada.

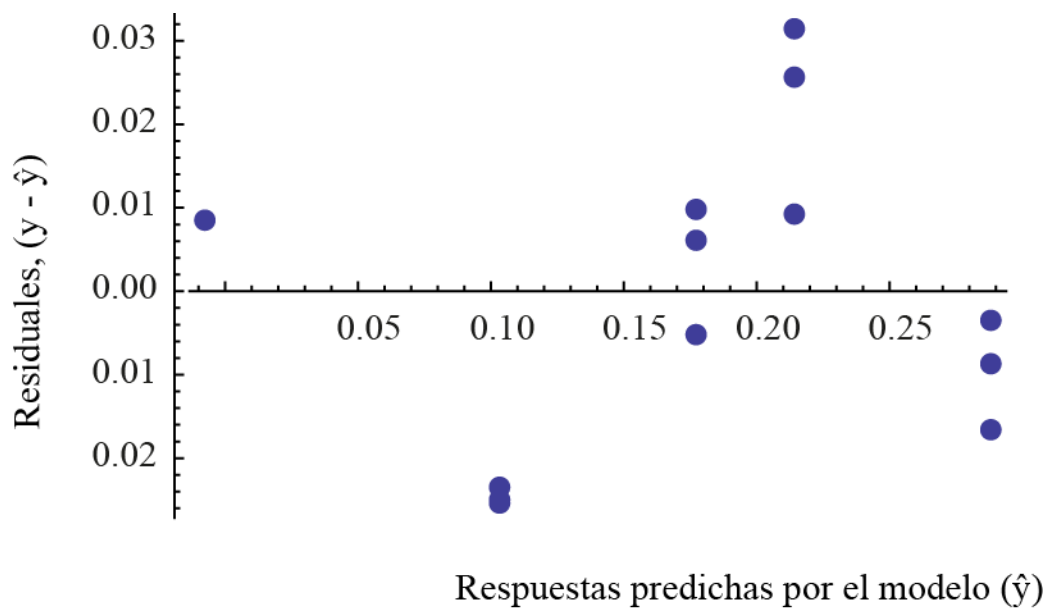


Fig 44. Residuales vs respuesta predicha por el modelo $y = -0.192 + 369.622 x$, para Sr/Ca.

Coeficientes	Estimados	Error Estándar	t-Student	P
β_0	-0.192	0.016	-11.432	3.727×10^{-8}
β_1	369.622	17.196	21.495	1.527×10^{-11}

Fuente	Gl	SC	CM	F	P
Modelo	1	0.153	0.152	462.014	1.527×10^{-11}
Error	13	0.0043	0.00033		
Total	14	0.157			

Tabla 5. Coeficientes del modelo ajustado para Sr/Ca y su análisis de varianza.

8.1.3 Análisis de los resultados para las curvas de calibración de las relaciones de área de señal Libs vs relaciones de masa para P/Ca.

En la figura 45 se muestran los datos, el modelo y las curvas de límite de confianza al 95%, para la curva de calibración área de señal Libs vs relaciones de

masa para P/Ca, obtenidos utilizando los patrones mencionados en la sección 6. En la tabla 6 se muestran los resultados del modelo ajustado y el análisis de varianza respectivo. El valor de probabilidad para el coeficiente que representa el punto de corte de la recta es significativo, indicando que $\beta_0 = 0$, aceptando la hipótesis nula.

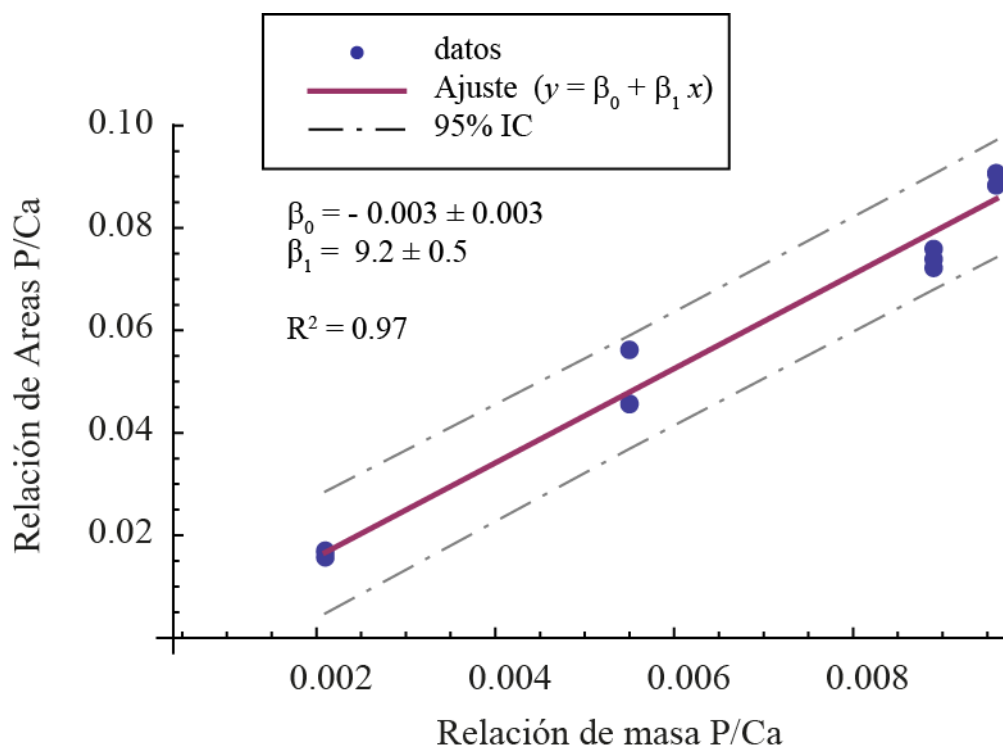
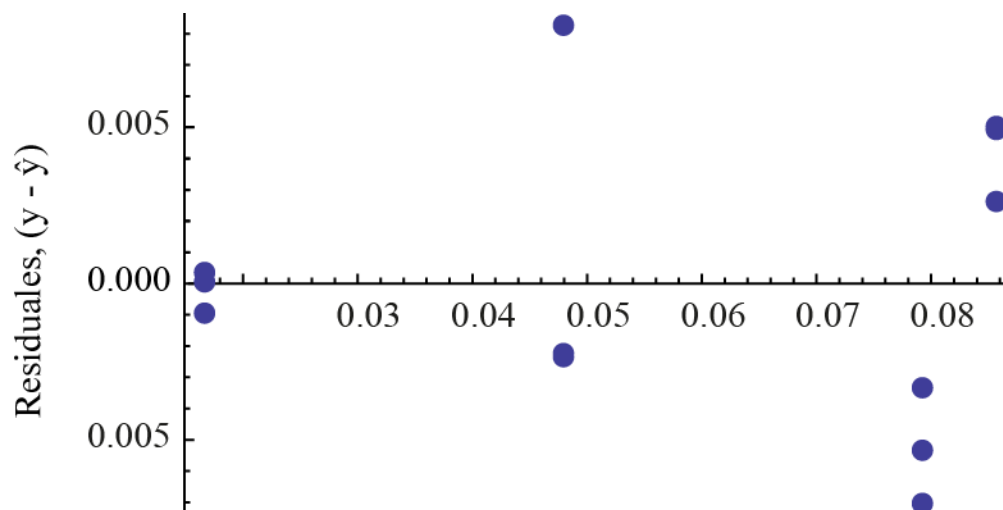


Fig 45. Curva de calibración de las relaciones de área de señal Libs vs relaciones de masa para P/Ca.

La gráfica de residuales en la figura 46 muestra cierta tendencia a crecer con el valor de y, sugiriendo que sería apropiado un gráfico de regresión ponderada.



Respuesta predicha por el modelo, $\hat{y}$

Fig 46. Residuales vs respuesta predicha por el modelo $y = 9.20x$, para P/Ca.

En la tabla 6 se muestran los resultados del análisis de varianza correspondiente. El valor de probabilidad para el modelo, indica que la hipótesis nula es rechazada y el modelo es aceptado. Estos resultados sugieren que la ecuación $y = 9.20x$ es una representación adecuada del comportamiento de los datos de la relación P/Ca sobre la región estudiada y puede ser utilizada como curva de calibración.

Coefficientes	Estimados	Error Estándar	t-Student	P
β_0	-0.0027	0.0033	-0.815	0.434
β_1	9.20	0.46	20.082	2.062×10^{-9}

Fuente	gl	SC	CM	F	P
Modelo	1	0.0091	0.0091	403.28	2.062×10^{-9}
Error	10	0.00022	0.000022		
Total	11	0.0093			

Tabla 6. Coeficientes del modelo ajustado para Sr/Ca y su análisis de varianza.

En general, lo ideal hubiera sido preparar pastillas para analizarlas por LIBS y utilizar la misma mezcla y analizarla por ICP (óptico o acoplado a un detector de masas) para realizar comparaciones de los análisis elementales, pero la falta de los equipos en la escuela hizo imposible realizar ésta comprobación, aunque para futuros estudios y la preparación de una posterior publicación de los datos obtenidos se realizará la misma y la datación por la serie Uranio-Torio de ambas muestras.

De igual manera, las fluctuaciones energéticas entre pulsos que pudieran afectar la intensidad de las líneas de interés, afectaron por igual todas las líneas analizadas, por lo que las variaciones de las relaciones interelementales se vieron afectadas en menor medida, por lo que las desviaciones estándar obtenidas son pequeñas, y afectan a los promedios sólo en la 4 o 5 cifra significativa, por lo que los errores reportados son los errores obtenidos de la curva de calibración dado que difieren en 1 orden de magnitud de las desviaciones de las medidas.

8.2 Relaciones Mg/Ca, Sr/Ca y P/Ca.

Se tomaron 12 espectros (3 por cada una de las regiones del espectro y 3 del rango completo) por cada punto considerado en la muestra. Se calculó la desviación estándar para cada relación Mg/Ca, Sr/Ca y P/Ca y se comparó con el error generado por la interpolación en la curva de calibración, resultando éstos últimos mayores, por lo cual son los reportados en las tablas de resultados.

Los resultados de las relaciones Mg/Ca, Sr/Ca y P/Ca obtenidas a lo largo del eje longitudinal de cada muestra serán presentados en el siguiente orden:

- Relaciones Mg/Ca, Sr/Ca y P/Ca por punto analizado
- Relaciones Mg/Ca, Sr/Ca y P/Ca según 3 escalas temporales tomadas de la bibliografía (crecimiento 100µm/año, 10 µm/año y 55 µm/año)

- Análisis espectral de las series de tiempo tomadas con la finalidad de verificar si en dichos análisis encontramos pruebas de eventos cíclicos y cual es la frecuencia de éstos.

Las relaciones de masa fueron extraídas introduciendo el valor de la relación de Areas en la ecuación de la curva calibración respectiva.

Para los cálculos del error asociado a la relación de masa calculada se utilizó la siguiente ecuación:

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

ec 7 ^[21].

8.2.1 FMCG-1

8.2.1.1 Relaciones Mg/Ca

En la figura 47 se muestran los resultados obtenidos para la medición de la relación en masa Mg/Ca para la muestra FMCG-1. Como podemos observar, la relación disminuye desde un valor de ~ 0.01025 hasta un valor de ~ 0.00099 y se mantiene oscilando alrededor de este valor hasta una distancia de 48 mm de la base de la muestra, donde se produce un aumento singular de la relación Mg/Ca hasta ~ 0.0103. Este punto indica un cambio abrupto del régimen hidrológico de la zona en ese momento particular. Johnson et al. (2006) y Cruz et al. (2007), entre otros, señalaron que un aumento en ésta relación está asociado a un período de sequía anormal ^[24, 27]. La incorporación de Mg en la espeleotema puede estar relacionada en mayor grado a los ciclos hidrológicos de la zona que a la temperatura, debido a que la temperatura interna de la cueva varía muy poco como reflejo del ambiente fuera de ella.

La velocidad de goteo (relacionada directamente con el aumento o disminución de las precipitaciones de la zona) afecta el coeficiente de distribución del Mg en la espeleotema. Johnson et al. (2006) estudiando espeleotemas en China establecieron que, como consecuencia del proceso de desgasificación gradual de las aguas subterráneas, la concentración de Mg será mayor en períodos más secos, lo que aumenta sus cantidades en la solución y en la espeleotema luego de la precipitación de la calcita, debido a los coeficientes de distribución son significativamente menores a 1. De igual manera, la disminución de la velocidad del goteo en la cueva, como producto de la disminución de las aguas subterráneas, conlleva a procesos de desgasificación acelerados lo que incrementa las cantidades relativas de Mg incorporado en la espeleotema^[27].

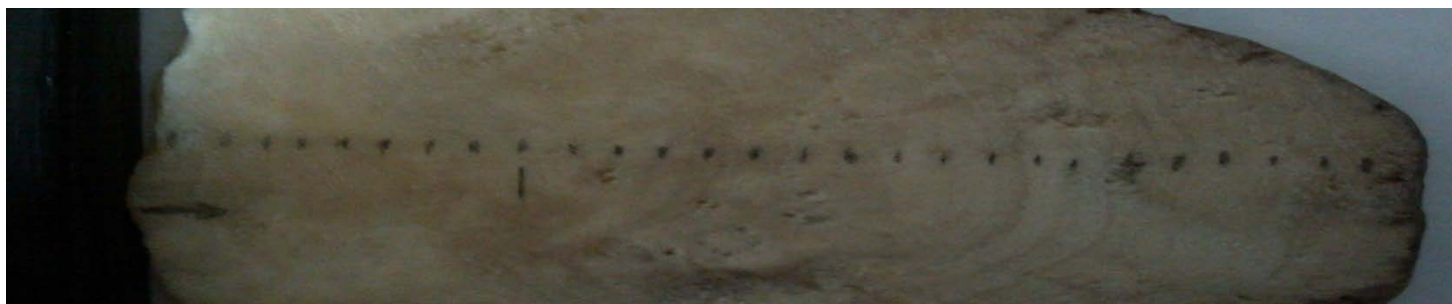
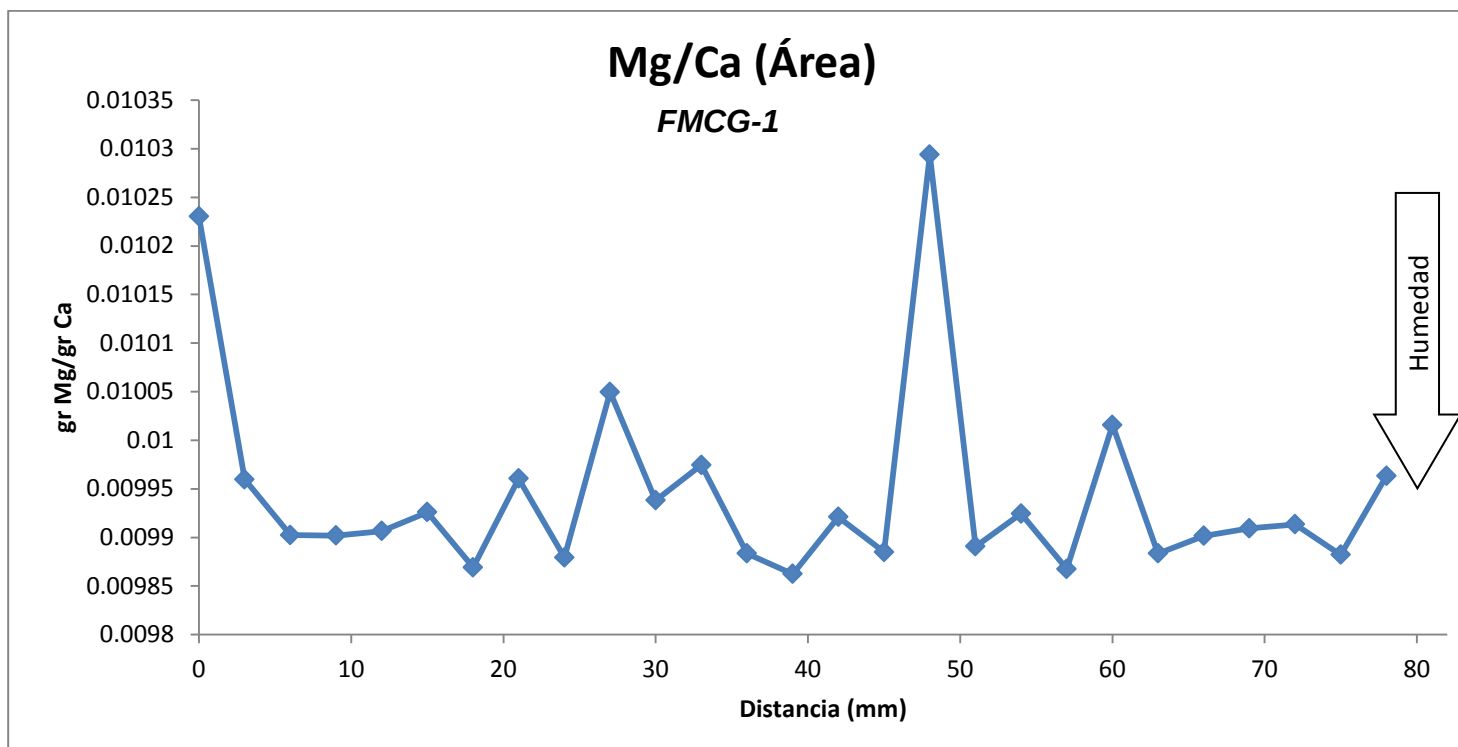


Fig 47. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-1 Utilizando el área de cada pico.

8.2.1.2 Relaciones Sr/Ca

En la figura 48 podemos observar los resultados obtenidos para la relación Sr/Ca para la muestra FMCG-1. A simple vista podemos observar que para éste elemento no parece existir cambios muy apreciables en su relación con el Ca. Esto podría deberse a la baja concentración mostrada por el elemento (cercana a su límite de detección). A pesar de que los espectros fueron procesados utilizando paquetes de análisis gráfico, fue muy difícil discriminar líneas tan pequeñas. En general el espectro presenta una banda entre la cual oscilan los valores generales alrededor del promedio, observandose sólo una señal significativa pero de poca importancia debido a las bajas concentraciones encontradas.

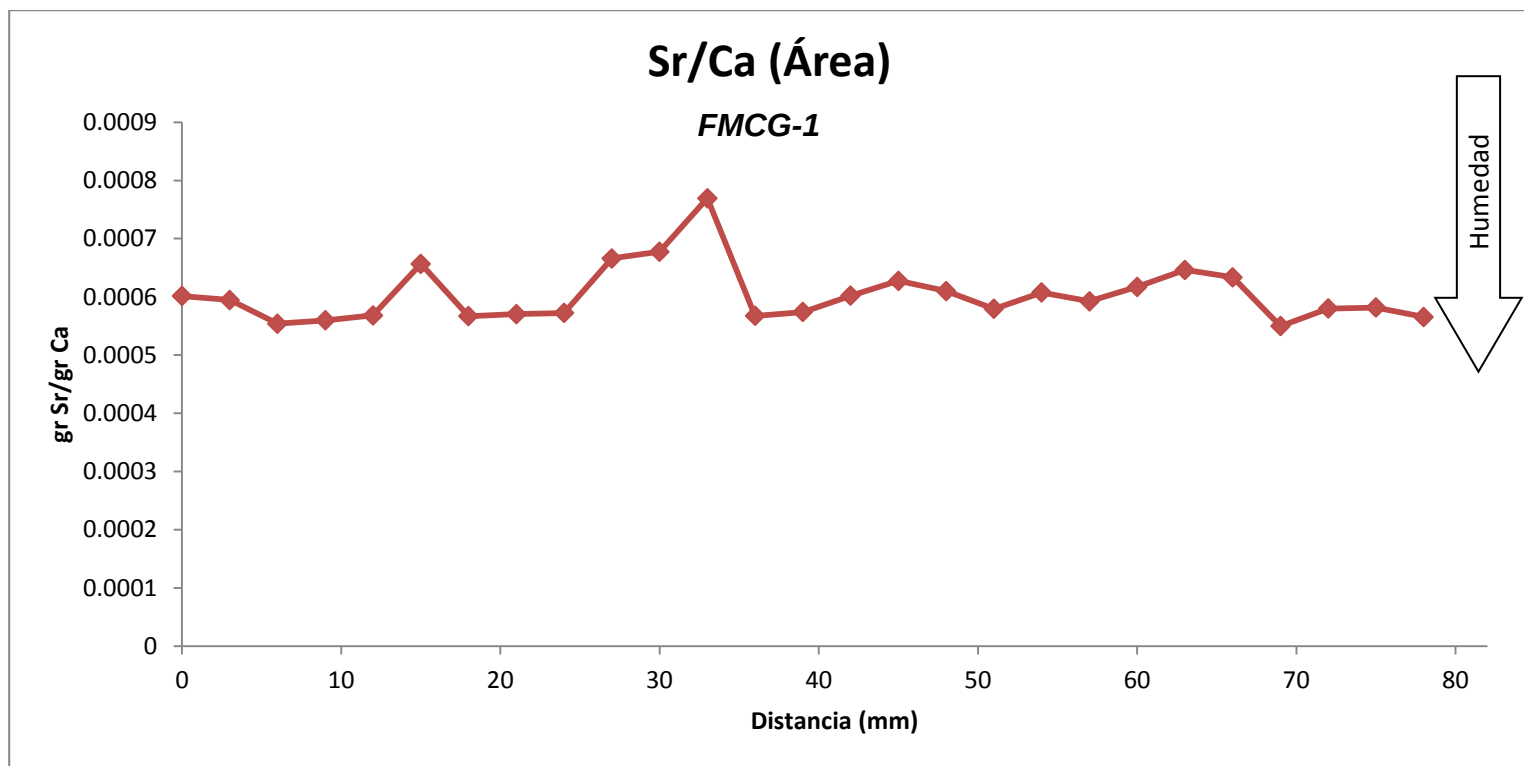


Fig 48. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-1 Utilizando la área de cada pico.

8.2.1.3 Relaciones P/Ca

En la figura 49 podemos observar los resultados obtenidos para la relación P/Ca para la muestra FMCG-1. Como se puede observar, el punto de partida es relativamente alto ~ 0.005 , luego se produce un descenso en la relación P/Ca oscilando los valores alrededor de 0.001. A los 27 mm y a los 33 mm de la base en su eje longitudinal, se presentan dos señales importantes, indicando un aumento considerable de la cantidad de P relativa al Ca. Esto parece indicar, de acuerdo a los trabajo de Johnson et al (2006), un aumento considerable de las precipitaciones durante esos dos períodos de su formación. Dado que los procesos que gobiernan la incorporación de P en la calcita son distintos a los mecanismos de Mg y Sr, la respuesta de éste es distinta a los cambios en el régimen hidrológico de la zona de estudio. La actividad orgánica está directamente relacionada a los ciclos hidrológicos, por lo que se observan aumentos del P en períodos húmedos como consecuencia de la liberación de fosfatos de la materia orgánica hacia los suelos y arrastre de los mismos por las precipitaciones filtrándolos hacia las aguas subterráneas^[27].

En la figura 50 podemos observar la correlación entre las relaciones Mg/Ca y Sr/Ca donde observamos una tendencia positiva entre ambas, lo que nos hace pensar que los procesos que incorporan Sr y Mg en las muestra están íntimamente relacionados o son los mismos, por lo que es correcta la asunción de que ambos están gobernados por la velocidad de goteo y las altas tasas de desgasificación de las aguas subterráneas conllevan a una mayor incorporación de éstos elementos en períodos de sequía.

En la figura 51 podemos observar, una correlación positiva un poco más marcada entre las relaciones P/Ca y Sr/Ca, aunque existe dispersión de la data, lo que nos indica que probablemente si los procesos que gobiernan la incorporación de éstos elementos en la calcita durante la formación de la espeleotema no son los mismos pueden estar relacionados, pero parecieran trabajar de manera opuesta como respuesta a la humedad del sistema, lo que corrobora lo postulado anteriormente.

En la figura 52, podemos observar una gran dispersión de la data en la correlación entre las relaciones Mg/Ca y P/Ca lo que nos indica que no hay relación alguna entre los procesos que gobiernan la incorporación del Mg y el P en la calcita durante la formación de la muestra FMCG-1.

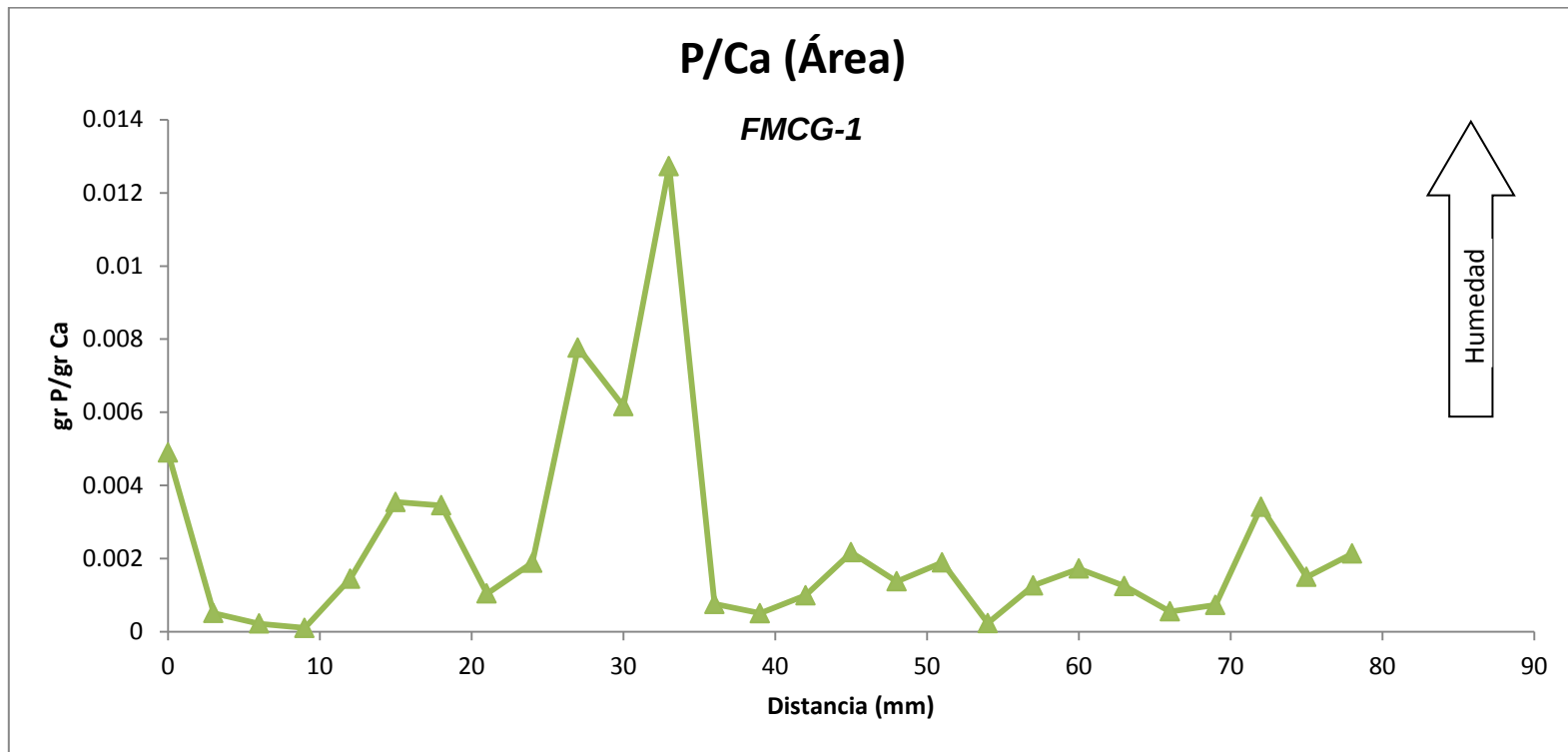


Fig 49. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-1 Utilizando la área de cada pico.

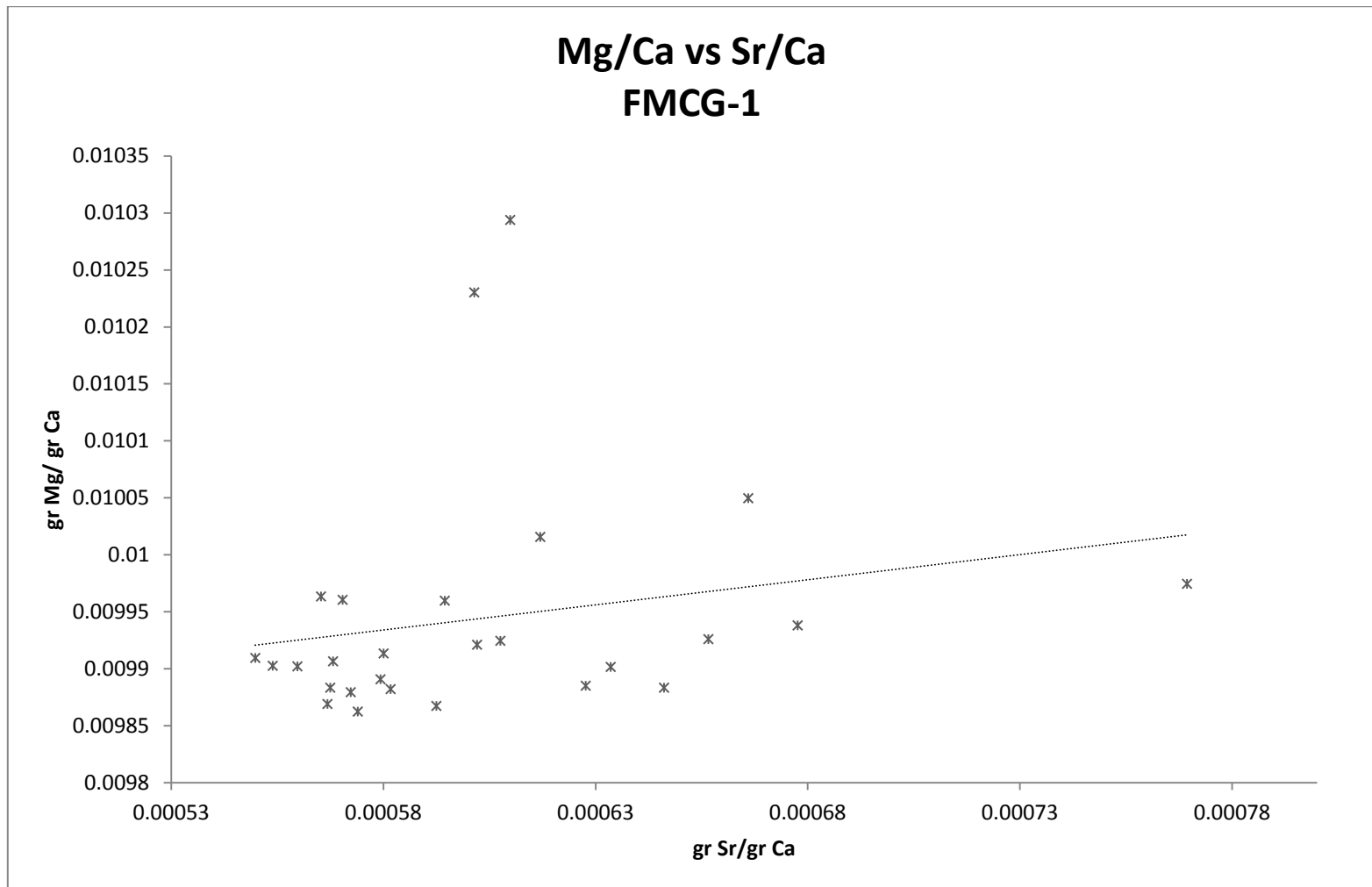


Fig 50. Correlación entre las relaciones Mg/Ca y Sr/Ca para la muestra FMCG-1.

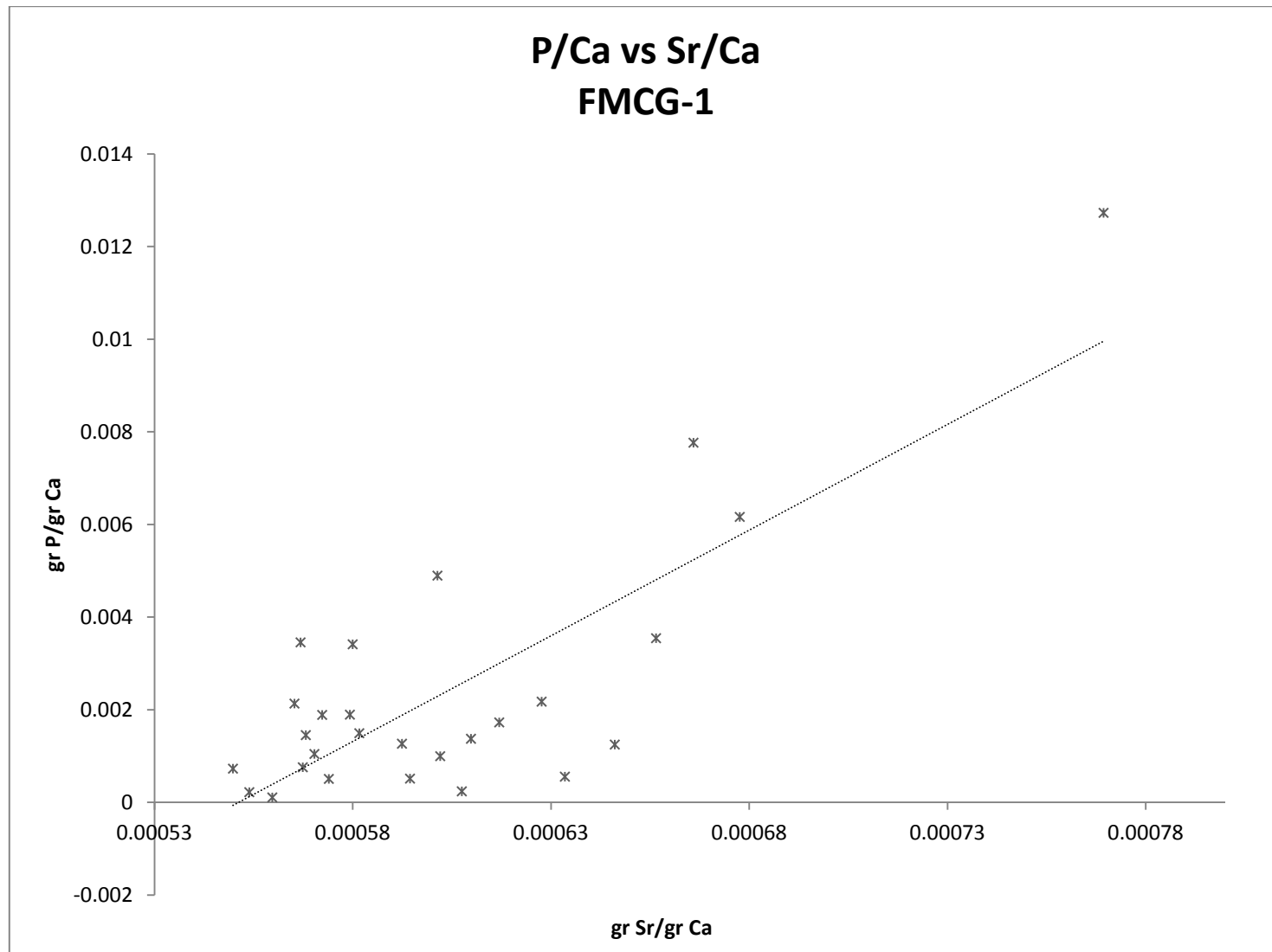


Fig 51. Correlación entre las relaciones P/Ca y Sr/Ca para la muestra FMCG-1.

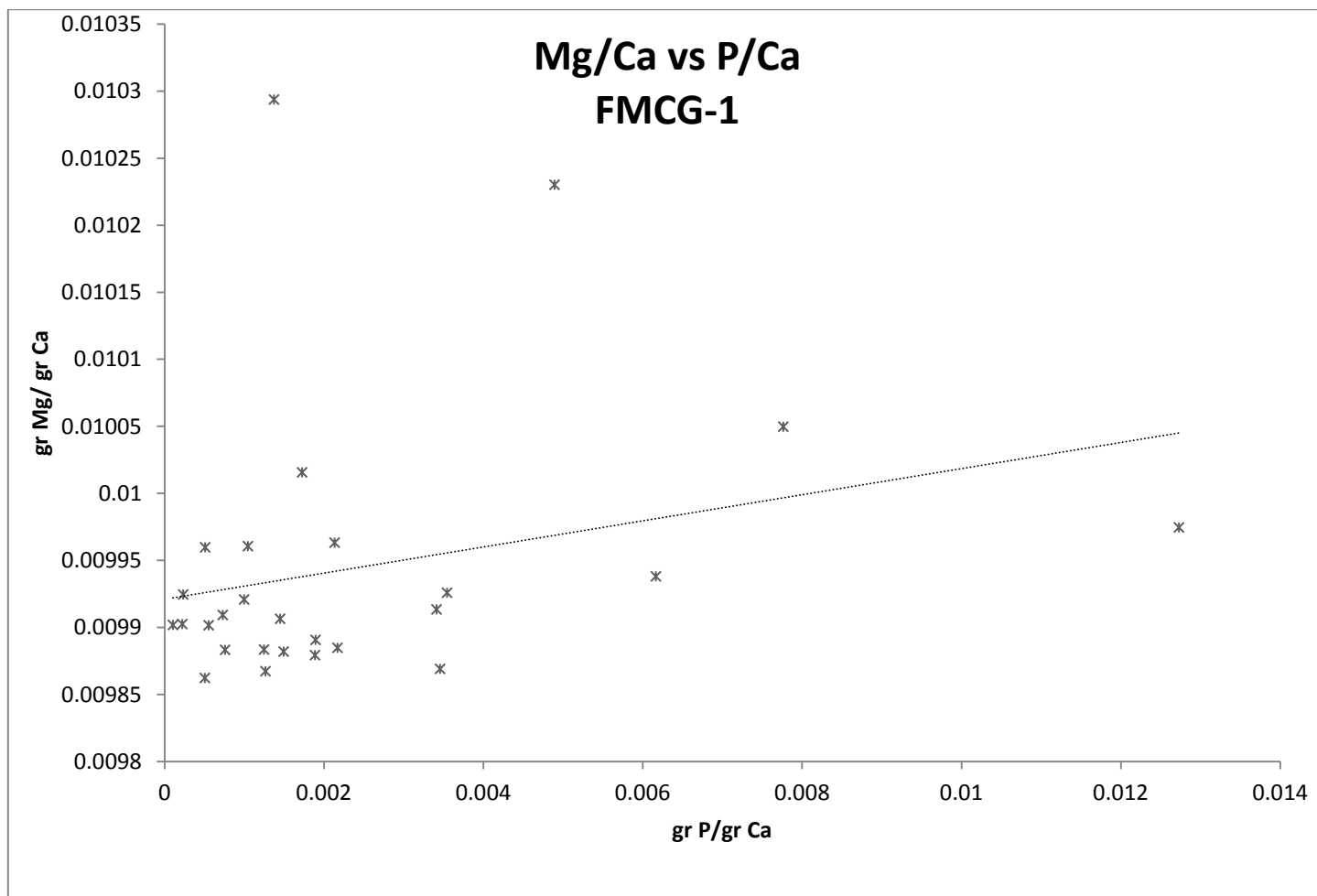


Fig 52. Correlación entre las relaciones Mg/Ca y P/Ca para la muestra FMCG-1.

8.2.2 FMCG-2

Para la construcción de las gráficas de la muestra FMCG-2 se compilaron todos los resultados obtenidos de los 3 fragmentos, y la numeración a seguir en vez de realizarse en distancia (mm), se presentará por simple numeración de los puntos muestreados a lo largo de su eje longitudinal, esto debido a la pérdida de información por la región de la muestra perdida durante su proceso de preparación.

8.2.2.1 Relaciones Mg/Ca

Al igual que en la muestra FMCG-1, a continuación comenzaremos por mostrar la relación Mg/Ca obtenida en los análisis. En la gráfica 53 podemos observar los resultados obtenidos el área bajo la curva. Podemos observar una alternancia de períodos de altas y bajas precipitaciones durante el proceso de formación de la espeleotema, en general pareciera que la banda promedio en la que oscilan los valores disminuyera para luego volver a incrementarse, lo que sugiere que la zona atravesó un período largo con incrementos de precipitaciones con una disminución de las mismas progresivamente a través del tiempo de formación de la estalagmita. Siendo los puntos de menores precipitaciones los puntos 43, 101 y 113, mientras que las mayores precipitaciones se evidencian en los puntos 13, 19 y 20 según lo postulado en el apartado anterior (Sección 8.2.1.1) siguiendo el mismo criterio que para la muestra FMCG-1 se postulan los aumentos en la relación Mg/Ca como incrementos en las precipitaciones de en la zona de estudio basándonos en los estudios de Johnson et al. (2006) ^[27] y Cruz (2007) ^[24] donde se expresa una estrecha relación entre los contenidos de Mg y Sr y el régimen hidrológico, debido a los procesos de disolución-precipitación que gobiernan la incorporación de éstos iones en la calcita como evidencia de un aumento en el contenido de éstos iones en las aguas subterráneas que transportan los carbonatos que posteriormente como consecuencia del proceso de desgasificación propiciarán la precipitación de calcita para la formación de las espeleotemas. Adicionalmente, dado que los coeficientes de distribución para éstos

elementos es considerablemente menor a uno, la disminución del goteo como consecuencia de la disminución del volumen de las aguas subterráneas afecta el reparto de éstos iones entre el material precipitado y las aguas residuales que siguen su curso en la cueva donde se formaron las espeleotemas aumentando las concentraciones de éstos iones en la calcita precipitada.

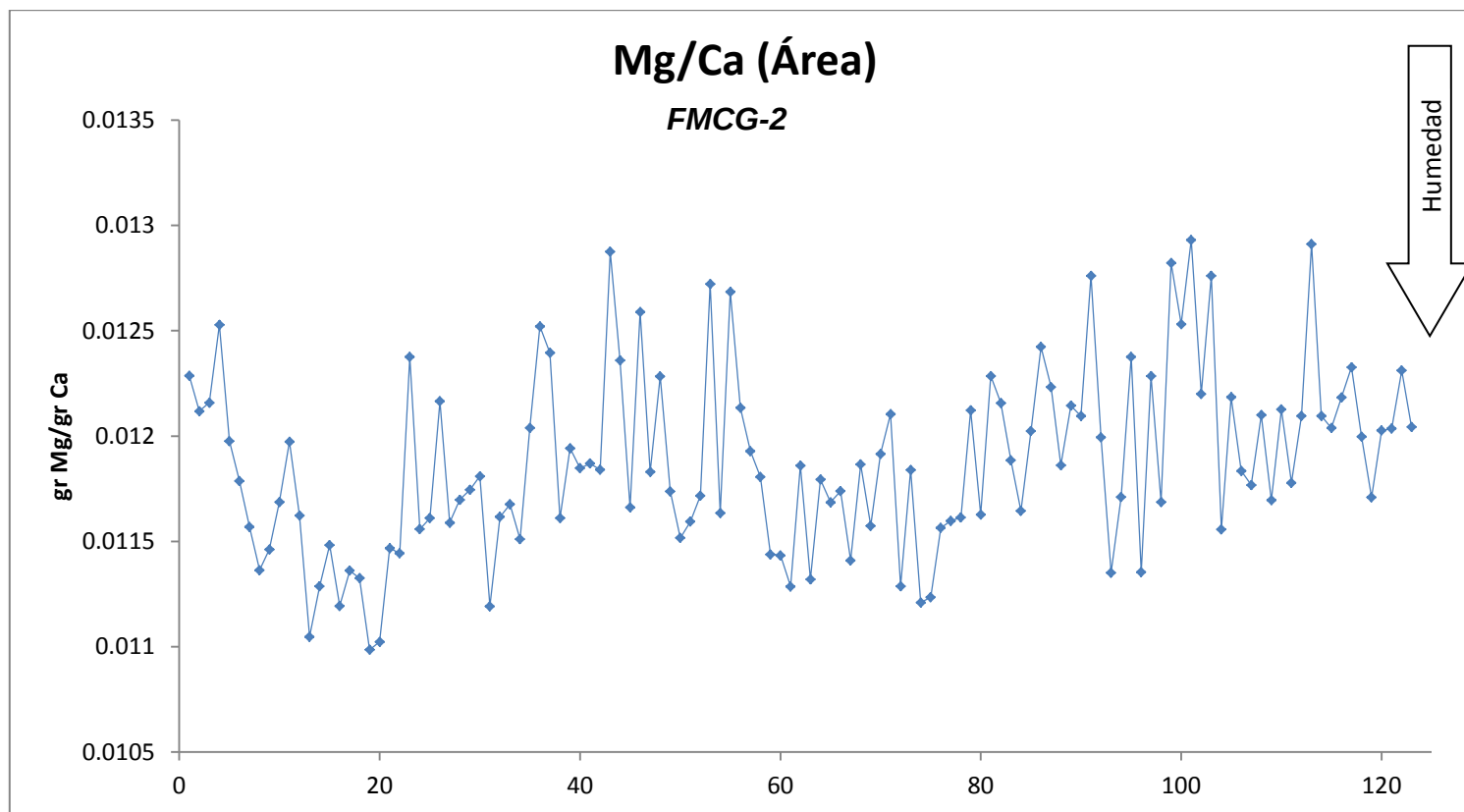


Fig 53. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-2 Utilizando la área de cada pico.

8.2.2.2 Relaciones Sr/Ca

En la figura 54 podemos observar, al igual que en la figura 53 una falta de correspondencia en la presencia de algunos picos extras en la gráfica realizada con la altura de pico, pero, igualmente la mejor correlación se obtuvo con las áreas bajo la curva (como se podrá ver en el apéndice). Y de igual manera que para la muestra FMCG-1, las cantidades del elemento presentes en la muestra son tan pequeñas que las líneas que se acerca mucho al límite de detección de la técnica para el Sr, como se comentó en la sección anterior (8.1.1).

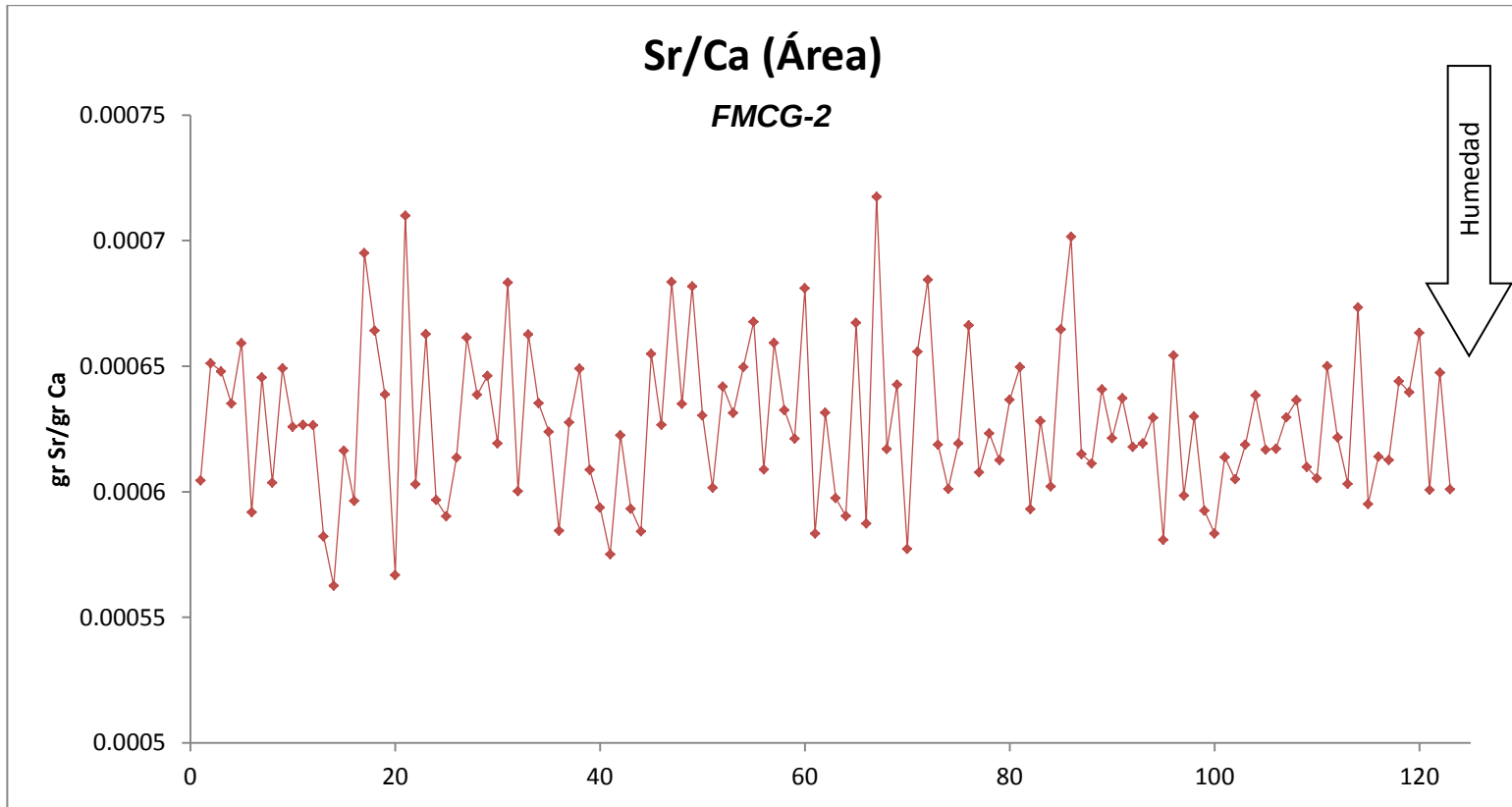


Fig 54. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-2 Utilizando la área de cada pico.

8.2.2.3 Relaciones P/Ca

En la figura 55 podremos observar las gráficas obtenidas para la relación P/Ca, donde podremos observar aumentos considerables en los puntos 65 y 67, lo que nos indica que probablemente en su momento de formación se produjeron aumentos considerables en las precipitaciones en la zona de estudio, así como una disminución anormal en los puntos 100 y 113, que son los puntos con una relación P/Ca menor al promedio, o con un valor anormalmente bajo. Una vez más, observamos distintas respuestas para los puntos de la muestra analizados para el P que para Mg y Sr, esto debido a que los procesos que gobiernan al incorporación del P a la espeleotema son distintos a los procesos que gobiernan a los otros indicadores utilizados. Mientras que la disminución de la velocidad de goteo y desgasificación favorece el incremento de la concentración de Mg y Sr, para el P la relación con las precipitaciones es inversa, debido al aumento y disminución de la actividad biológica que se produce en los suelos como respuesta a el incremento de las precipitaciones en el área, propiciando el enriquecimiento de los suelos con fosfatos y su incorporación en las aguas subterráneas al aumentarse el caudal de las mismas. En consecuencia, en el presenta trabajo se postulan los incrementos en la concentración de P en la estalagmita como una respuesta al incremento de las precipitaciones en la zona de estudio. Como podemos observar en las gráficas posteriores, para los análisis realizados utilizando el área bajo la curva, éstos postulados parecieran ser consistentes dado que los mayores incrementos en la cantidad de P en la muestra son consistentes con la disminución de las cantidades de Mg para los puntos analizados de la muestra.

En la figura 56 podemos observar la correlación entre las relaciones Mg/Ca y Sr/Ca donde observamos una ligera tendencia positiva entre ambas, lo que nos hace pensar que los procesos que incorporan Sr y Mg en las muestra están íntimamente relacionados o son los mismos, por lo que es correcta la asunción de que ambos están gobernados por la velocidad de goteo y las altas tasas de desgasificación de las aguas

subterráneas conllevan a una mayor incorporación de éstos elementos en períodos de sequía.

En la figura 57 podemos observar, lo que parece ser una correlación positiva entre las relaciones P/Ca y Sr/Ca , aunque existe dispersión de la data, lo que nos indica que probablemente si los procesos que gobiernan la incorporación de éstos elementos en la calcita durante la formación de la espeleotema no son los mismos pueden estar relacionados, pero parecieran trabajar de manera opuesta como respuesta a la humedad del sistema, lo que corrobora lo postulado anteriormente

En la figura 58, podemos observar una gran dispersión de la data en la correlación entre las relaciones Mg/Ca y P/Ca lo que nos indica que no hay relación alguna entre los procesos que gobiernan la incorporación del Mg y el P en la calcita durante la formación de la muestra FMCG-1.

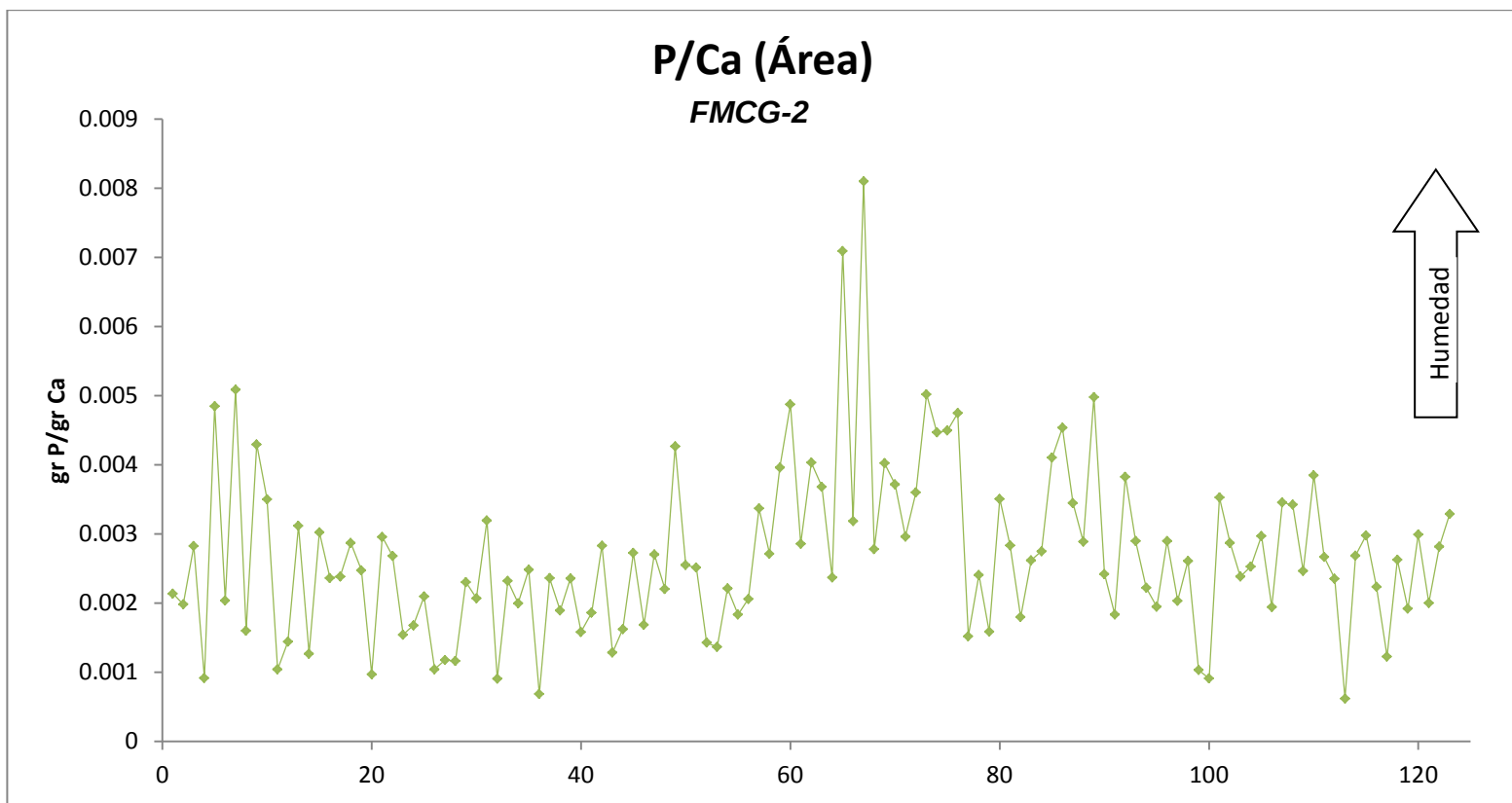


Fig 55. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-2 Utilizando el área de cada pico.

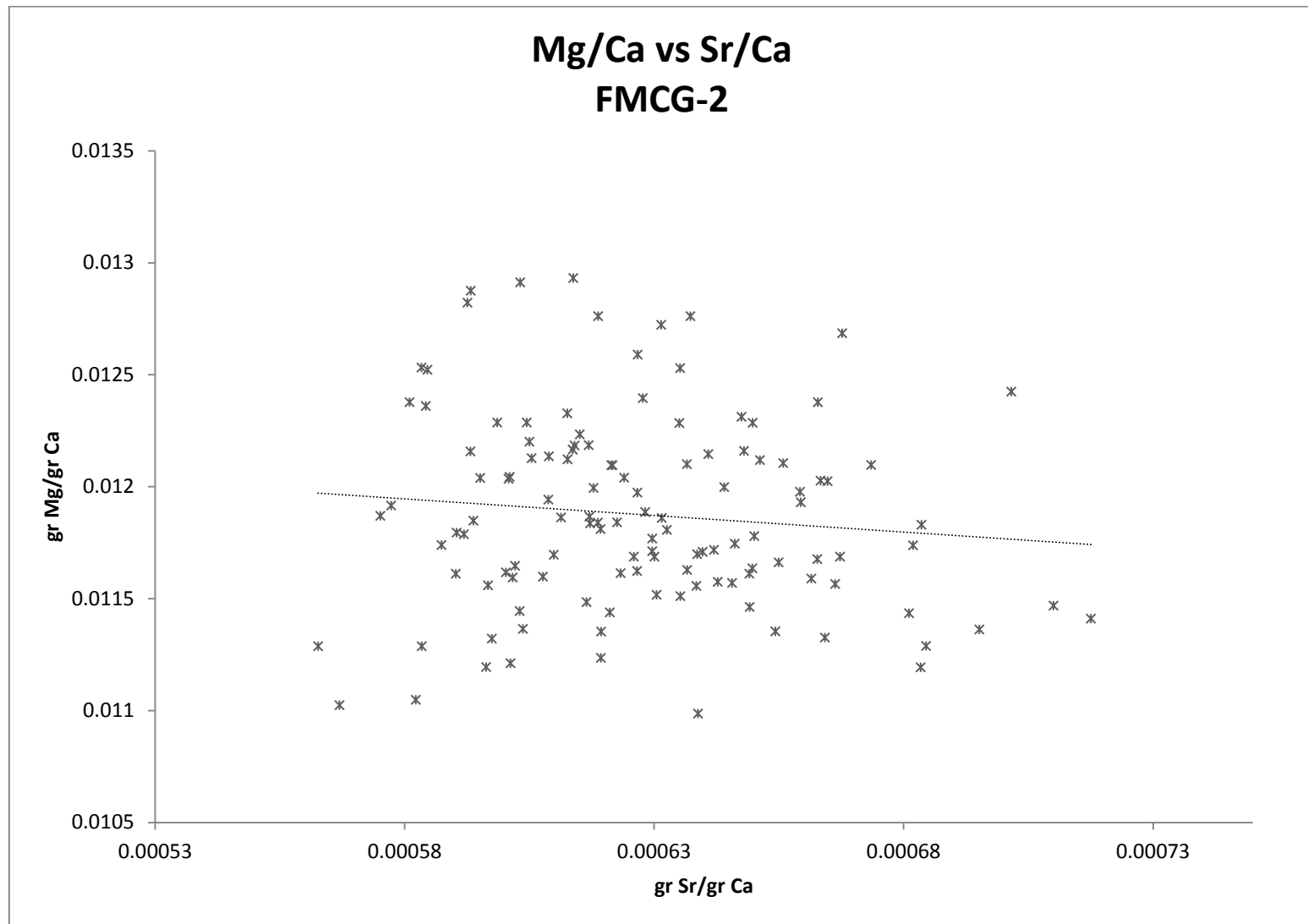


Fig 56. Correlación entre las relaciones Mg/Ca y Sr/Ca para la muestra FMCG-2.

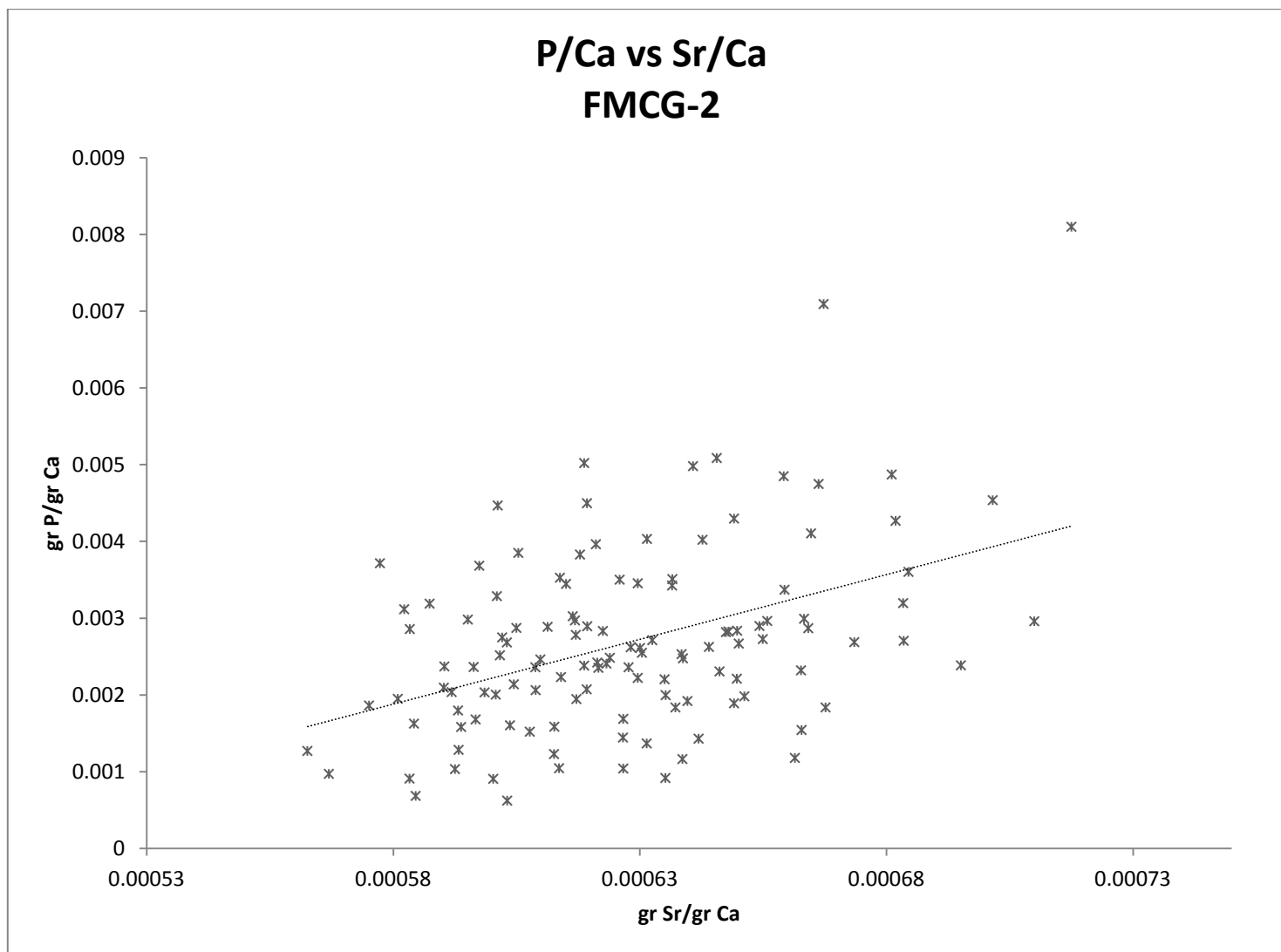


Fig 57. Correlación entre las relaciones P/Ca y Sr/Ca para la muestra FMCG-2.

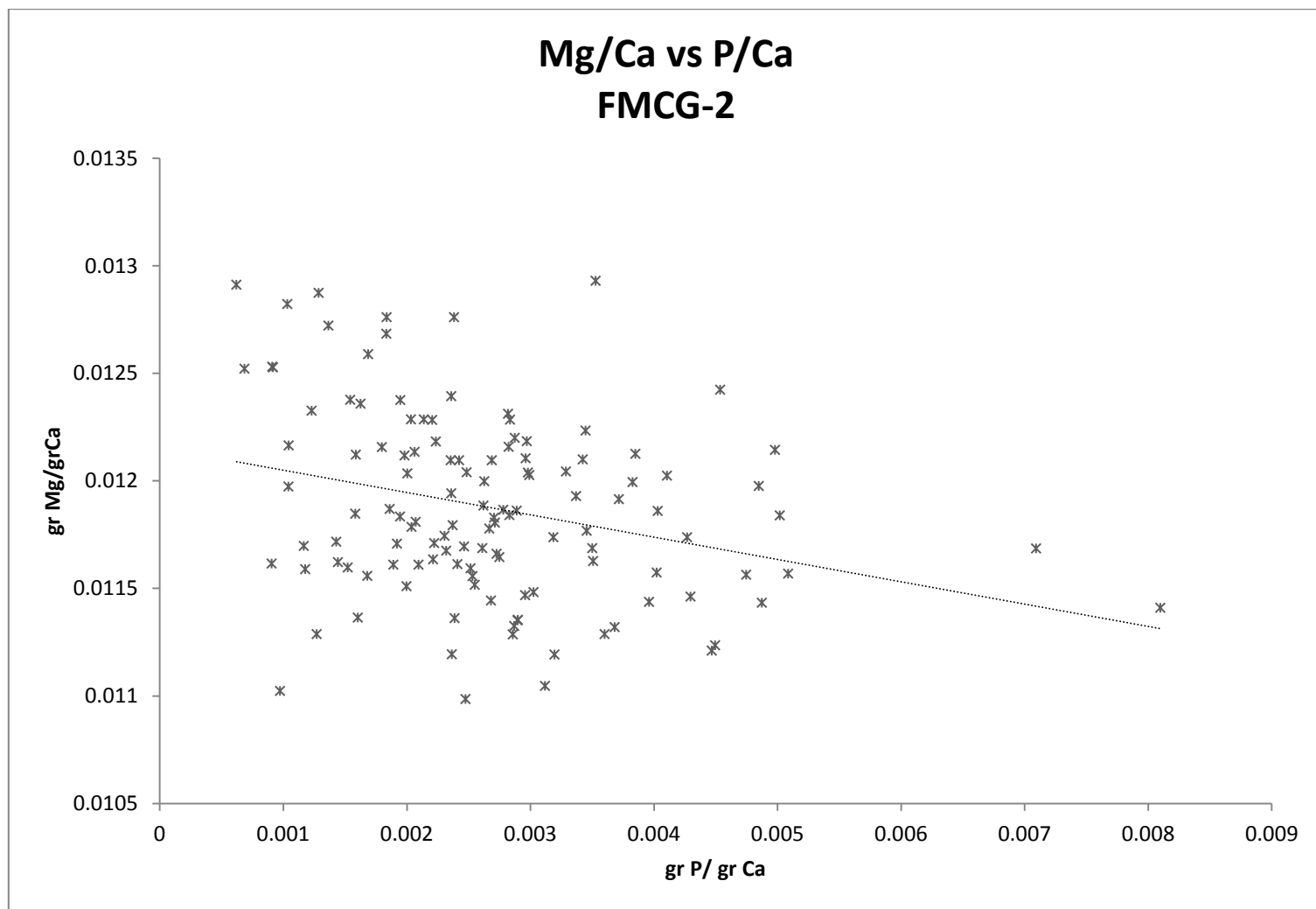


Fig 58. *Correlación entre las relaciones Mg/Ca y P/Ca para la muestra FMCG-2.*

8.3 Análisis de Series temporales para FMCG-1 y FMCG-2.

Como se comentó en la sección 4.4.1.3, se han realizado estudios para determinar el tiempo medio de crecimiento de las estalagmitas en climas templados y tropicales, obteniéndose velocidades de crecimiento normales de 300-500 $\mu\text{m/año}$ para climas subtropicales y velocidades de 10-100 $\mu\text{m/año}$ para climas más templados ^[34], esto, por supuesto con ciertas condiciones de presión y humedad dentro de las cuevas donde se generan las mismas, con la finalidad de determinar o comprobar si la técnica es apropiada para la observación de fenómenos paleoclimáticos donde se pueda determinar ciclos de 2, 3 o 4 orden, tomamos los índices menor, mayor y promedio de crecimiento de las estalagmitas (como una referencia debido a no haberse realizado pruebas para la datación de las muestras por radiocarbono o por la serie U/Th), para establecer una escala temporal de crecimiento de las muestras.

Debido a la ausencia de datos que permitan establecer una datación absoluta de los cuerpos de espeleotemas analizados se procedió a utilizar los datos propuestos en la literatura para determinar “posibles” tasas de crecimiento de las muestras analizadas. En este sentido se asignaron rangos de crecimiento de 100, 55 y 10 $\mu\text{m/año}$, los cuales fueron evaluados de manera independiente. Es claro que estas tasas de crecimiento son solo una aproximación y no reflejan de manera real la velocidad de crecimiento de las muestras analizadas. Sin embargo, la designación de las tasas de crecimiento son necesarias para postular posibles ciclos paleoclimáticos (con la ayuda de análisis de series de tiempo con transformadas de Fourier) a lo largo del tiempo probable de formación de las muestras. Para las muestras FMCG-1 y FMCG-2 utilizando un rango tiempos de crecimiento (100 a 10 $\mu\text{m/año}$) para un posterior análisis de series de tiempo con transformadas de Fourier para la detección de posibles ciclos paleoclimáticos a lo largo del tiempo de formación de las muestras.

Para la muestra FMCG-1 se obtuvo que el tiempo de crecimiento desde su base hasta su extremo superior pudo haber sido de 810 años si su ritmo de crecimiento fuese de $100\text{ }\mu\text{m/año}$, de 1472.72 años si su ritmo de crecimiento fuese de $55\text{ }\mu\text{m/año}$ o de 8100 años si su ritmo de crecimiento fuese de $10\text{ }\mu\text{m/año}$ o. En las figuras 59 a 67 observamos la que sería la progresión temporal de los análisis observados si la muestra hubiera tenido velocidades de crecimiento de 10, 100 y $55\text{ }\mu\text{m/año}$

Para la muestra FMCG-2, tomando su longitud total antes de ser cortada, y quitando 1 cm de la base que es fue de puro mármol de senda propio de la cueva donde fue colectada la muestra, obtenemos un total de 41 cm de longitud de crecimiento, donde si su ritmo de crecimiento fue de $100\text{ }\mu\text{m/año}$ ella habría tardado 4100 años en alcanzar su longitud, 41000 años si su ritmo de crecimiento hubiera sido de $10\text{ }\mu\text{m/año}$ y 7454.54 años si su ritmo de crecimiento hubiera sido de $55\text{ }\mu\text{m/año}$. En las figuras 68 a 76 observamos la que sería la progresión temporal de los análisis observados si la muestra hubiera tenido velocidades de crecimiento de 10, 100 y $55\text{ }\mu\text{m/año}$

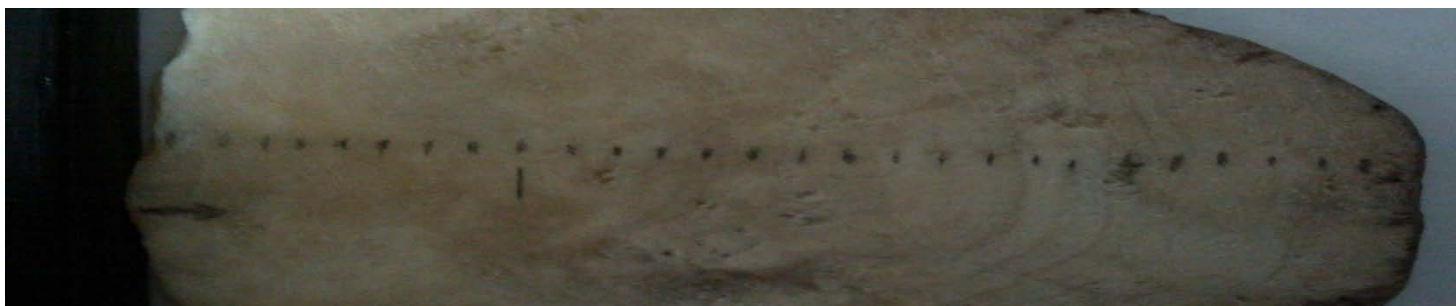
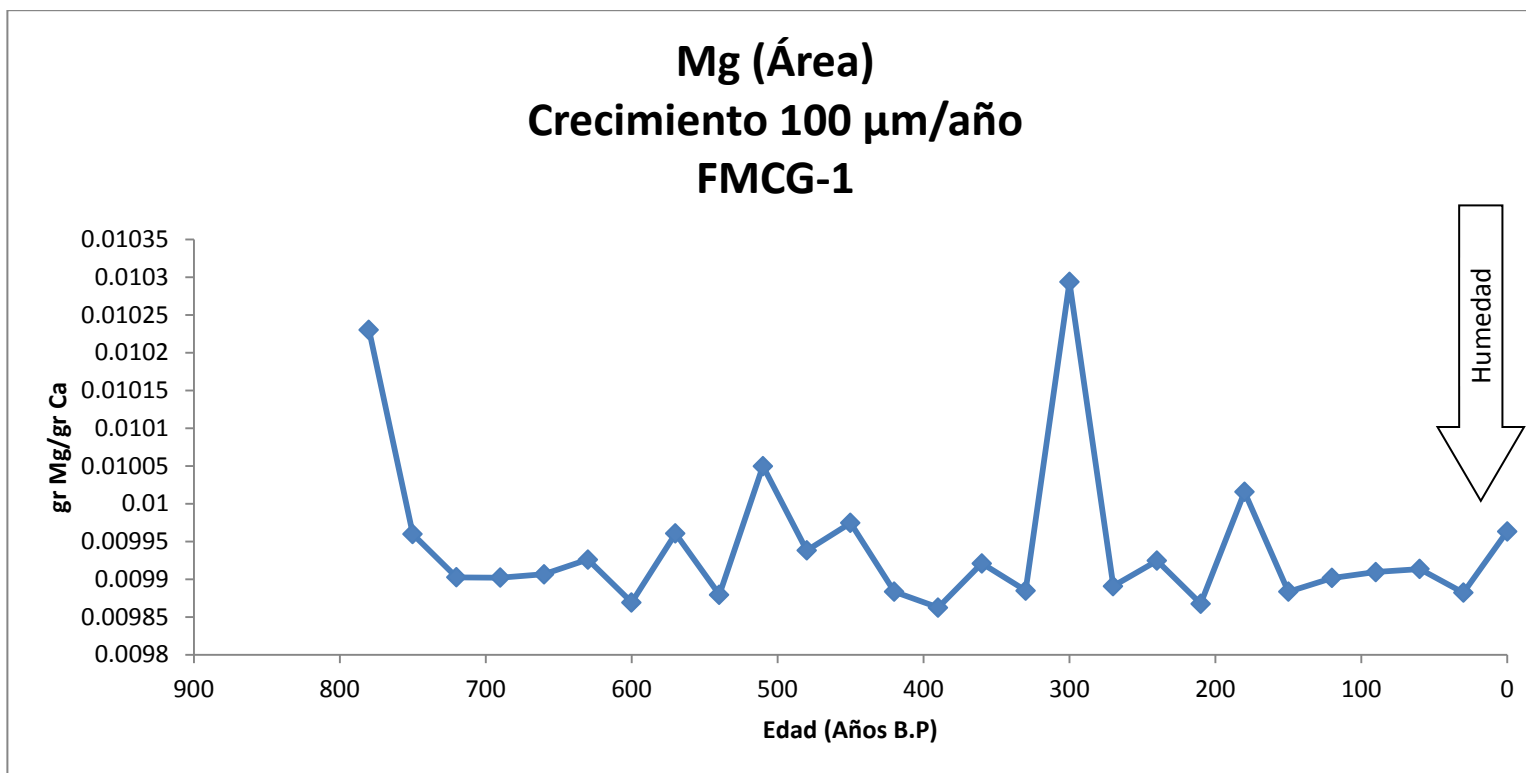


Fig 59. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-1 con una tasa de crecimiento hipotética de 100 $\mu\text{m}/\text{año}$.

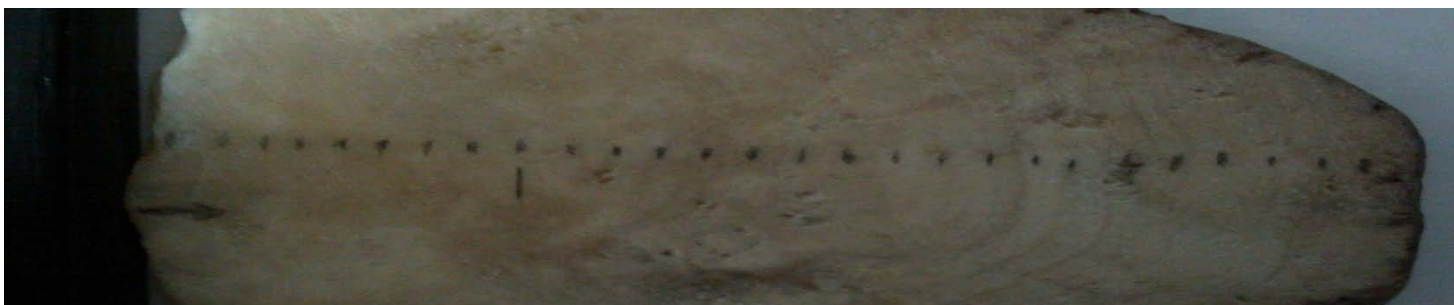
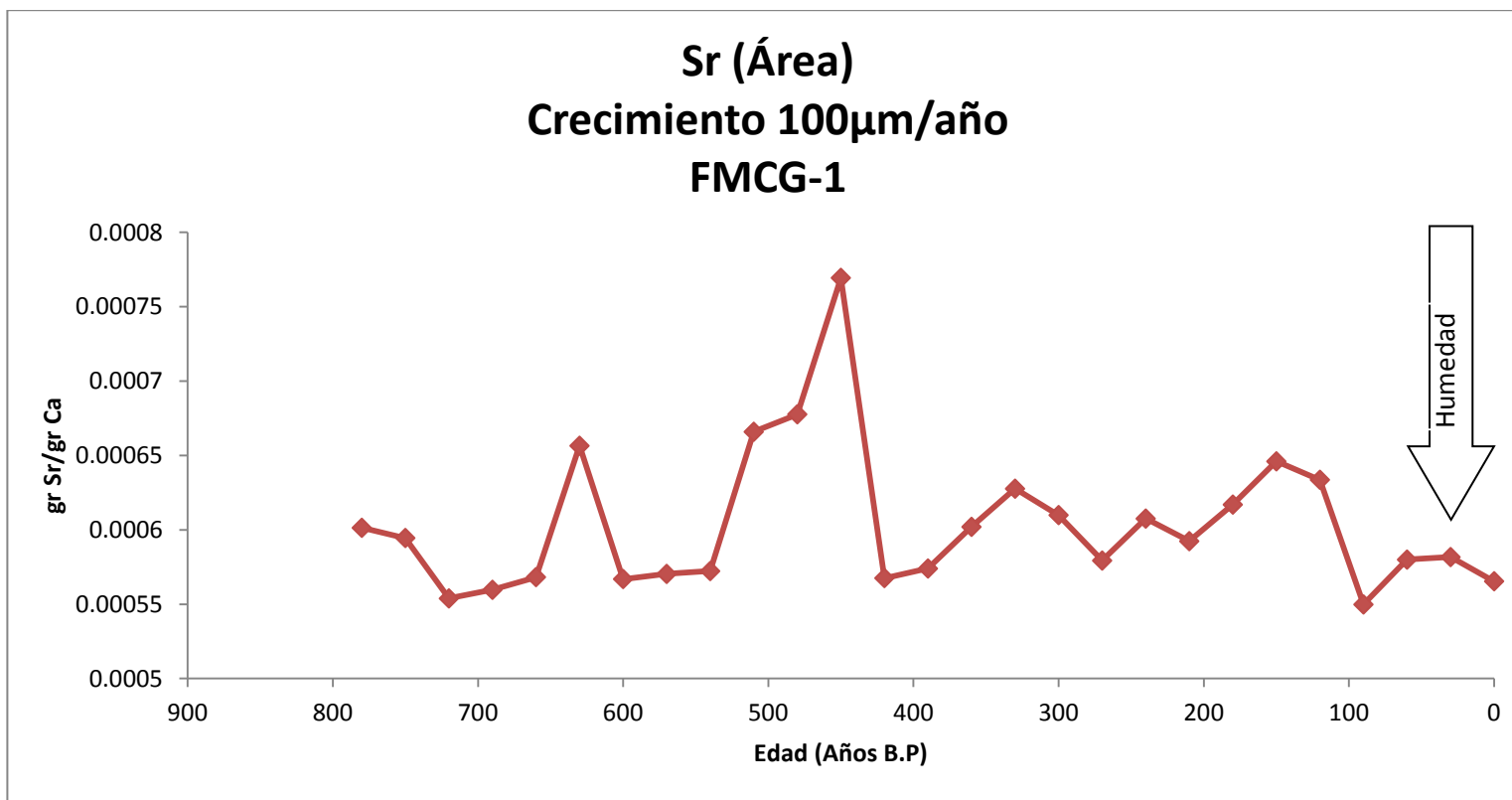


Fig 60. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-1 con una tasa de crecimiento hipotética de 100 µm/año.

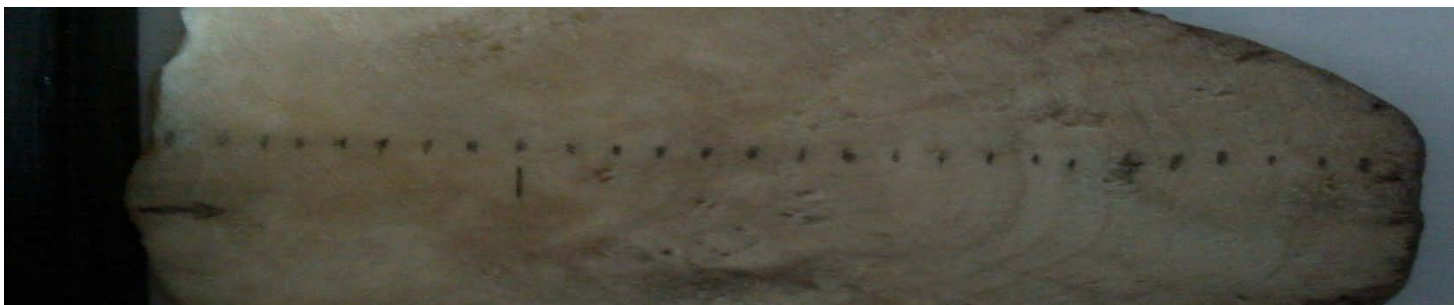
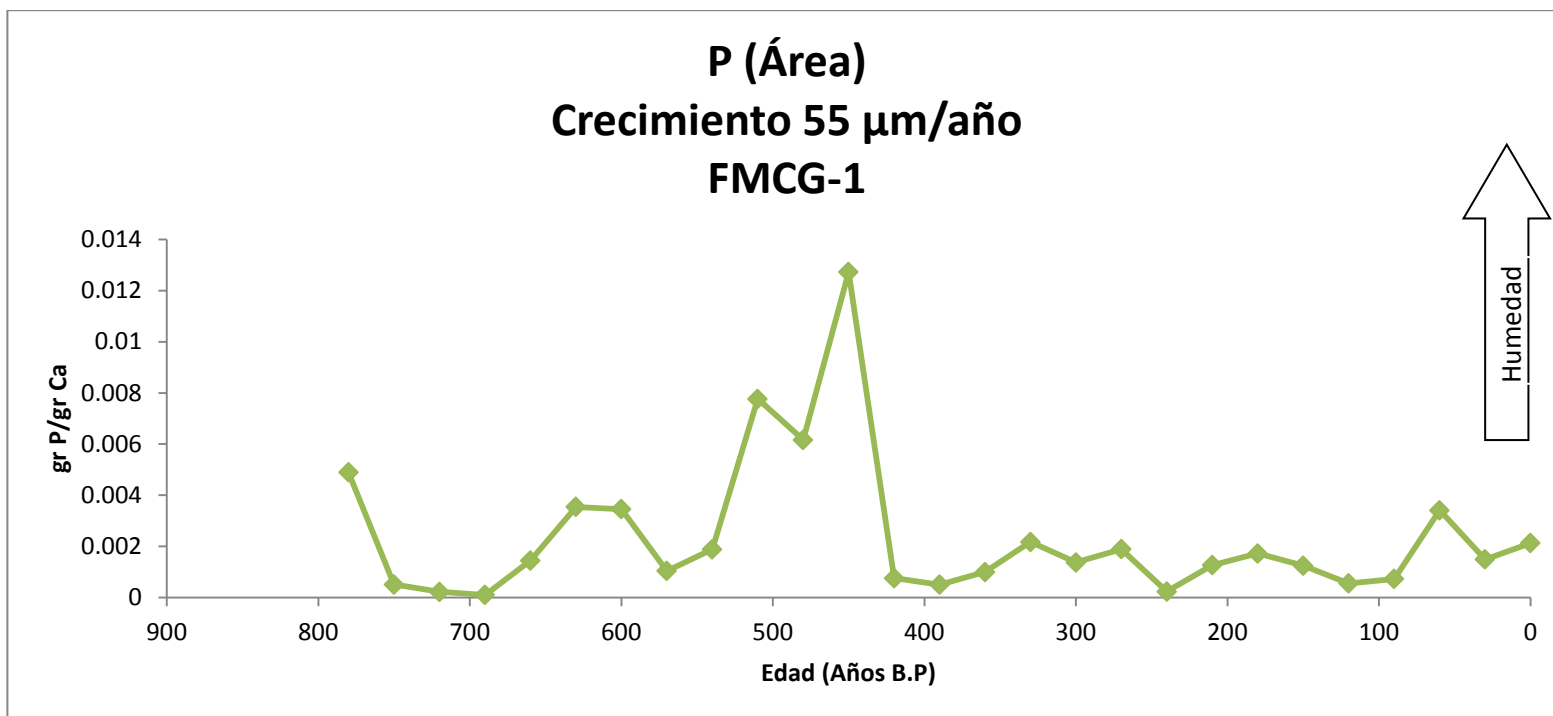


Fig 61. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-1 con una tasa de crecimiento hipotética de 100 $\mu\text{m}/\text{año}$.

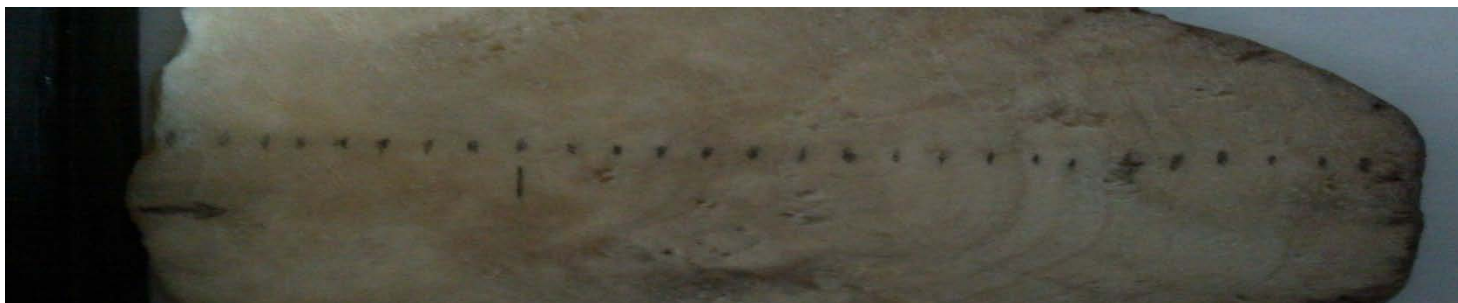
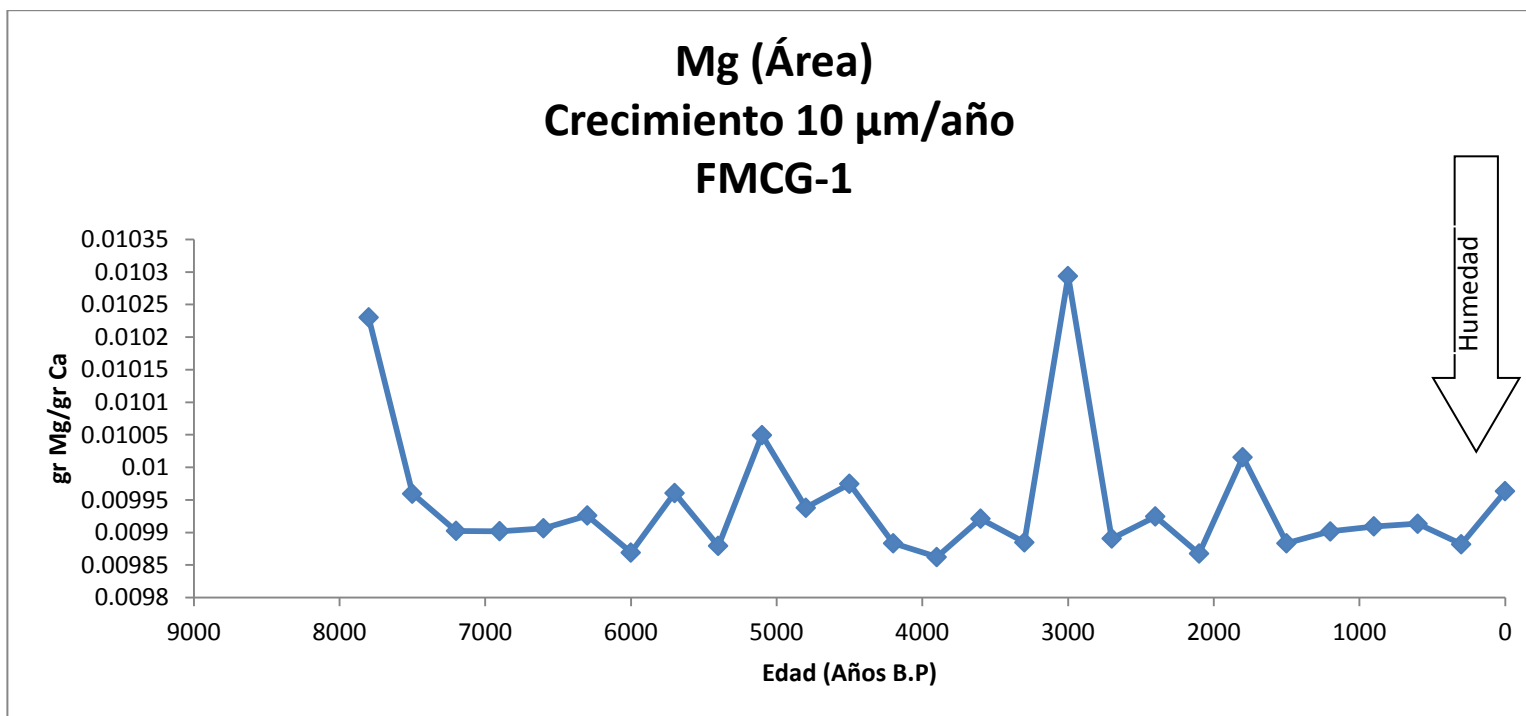


Fig 62. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-1 con una tasa de crecimiento hipotética de 10 $\mu\text{m}/\text{año}$.

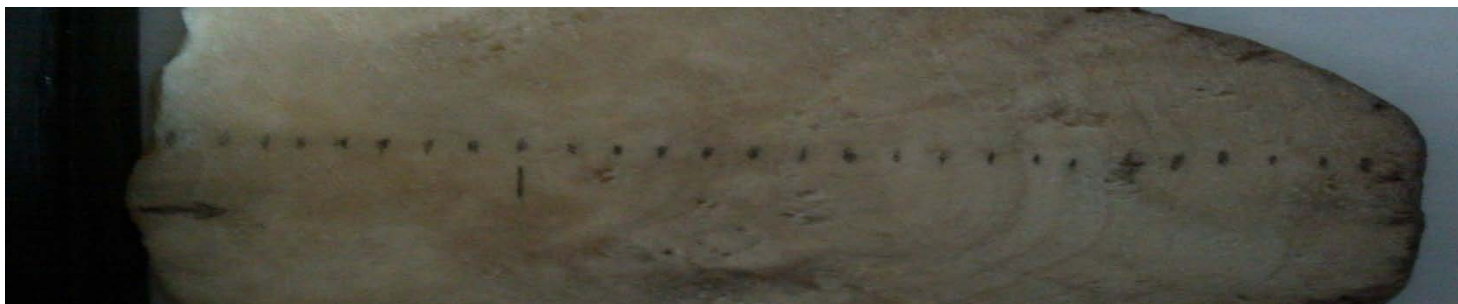
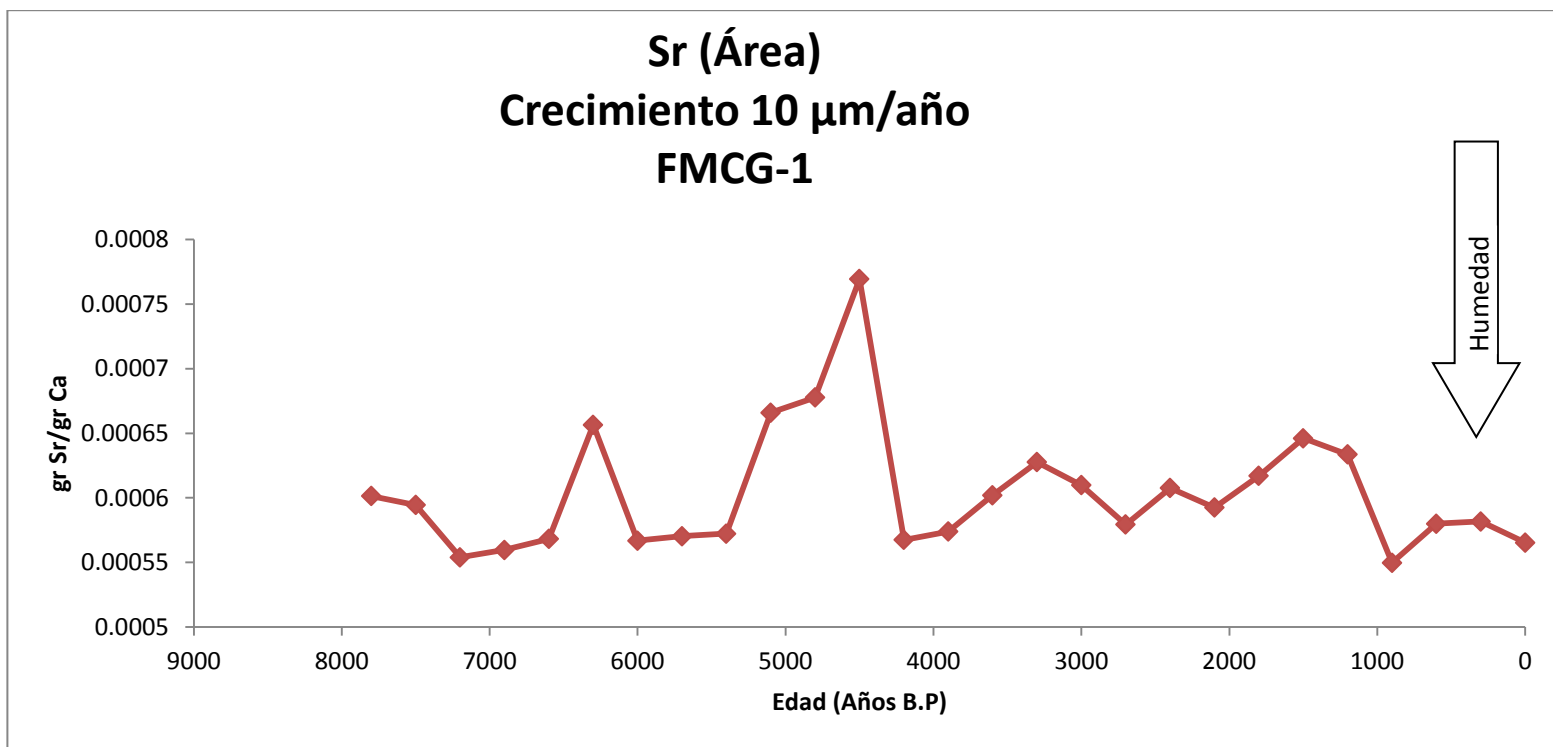


Fig 63. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-1 con una tasa de crecimiento hipotética de 10 $\mu\text{m}/\text{año}$.

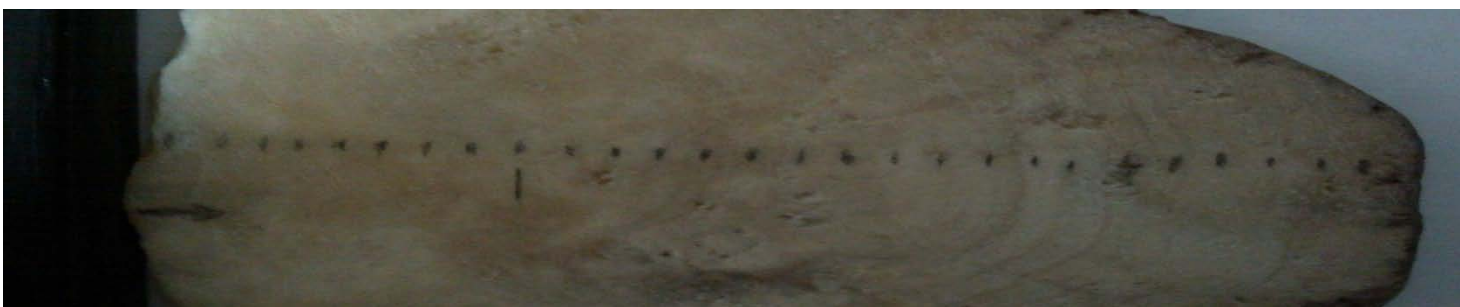
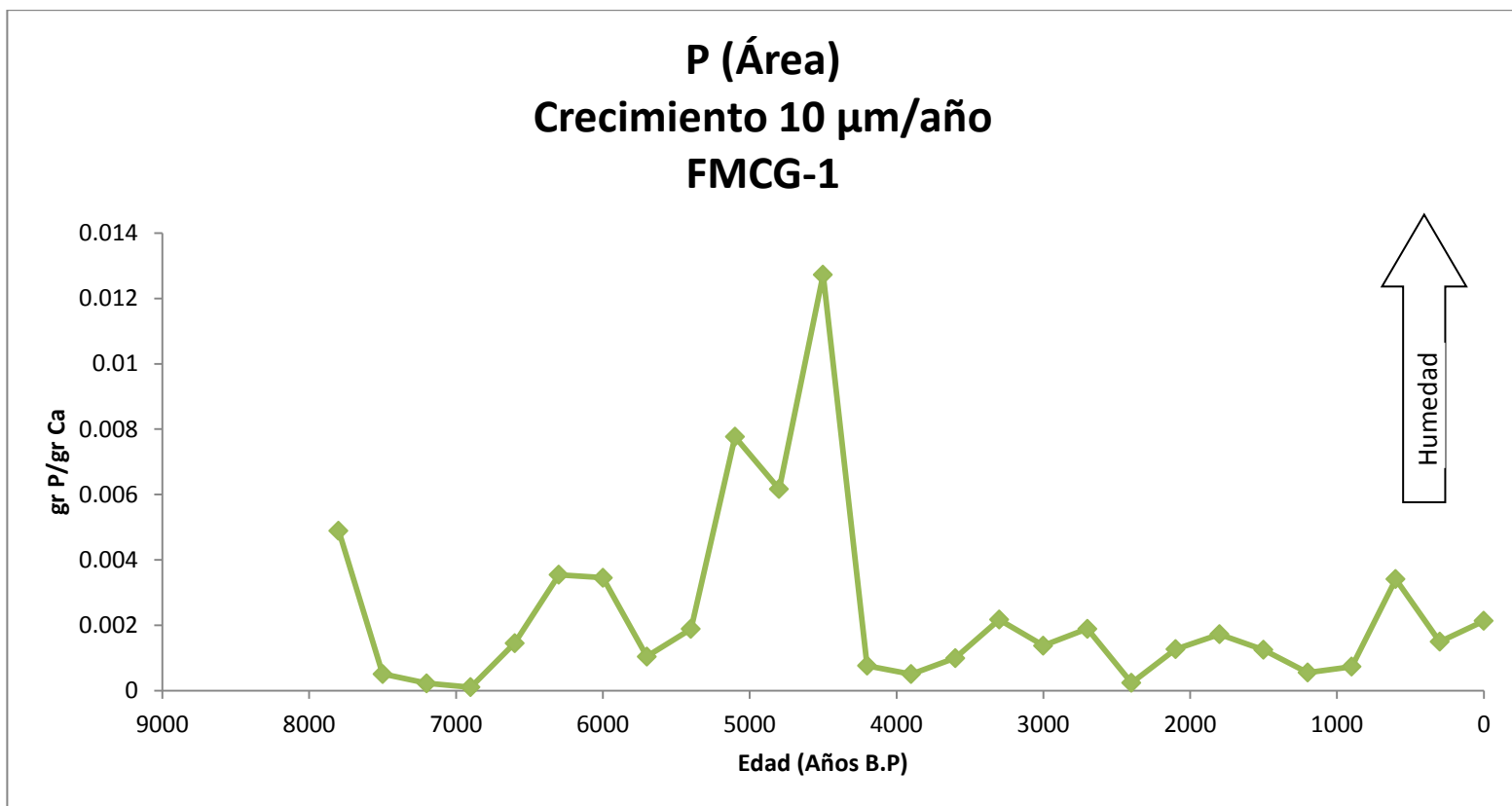


Fig 64. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-1 con una taza de crecimiento hipotética de 10 $\mu\text{m}/\text{año}$.

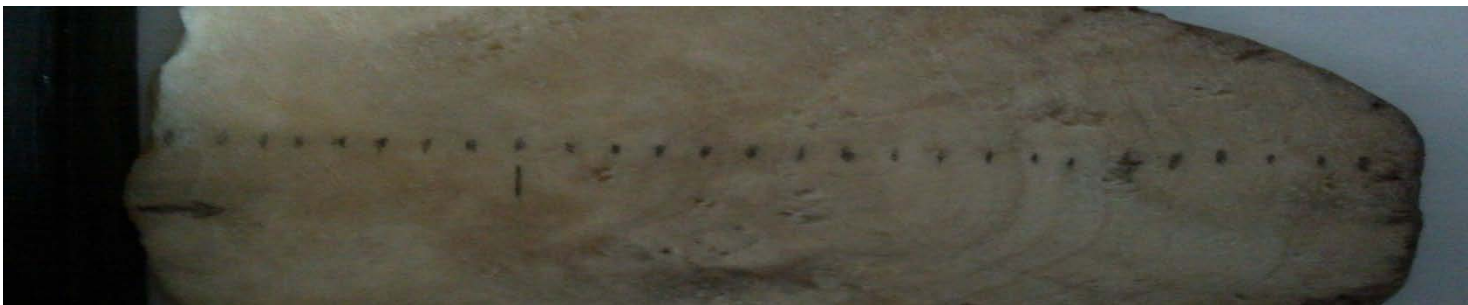
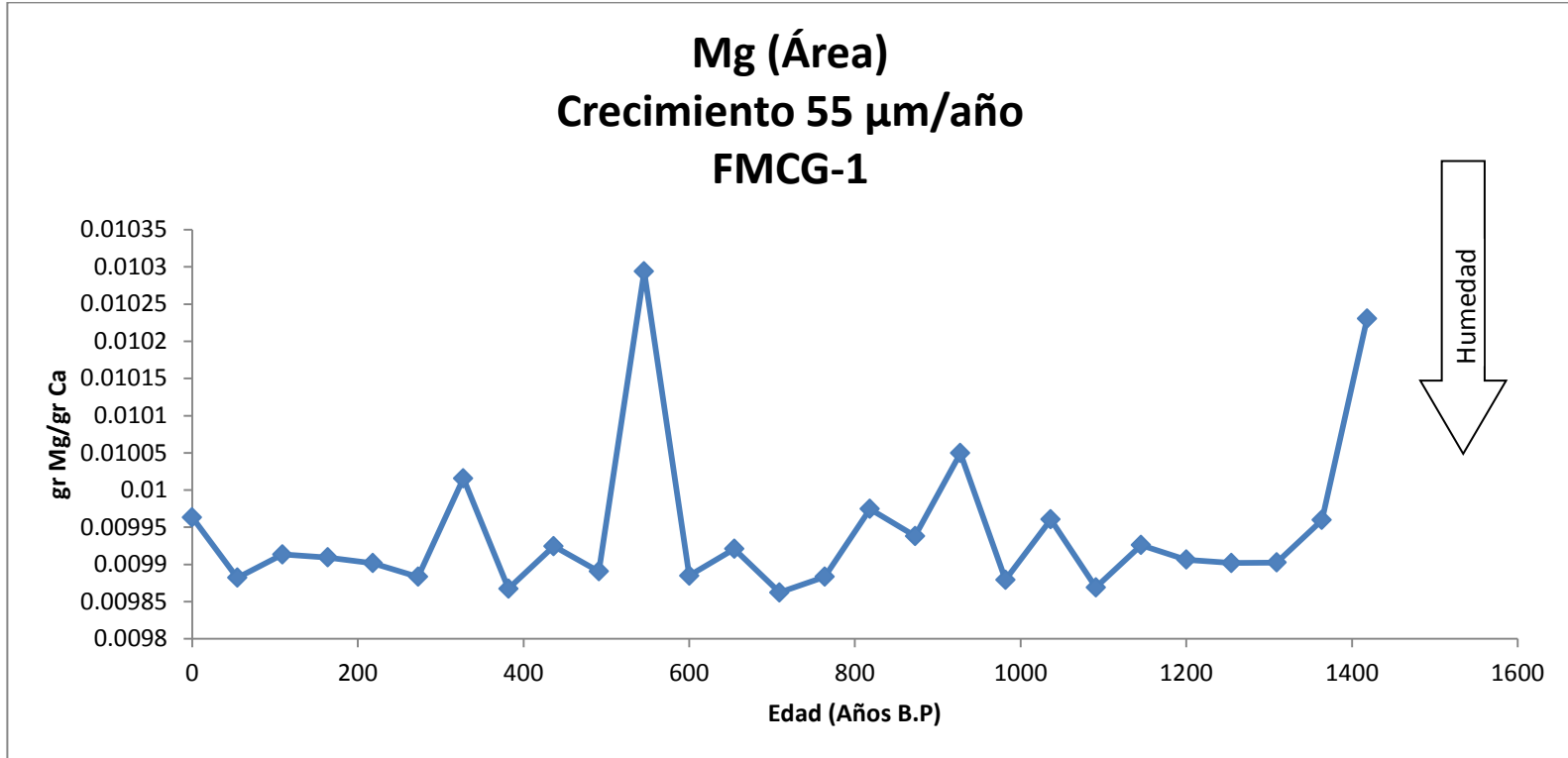


Fig 65. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-1 con una tasa de crecimiento hipotética de 55 $\mu\text{m}/\text{año}$.

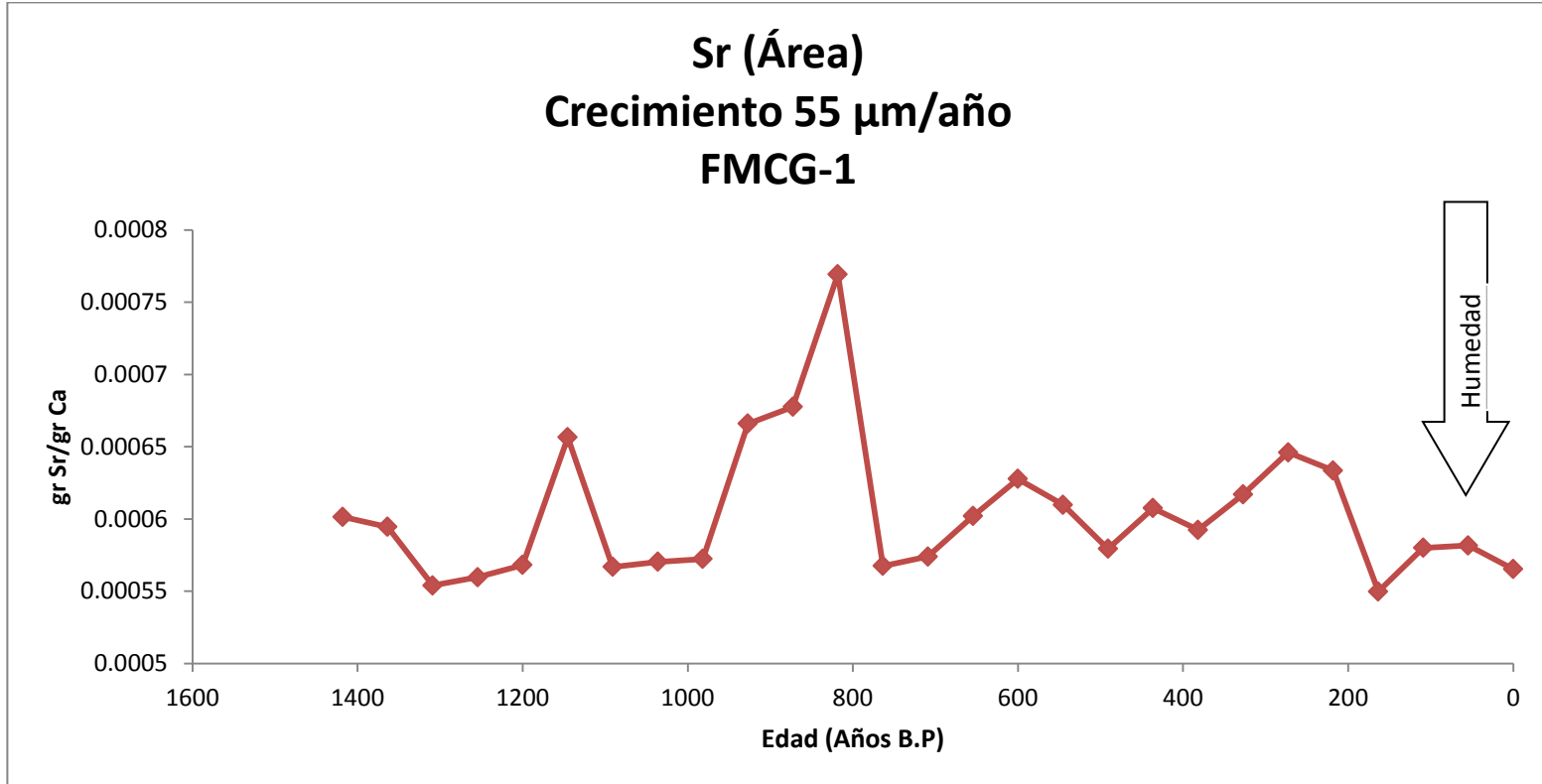


Fig 66. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-1 con una tasa de crecimiento hipotética de 55 $\mu\text{m}/\text{año}$.

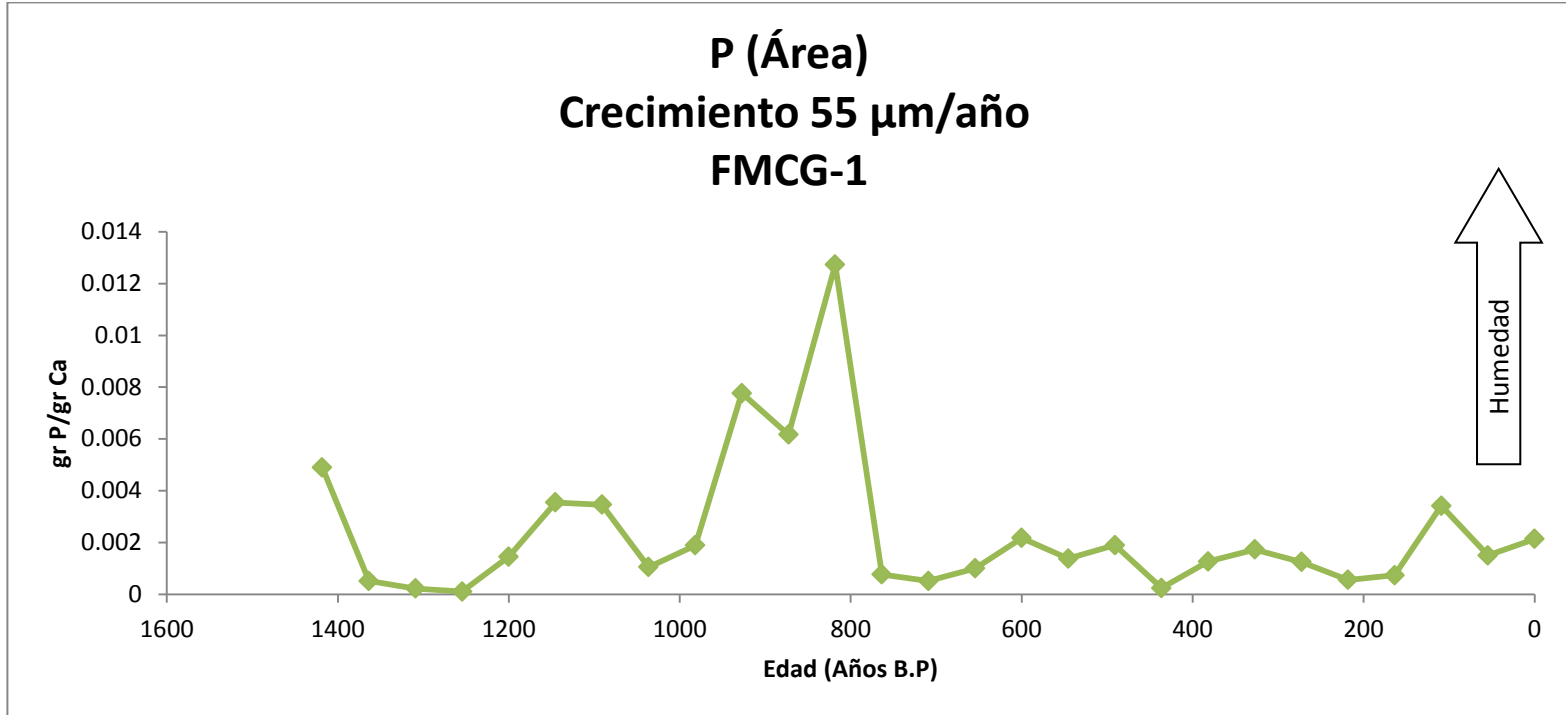


Fig 67. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-1 con una tasa de crecimiento hipotética de 55 $\mu\text{m}/\text{año}$.

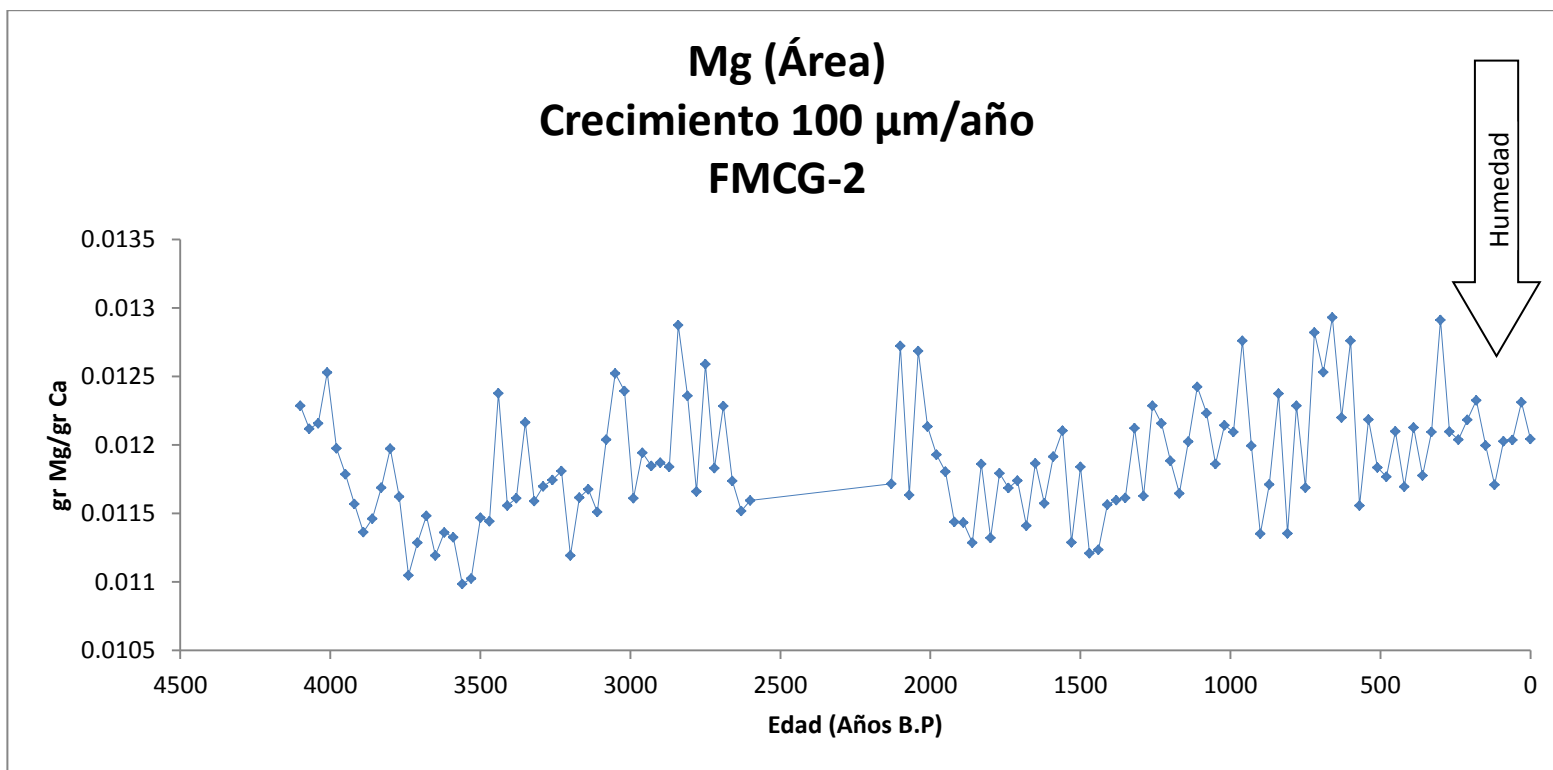


Fig 68. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-2 con una tasa de crecimiento hipotética de 100 $\mu\text{m}/\text{año}$.

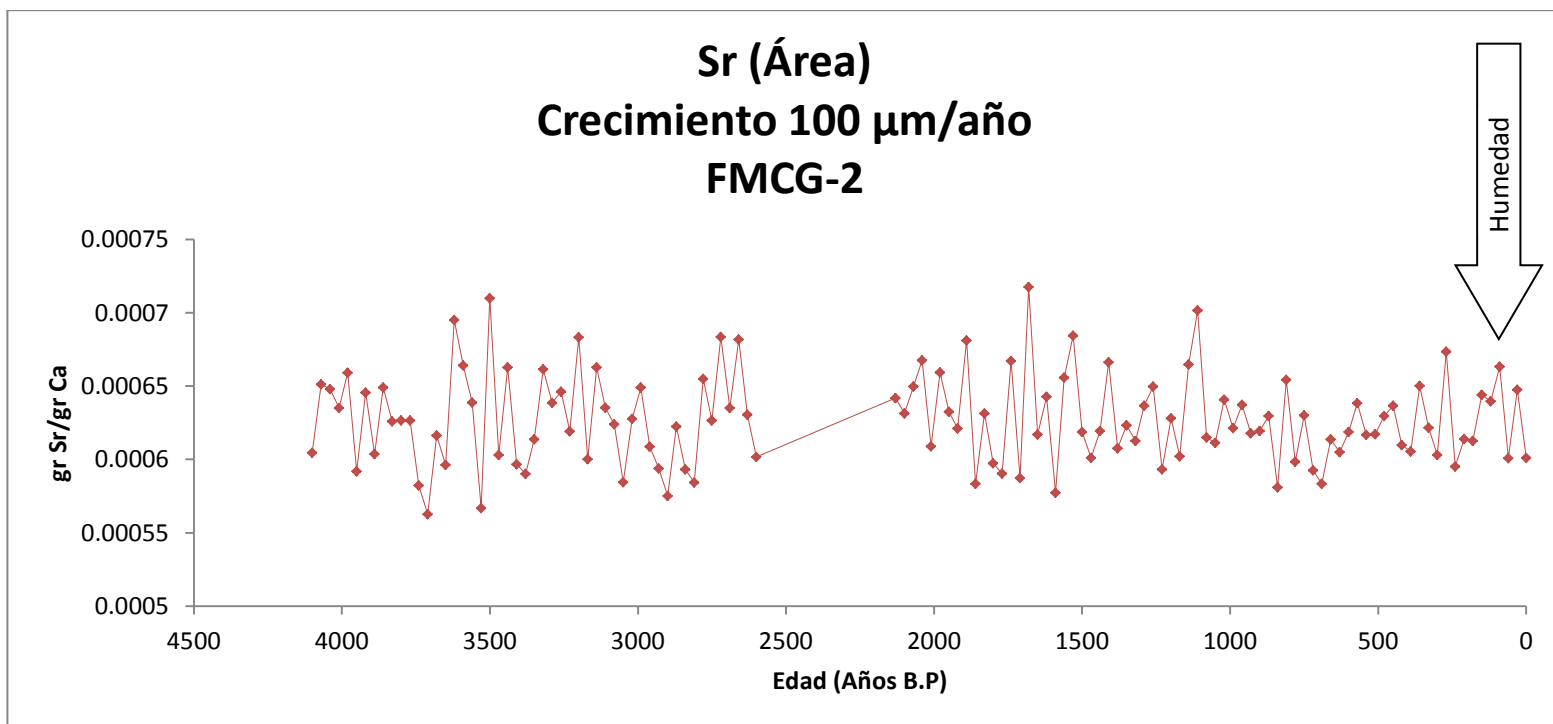


Fig 69. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 100 $\mu\text{m}/\text{año}$.

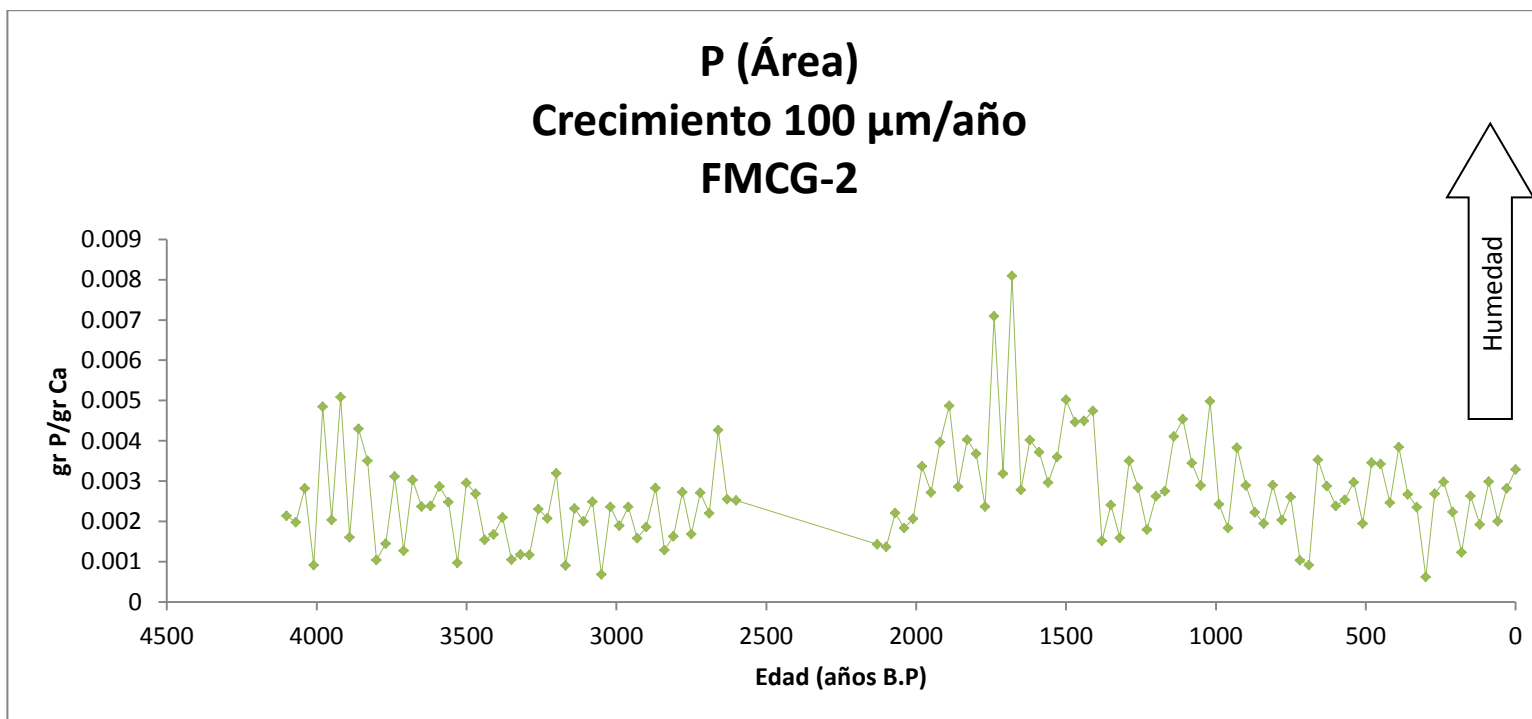


Fig 70. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 100 $\mu\text{m}/\text{año}$.

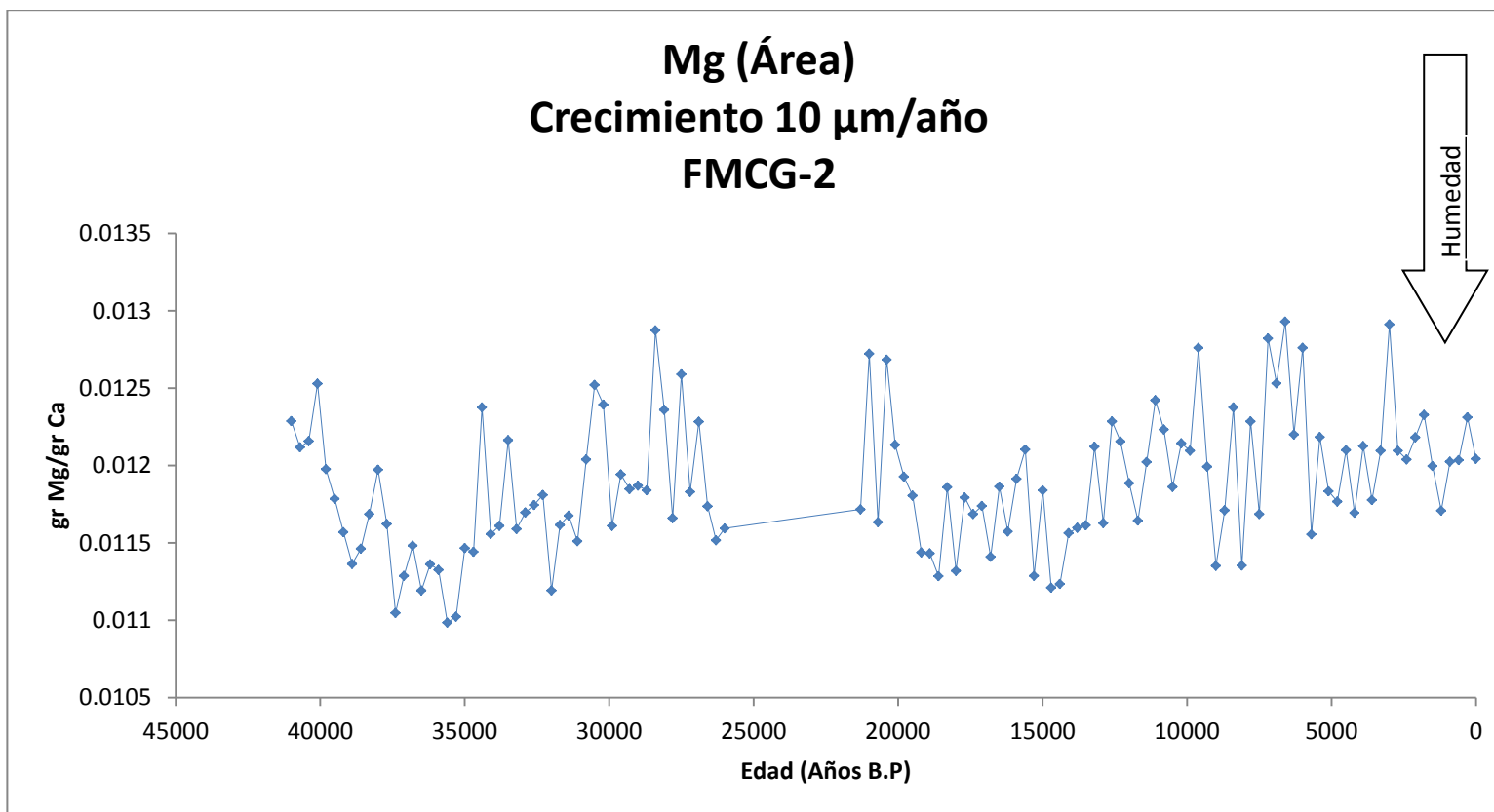


Fig 71. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-2 con una tasa de crecimiento hipotética de 10 $\mu\text{m}/\text{año}$.

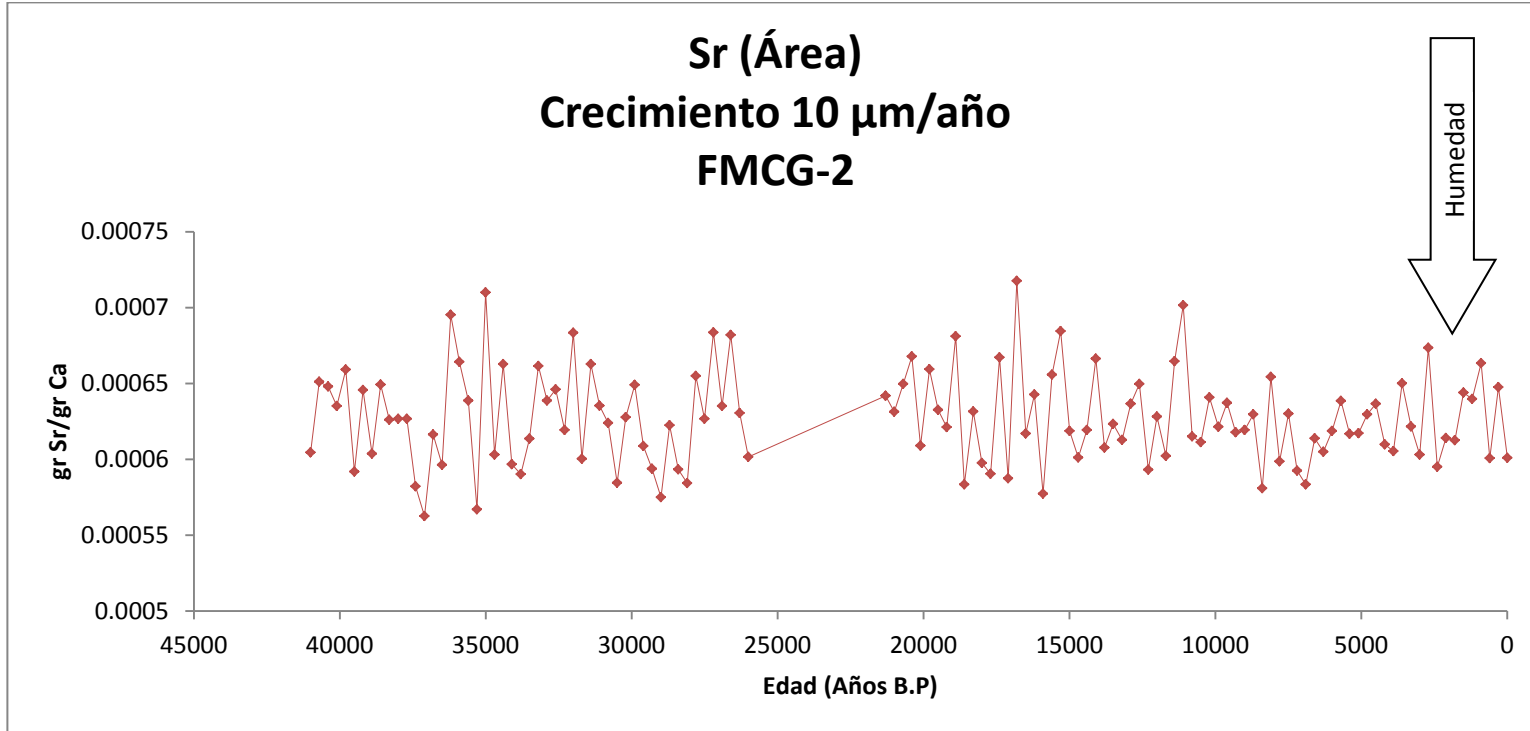


Fig 72. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 10 $\mu\text{m}/\text{año}$.

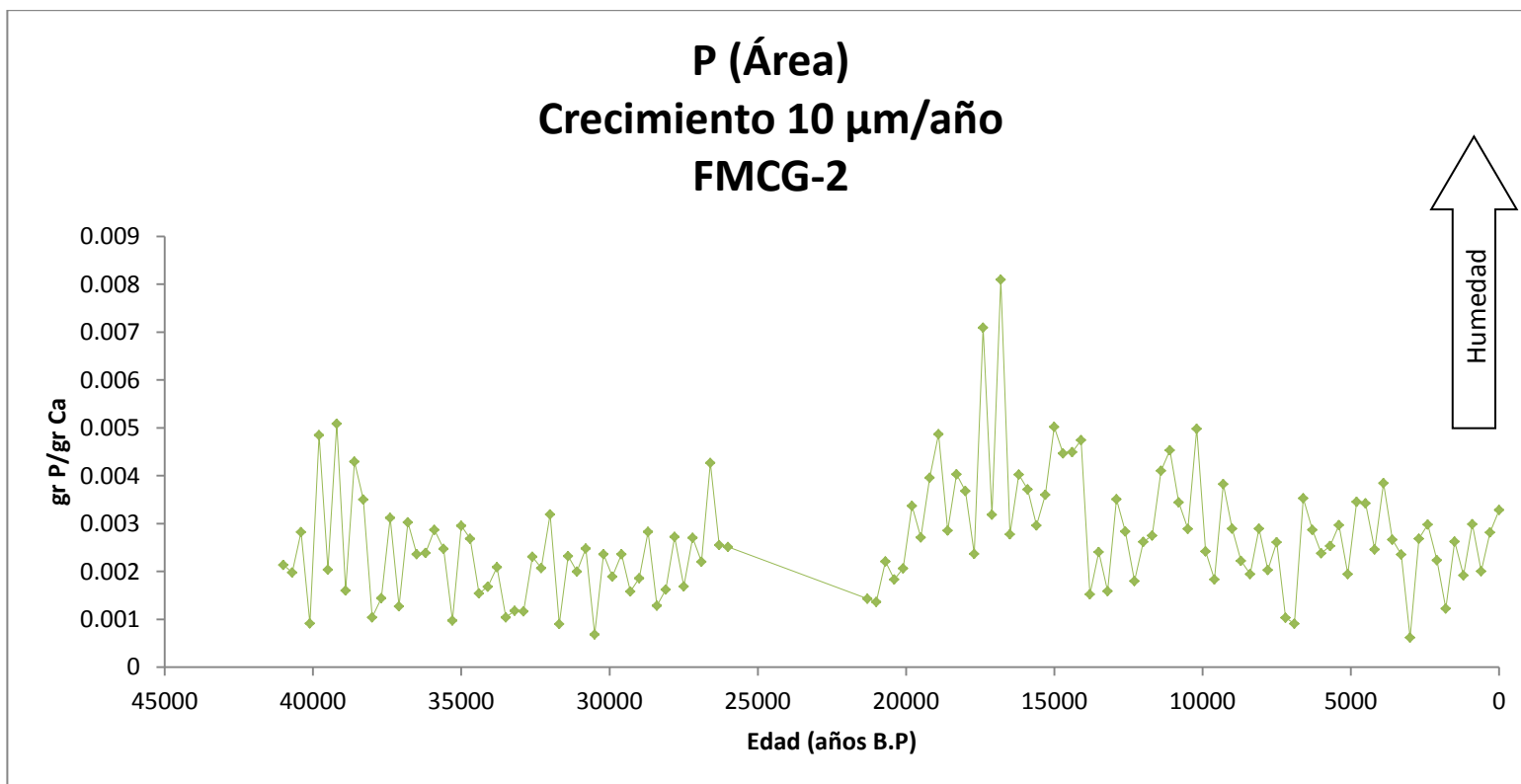


Fig 73. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-2 con una tasa de crecimiento hipotética de 10 $\mu\text{m}/\text{año}$.

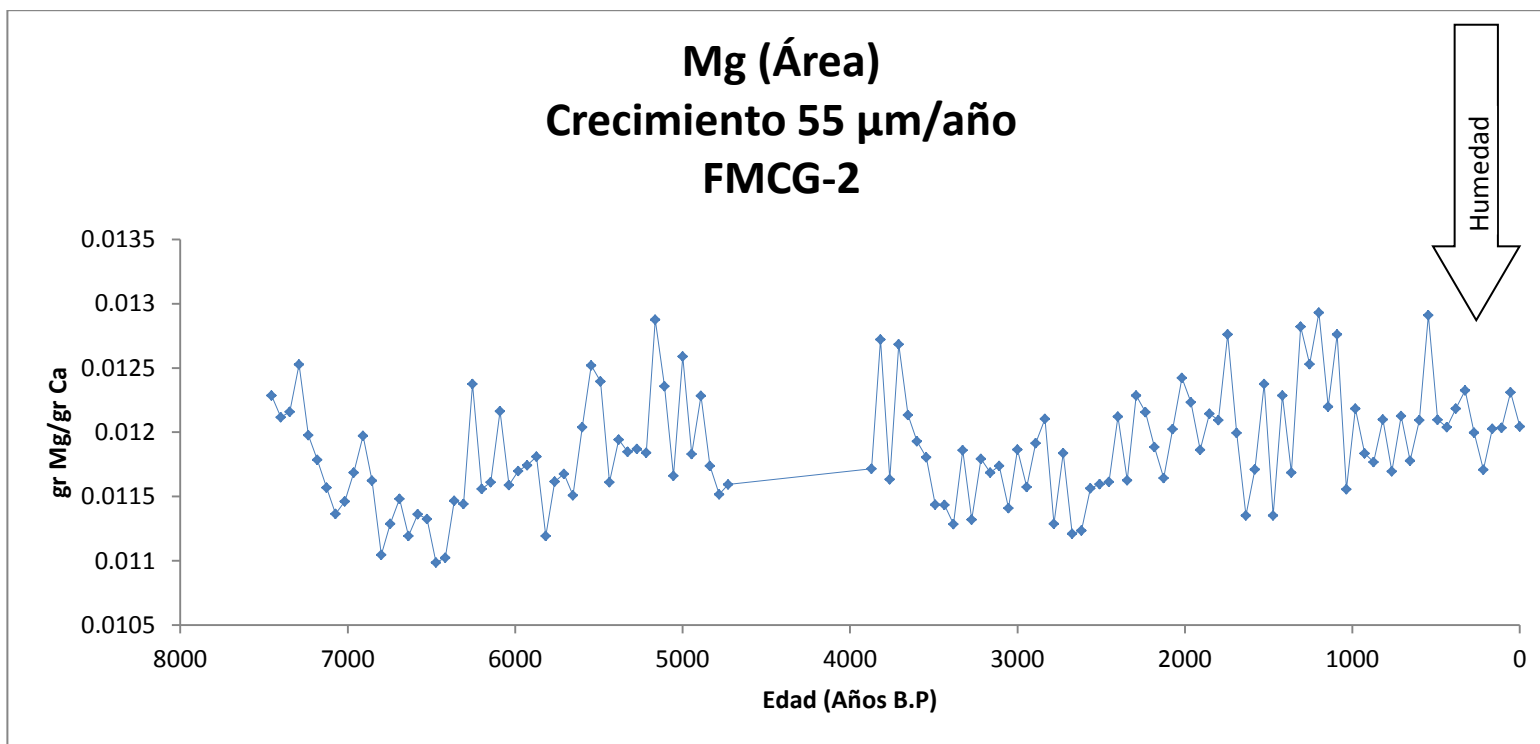


Fig 74. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 55 $\mu\text{m}/\text{año}$.

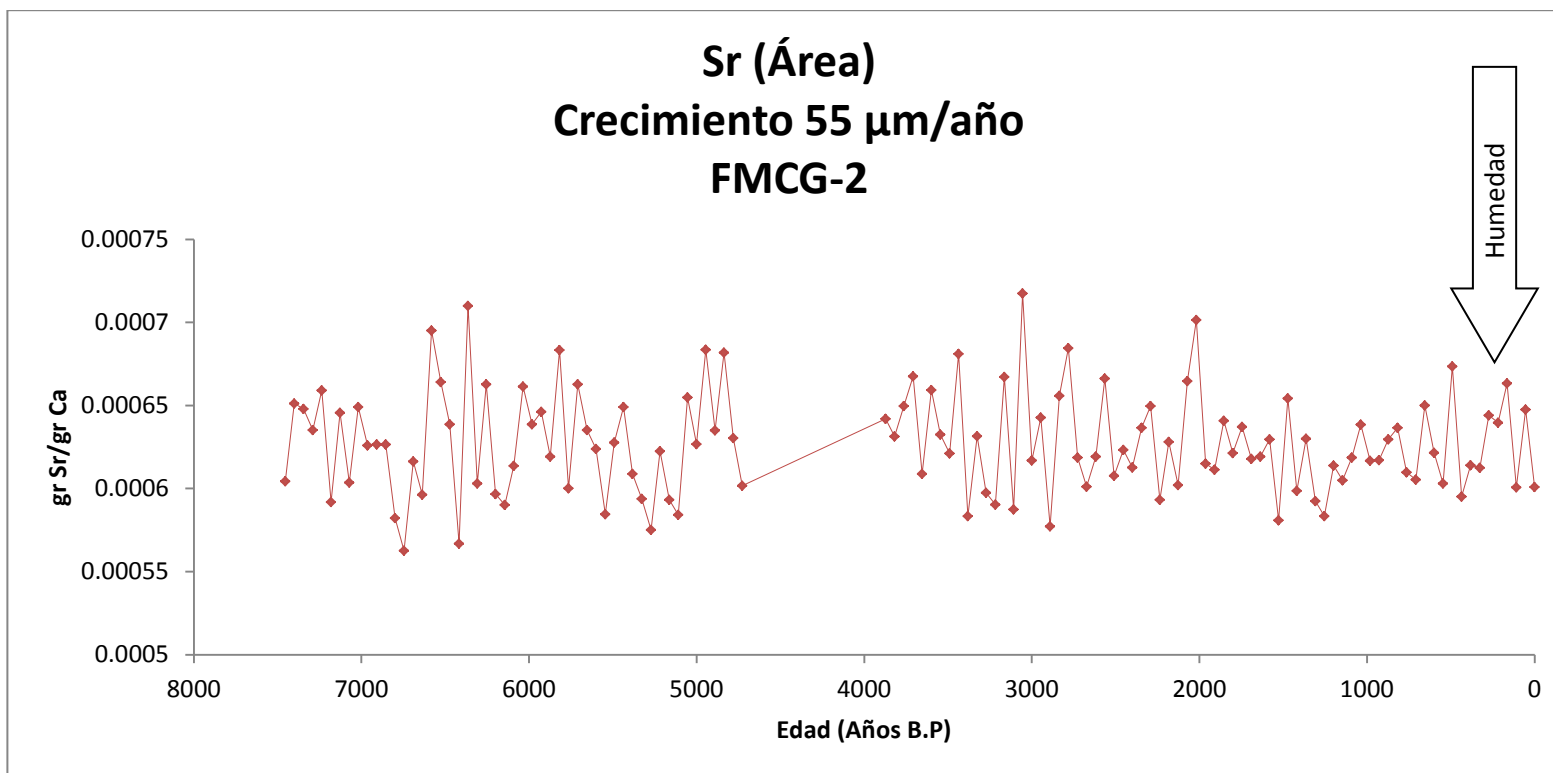


Fig 75. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 55 $\mu\text{m}/\text{año}$.

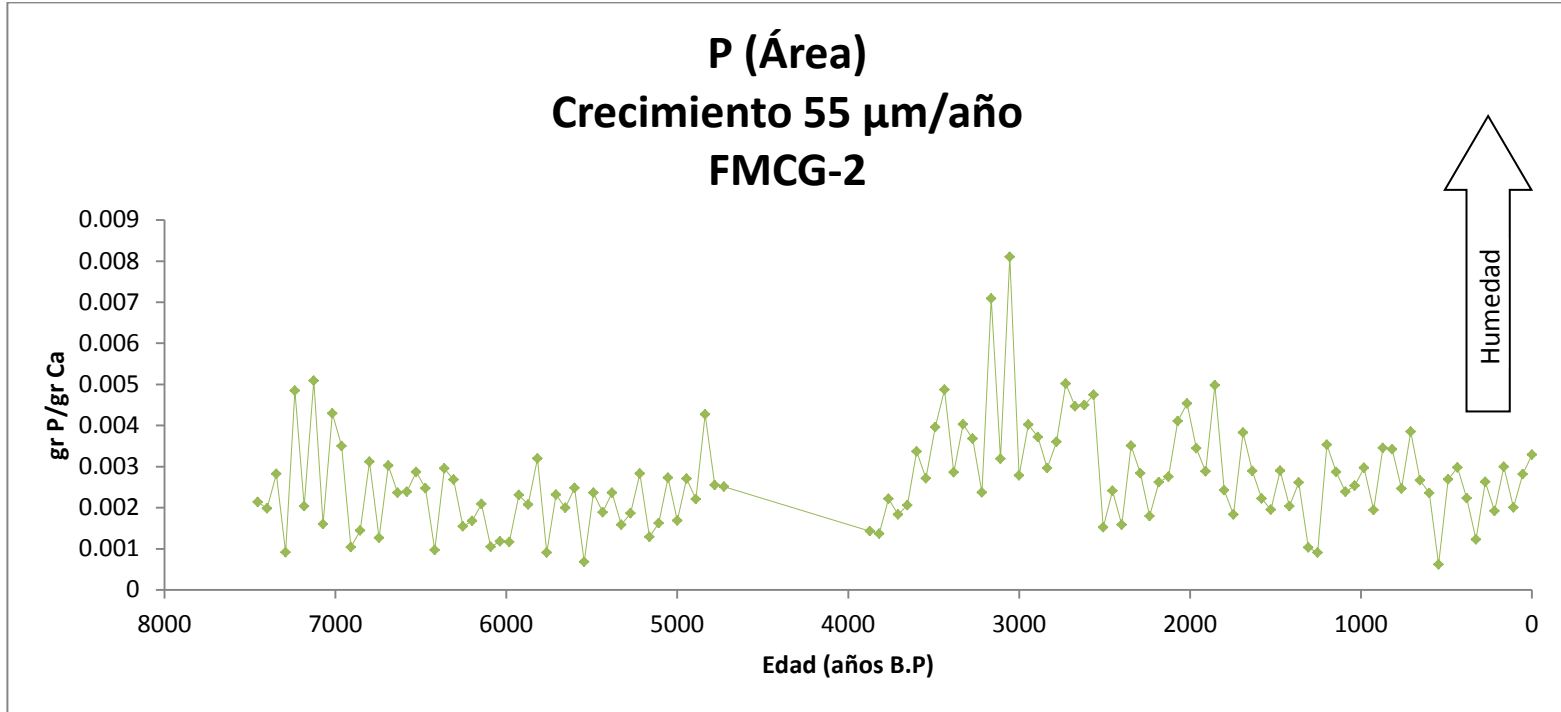


Fig 76. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-2 con una tasa de crecimiento hipotética de 55 $\mu\text{m}/\text{año}$.

8.4 Análisis espectral de las series temporales obtenidas.

Las series temporales obtenidas fueron analizadas por separado con el programa PAST (Paleontological Statistics) para estudios paleoclimáticos ^[38], el cual utiliza transformadas de Fourier para un análisis de los resultados y así extrapolar para obtener posibles eventos cíclicos, expresados en una gráfica de poder (power) Vs frecuencia ($1/t$) donde podremos observar con qué frecuencia pueden haber ocurrido eventos fuera de la norma, o eventos que propician cambios notables en las relaciones interelementales estudiadas.

Esencialmente, el tratamiento con series de Fourier de series temporales consiste en la descomposición de éstas en sus componentes sinusoidales obteniendo como resultado una estimación del poder o fuerza de elementos periódicos a todas las frecuencias posibles para dicho análisis. Esto nos ayuda a descifrar el impacto de un evento sobre los sistemas estudiados. Las gráficas obtenidas con éstos análisis son el resultado de dicha descomposición expresado en poder vs frecuencia, siendo el poder proporcional al cuadrado de la amplitud de la componente sinusoidal obtenida a una frecuencia dada. En general, esto nos permite descifrar o desvelar la presencia de eventos cíclicos a lo largo de las muestras estudiadas (los cuales pueden ser expresados en frecuencias espaciales o frecuencias temporales). Para éstos análisis, es muy importante que las series de datos presenten un espaciamiento espacial o temporal igual entre cada punto de la muestra analizado para garantizar resultados confiables con el análisis de transformadas de Fourier. En algunos otros estudios, se ha demostrado que para muestreos con espaciamientos dispares los análisis con preiodogramas de Lomb pueden ofrecer muy buenos resultados.

En cuanto a las frecuencias obtenidas, el algoritmo del programa PAST lo refleja por punto muestreado, por lo que las frecuencias reveladas en la gráfica son las

mismas, y su relación con la data de crecimiento, o distancia de la base estará expresada como:

$$t = 1/f/\vartheta \quad (\text{ec. 7})$$

Donde, t es el tiempo al que ocurre cada ciclo, f la frecuencia obtenida por el programa PAST y ϑ es el intervalo de espacio o tiempo transcurrido entre 2 puntos analizados de la muestra.

8.4.1 FMCG-1

Dado que los análisis son los mismos, veremos a continuación que las gráficas mantienen integridad y su forma para cada elemento serán exactamente las mismas, pero lo que cambiará son las frecuencias de los eventos de interés como consecuencia de las 3 velocidades de crecimientos tomadas como referencia para el estudio. Como mencionamos en apartados anteriores, como consecuencia de la diferencia de velocidades de crecimiento tomadas observamos edades tentativas de las muestras muy dispares entre sí, por lo que debemos acotar que las frecuencias de los ciclos que se observaron no puede ser determinada hasta realizar análisis de la serie Uranio/Torio con la finalidad de conocer realmente la edad de las muestras tomadas y de los puntos analizados.

Para los análisis de la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-1 observamos lo que podría representar 3 ciclos importantes, con frecuencias evidentemente distintas que resumiremos a continuación:

- Con certeza podemos decir que los 3 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.11538, 0.1875 y 0.45192 lo que significaría

que los eventos ocurren cada 26, 16 y 6.63 mm respectivamente (Fig 77) a lo largo del eje de la misma.

- Para una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m}/\text{año}$ los 3 eventos cíclicos mas importantes se encuentran a las frecuencias 0.11538, 0.1875 y 0.45192 lo que significaría que los eventos ocurren cada 260.01, 160 y 66.38 años respectivamente (fig 78).
- Para una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m}/\text{año}$ los 3 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.11538, 0.1875 y 0.45192 lo que significaría que los eventos ocurren cada 2060.10, 1600 y 663.83 años respectivamente (Fig 79).
- Para una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m}/\text{año}$, los 3 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.11538, 0.1875 y 0.45192 lo que significaría que los eventos ocurren cada 472.69, 290.88 y 120.68 años respectivamente (Fig 80).

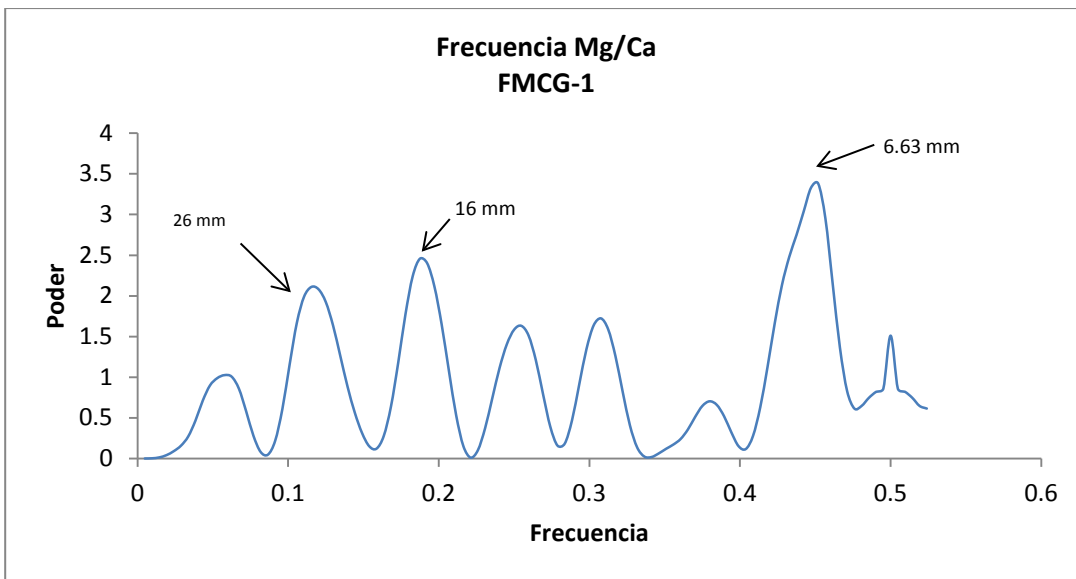


Fig 77. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-1 expresando las incidencias en mm.

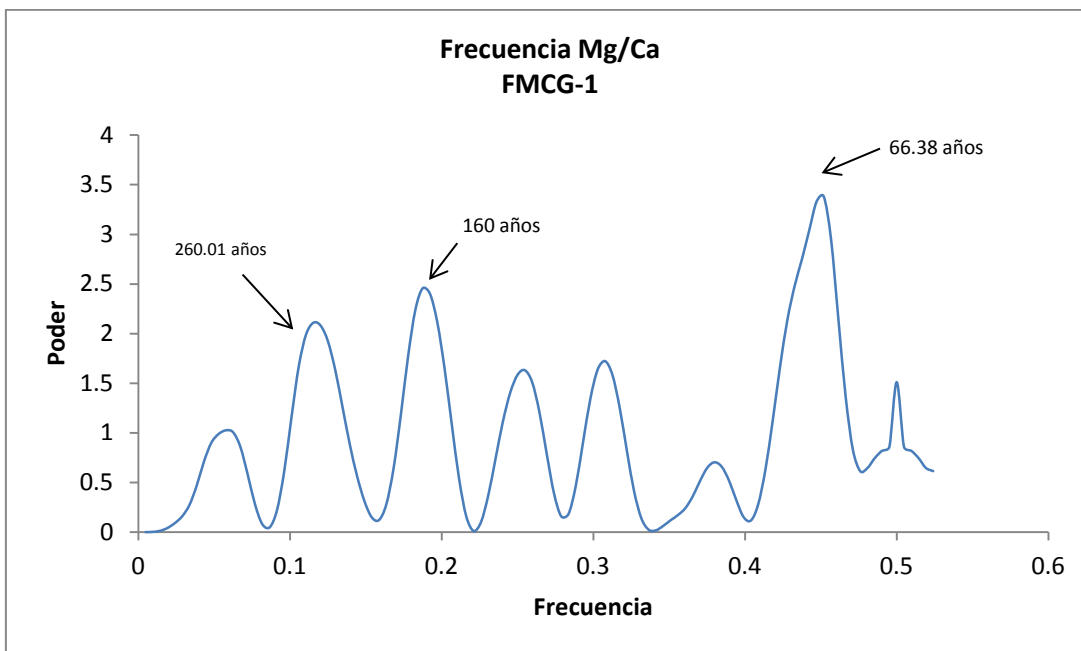


Fig 78. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$.

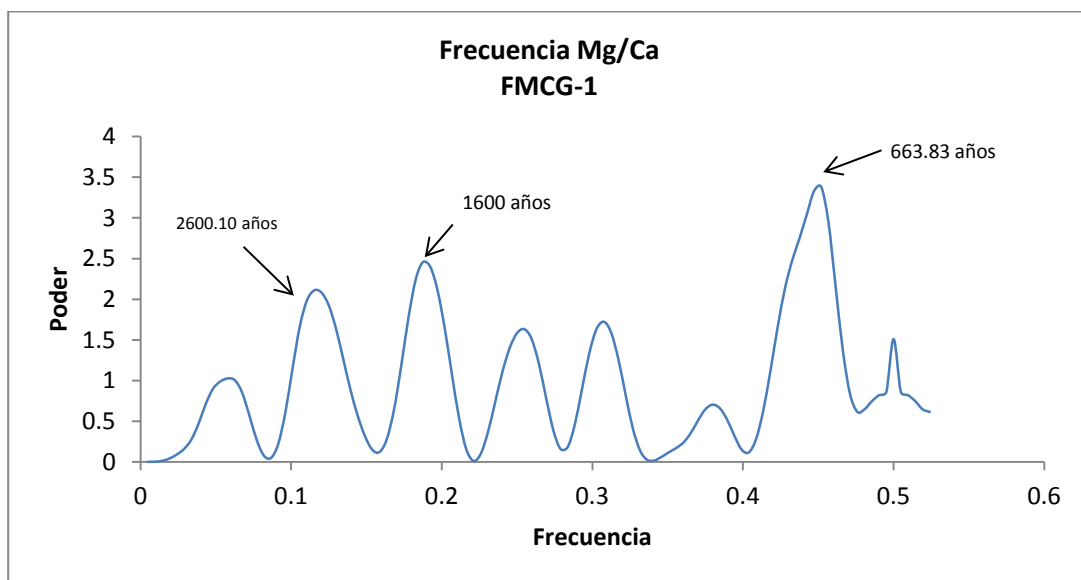


Fig 79. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$.

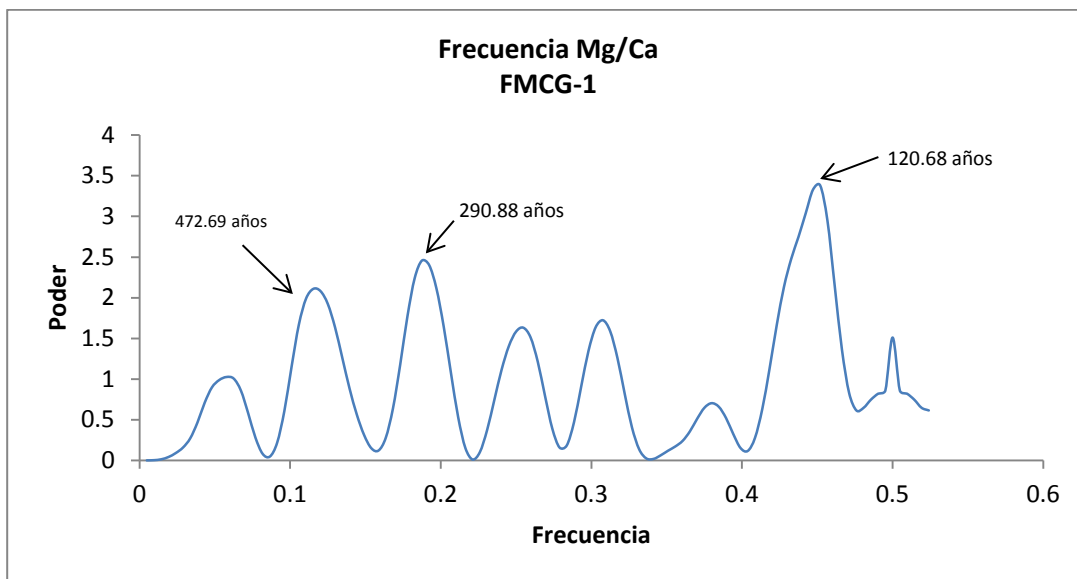


Fig 80. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de $55 \mu\text{m/año}$.

Para los análisis de la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-1 observamos lo que podría representar 3 ciclos importantes, con frecuencias evidentemente distintas que resumiremos a continuación:

- Con certeza podemos decir que los 3 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.038462, 0.091346 y 0.18269 lo que significaría que los eventos ocurren cada 77.99, 32.84 y 16.42 mm respectivamente (Fig 81) a lo largo del eje de la misma.
- Para una velocidad de crecimiento de $100 \mu\text{m/año}$ los 3 eventos cíclicos mas importantes se encuentran a las frecuencias 0.038462, 0.091346 y 0.18269 lo que significaría que los eventos ocurren cada 779.99, 328.42 y 164.21 años respectivamente (fig 82).
- Para una velocidad de crecimiento de $10 \mu\text{m/año}$ los 3 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.038462, 0.091346 y 0.18269 lo que significaría que los eventos ocurren cada 7799.90, 3284.21 y 1642.12 años respectivamente (Fig 83).

- Para una velocidad de crecimiento de $55 \mu\text{m/año}$, los 3 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.038462, 0.091346 y 0.18269 lo que significaría que los eventos ocurren cada 1418.02, 597.07 y 298.53 años respectivamente (Fig 84).

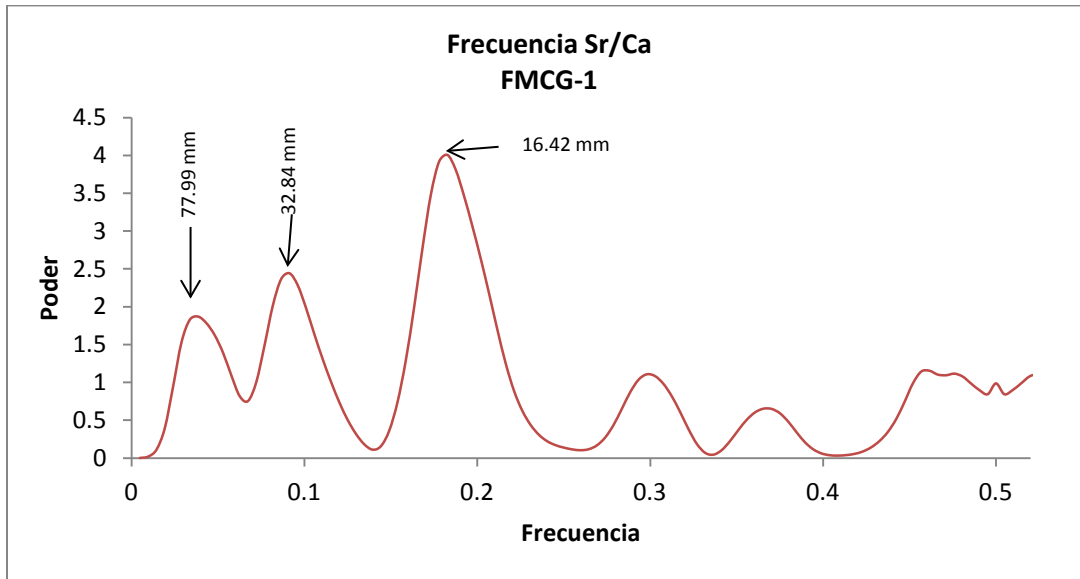


Fig 81. Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-1 expresando las incidencias en mm.

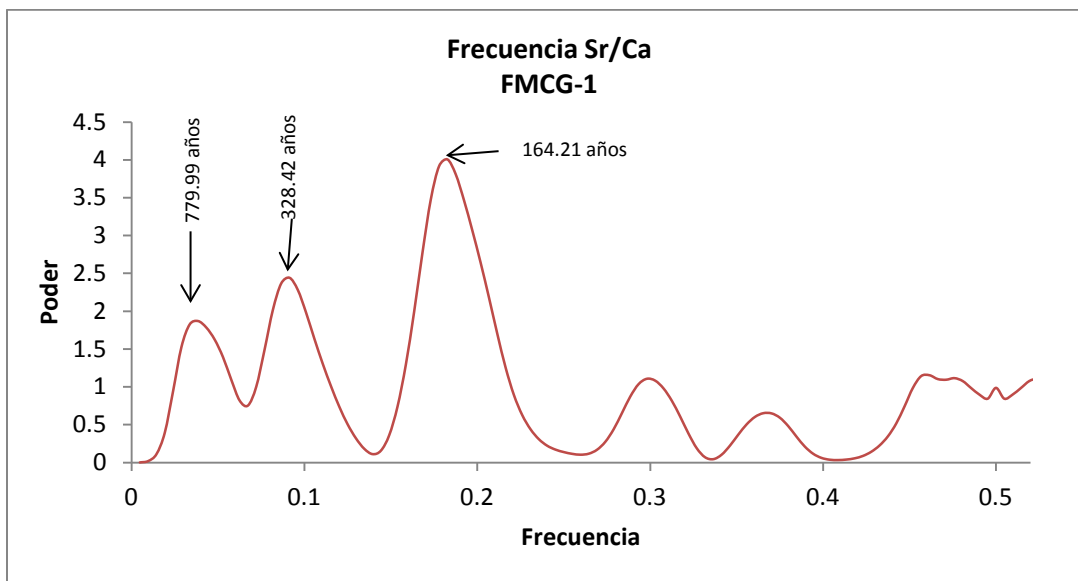


Fig 82. Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$.

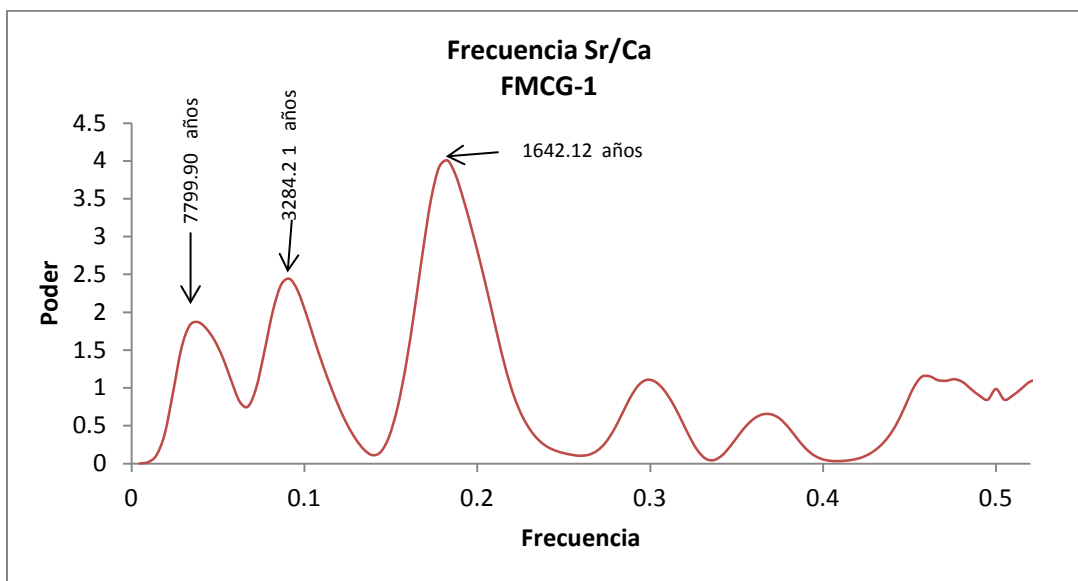


Fig 83. Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$.

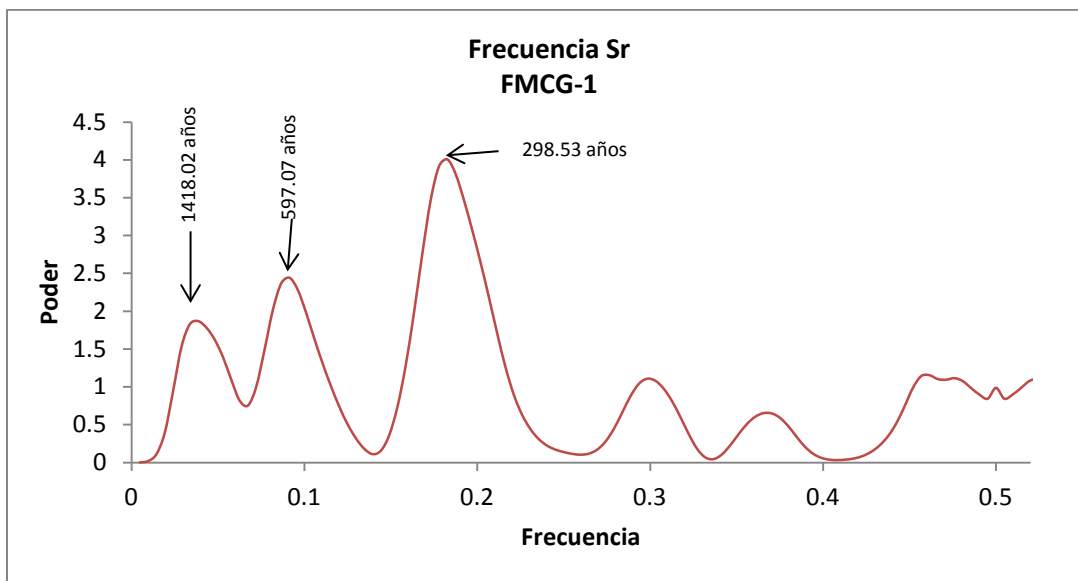


Fig 84. Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$.

Para los análisis de la relación P/Ca de la muestra FMCG-1 observamos lo que podría representar 3 ciclos importantes, con frecuencias evidentemente distintas que resumiremos a continuación:

- Con certeza podemos decir que los 3 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.0625, 0.19712 y 0.46635 lo que significaría que los eventos ocurren cada 48, 15.21 y 6.43 mm respectivamente (Fig 85) a lo largo del eje de la misma.
- Para una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$ los 3 eventos cíclicos mas importantes se encuentran a las frecuencias 0.0625, 0.19712 y 0.46635 lo que significaría que los eventos ocurren cada 480, 152.19 y 64.32 años respectivamente (fig 86).
- Para una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$ los 3 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.0625, 0.19712 y 0.46635 lo

que significaría que los eventos ocurren cada 4800, 1521.91 y 643.29 años respectivamente (Fig 87).

- Para una velocidad de crecimiento de $55 \mu\text{m/año}$, los 3 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.0625, 0.19712 y 0.46635 lo que significaría que los eventos ocurren cada 872.64, 276.68 y 116.95 años respectivamente (Fig 88).

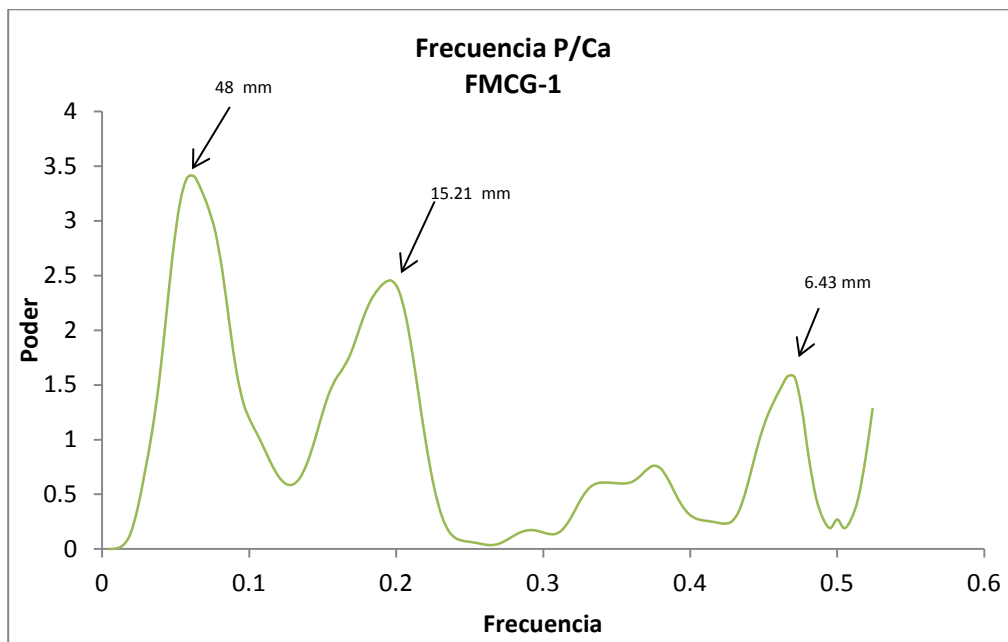


Fig 85. Análisis espectral a la serie del P para la muestra FMCG-1 expresando las incidencias en mm.

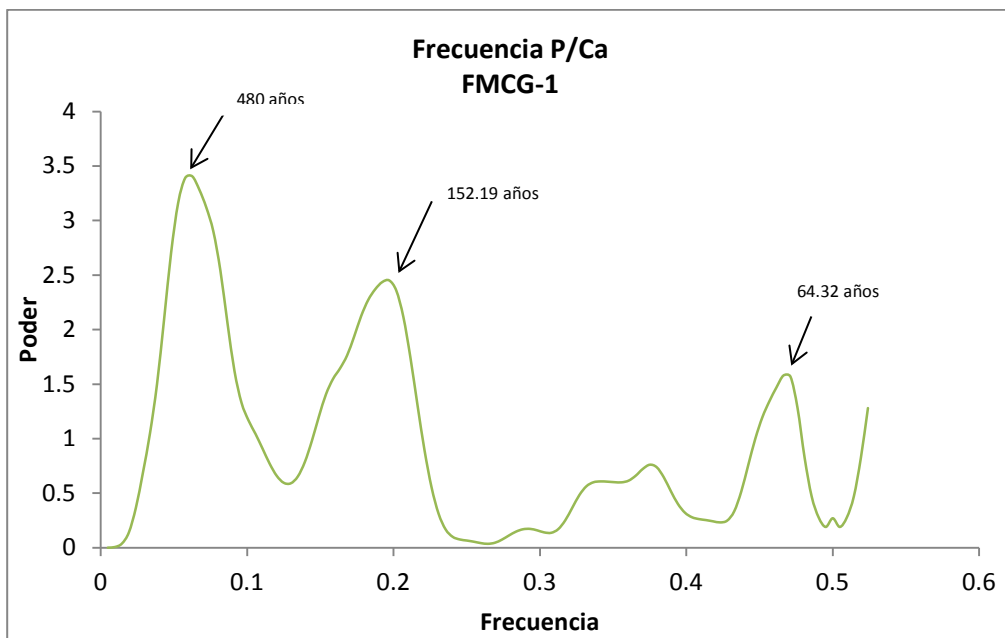


Fig 86. Análisis espectral a la serie del *P* para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$.

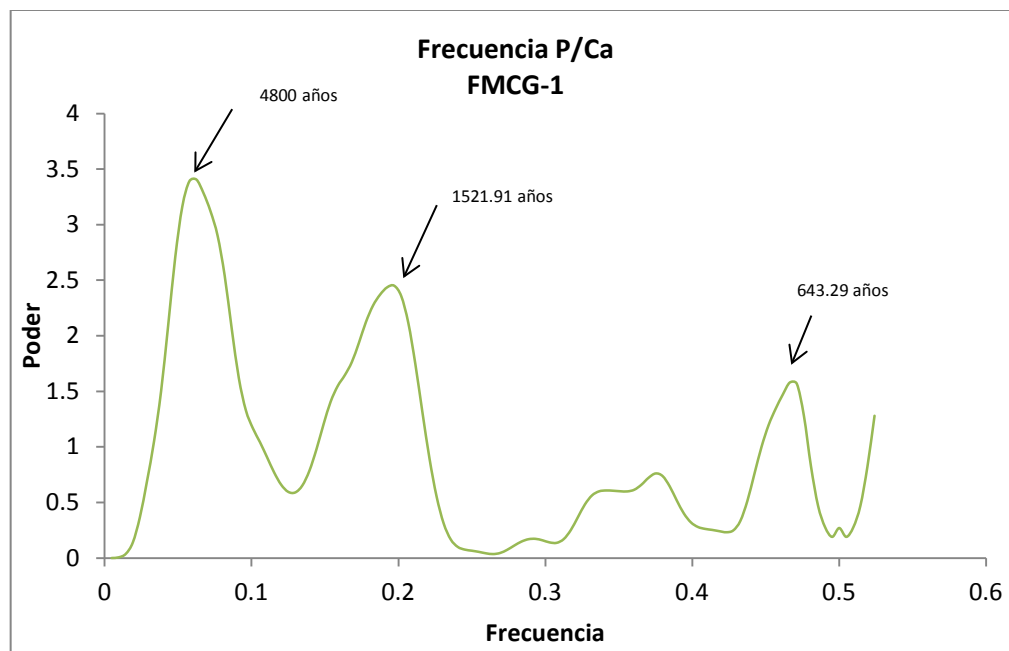


Fig 87. Análisis espectral a la serie del *P* para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$.

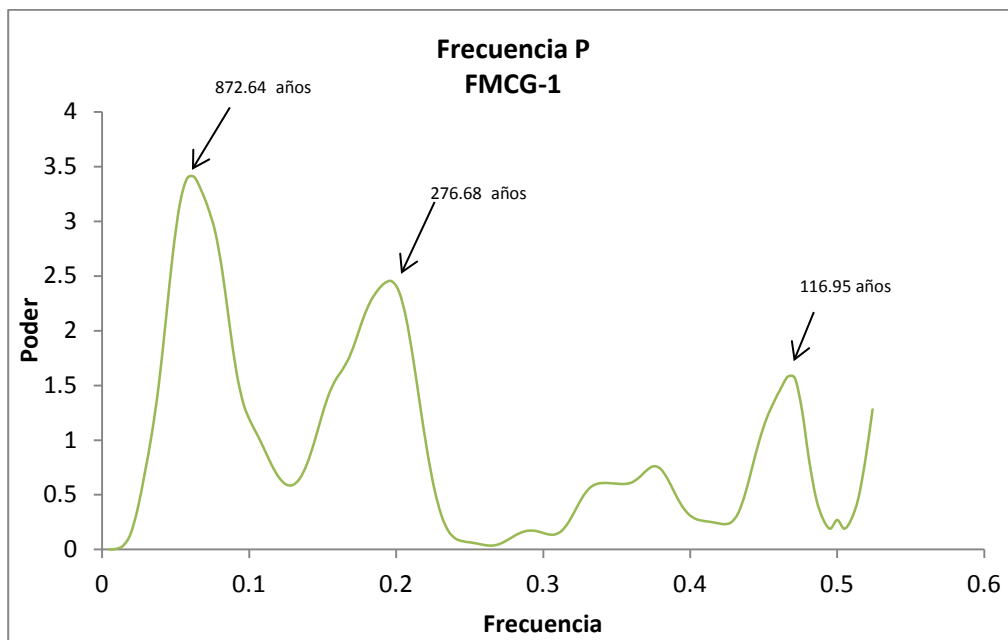


Fig 88. Análisis espectral a la serie del P para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$.

A continuación, podemos observar que hay coincidencias en los ciclos para los elementos utilizados como indicador, lo que nos sugiere consistencia de los resultados obtenidos y lo postulado para los elementos citados (tabla 7). Como podemos observar, aunque la muestra FMCG-1 es la más pequeña y la que podría verse afectada por menos eventos, hay una recurrencia cada 16 mm aproximadamente de algún tipo de evento que afecta a los 3 elementos, coincidentes con los incrementos mayores de la relación P/Ca y la disminución de las relaciones Mg/Ca y Sr/Ca lo que nos indica que cualquiera que sea su tasa de crecimiento, cada 16 mm quedó registrado en su estructura un aumento anormal en las condiciones de humedad de la zona donde se encuentra ubicada la cueva.

Frecuencia	Poder	Relación	distancia (mm)	Crecimiento (10 micro)	Crecimiento (55 micro)	Crecimiento (100 micro)
$1/t$	$\propto(\text{Amplitud})^2$		mm	años	años	años
0.11538	2.1093	Mg/Ca	26.00104004	2600.104004	472.698908	260.0104004
0.1875	2.457	Mg/Ca	16	1600	290.88	160
0.45192	3.3812	Mg/Ca	6.63834307	663.834307	120.685077	66.3834307
0.038462	1.87	Sr/Ca	77.99906401	7799.906401	1418.022984	779.9906401
0.091346	2.4423	Sr/Ca	32.84216058	3284.216058	597.0704793	328.4216058
0.18269	4.0069	Sr/Ca	16.42126006	1642.126006	298.5385079	164.2126006
0.0625	3.4059	P/Ca	48	4800	872.64	480
0.19712	2.4505	P/Ca	15.21915584	1521.915584	276.6842532	152.1915584
0.46635	1.5795	P/Ca	6.432936636	643.2936636	116.950788	64.32936636

Tabla 7. Resumen de los resultados para análisis de ciclos en la muestra FMCG-1 para los elementos analizados.

8.4.2 FMCG-2

Al igual que para la muestra FMCG-1, dado que los análisis son los mismos, veremos a continuación que las gráficas mantienen integridad y su forma para cada elemento serán exactamente las mismas, pero lo que cambiará son las frecuencias de los eventos de interés como consecuencia de las 3 velocidades de crecimientos tomadas como referencia para el estudio. Como mencionamos en apartados anteriores, como consecuencia de la diferencia de velocidades de crecimiento tomadas observamos edades tentativas de las muestras muy dispares entre sí, por lo que debemos acotar que las frecuencias de los ciclos que se observaron no puede ser determinada hasta realizar análisis de la serie U/Th con la finalidad de conocer realmente la edad de las muestras tomadas y de los puntos analizados.

Para los análisis de la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-2 observamos lo que podría representar 3 ciclos importantes, y un ciclo que parece estar muy alejado en

frecuencia aunque no tan importante en magnitud, con frecuencias evidentemente distintas que resumiremos a continuación:

- Con certeza podemos decir que los 4 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.019467, 0.063525, 0.091189 y 0.43545 lo que significaría que los eventos ocurren cada 154.10, 47.22, 32.89 y 6.88 mm respectivamente (Fig 89) a lo largo del eje de la misma.
- Para una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$ los 4 eventos cíclicos antes mencionados se encuentran a las frecuencias 0.019467, 0.063525, 0.091189 y 0.43545 lo que significaría que los eventos ocurren cada 1541.06, 472.25, 328.98 y 68.89 años respectivamente (fig 90).
- Para una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$ los 4 eventos cíclicos antes mencionados se encuentran a las frecuencias 0.019467, 0.063525, 0.091189 y 0.43545 lo que significaría que los eventos ocurren cada 15410.6, 4722.5, 3289.8 y 688.94 años respectivamente (fig 91).
- Para una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$, los 4 eventos cíclicos antes mencionados se encuentran a las frecuencias 0.019467, 0.063525, 0.091189 y 0.43545 lo que significaría que los eventos ocurren cada 2801.66, 858.55, 598.09 y 125.24 años respectivamente (fig 92).

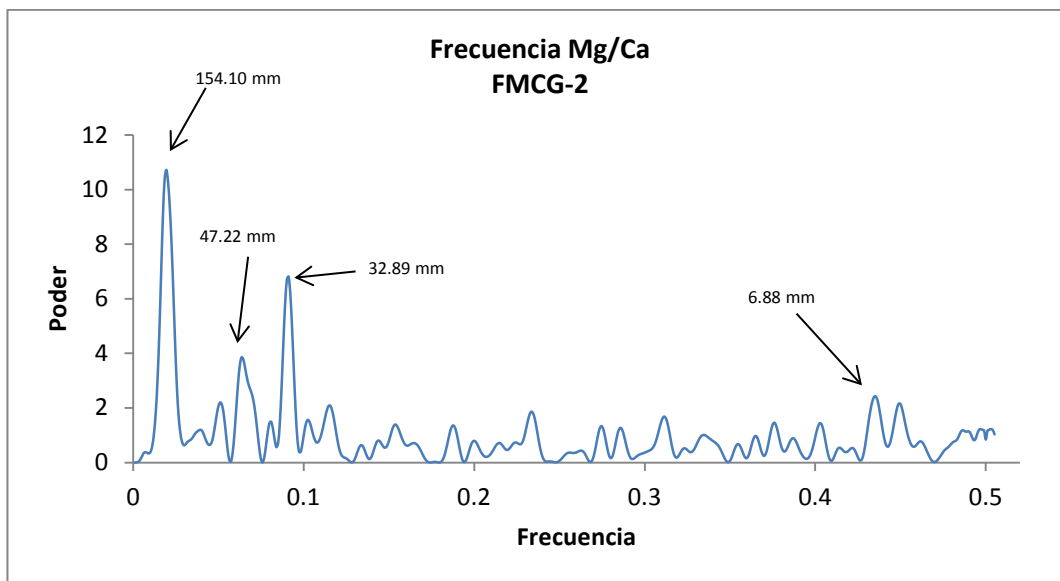


Fig 89. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-2 expresando las incidencias en mm.

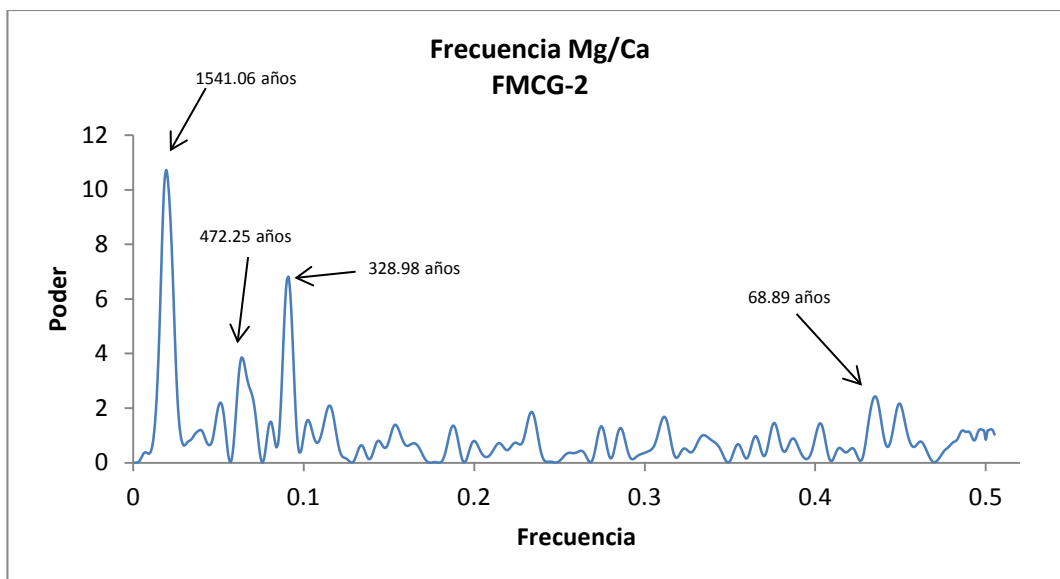


Fig 90. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$.

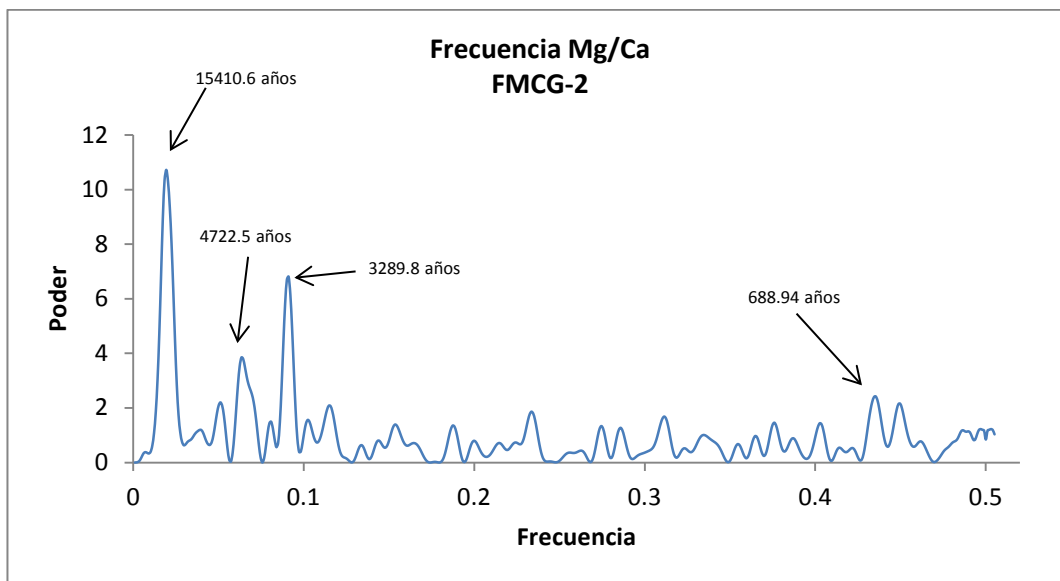


Fig 91. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 10 µm/año.

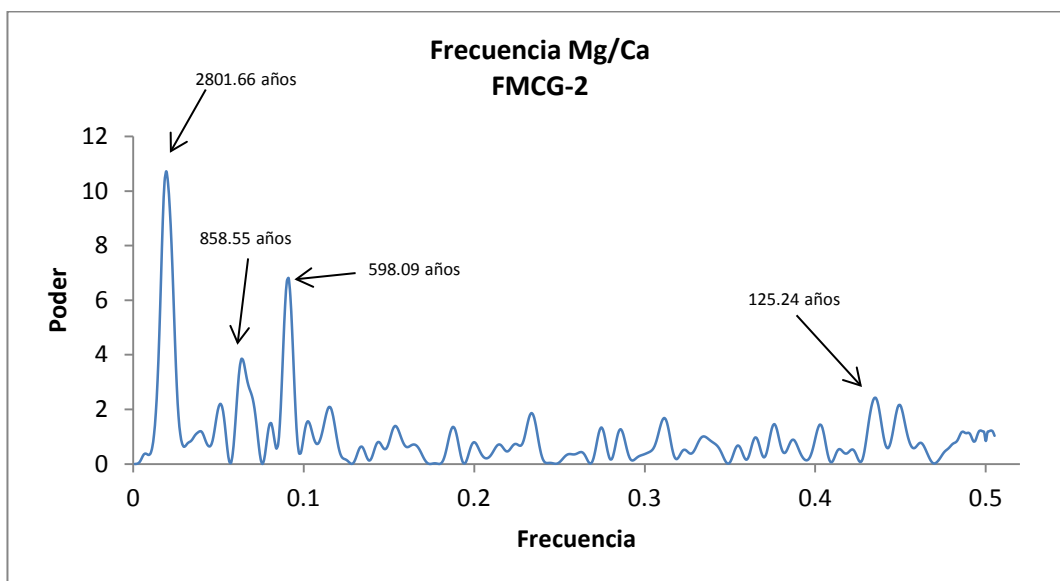


Fig 92. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 55 µm/año.

Para los análisis de la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-2 observamos lo que podría representar 3 ciclos importantes, con frecuencias evidentemente distintas que resumiremos a continuación:

- Con certeza podemos decir que los 4 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.38422, 0.41701, 0.45082 y 0.4959 lo que significaría que los eventos ocurren cada 7.80, 7.19, 6.65 y 6.04 mm respectivamente (Fig 93) a lo largo del eje de la misma.
- Para una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$ los 4 eventos cíclicos mas importantes se encuentran a las frecuencias 0.38422, 0.41701, 0.45082 y 0.4959 lo que significaría que los eventos ocurren cada 78.08, 71.94, 66.54 y 60.49 años respectivamente (fig 94).
- Para una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$ los 4 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.38422, 0.41701, 0.45082 y 0.4959 lo que significaría que los eventos ocurren cada 780.80, 719.40, 665.45 y 604.96 años respectivamente (fig 95).
- Para una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$, los 4 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.38422, 0.41701, 0.45082 y 0.4959 lo que significaría que los eventos ocurren cada 141.94, 130.78, 120.97 y 109.98 años respectivamente (Fig 96).

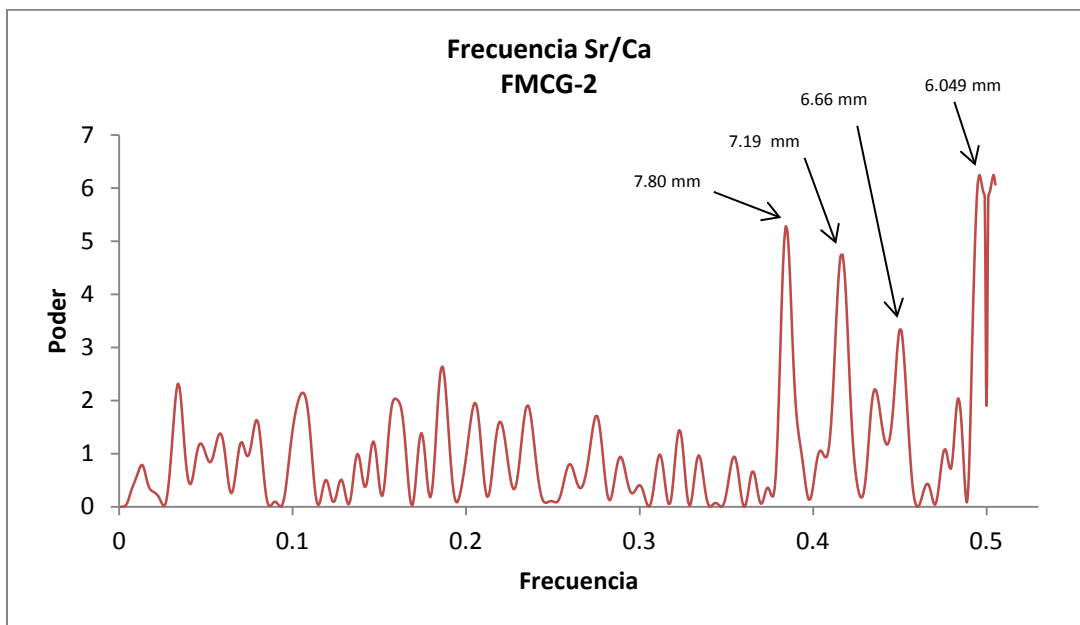


Fig 93. Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-2 expresando las incidencias en mm.

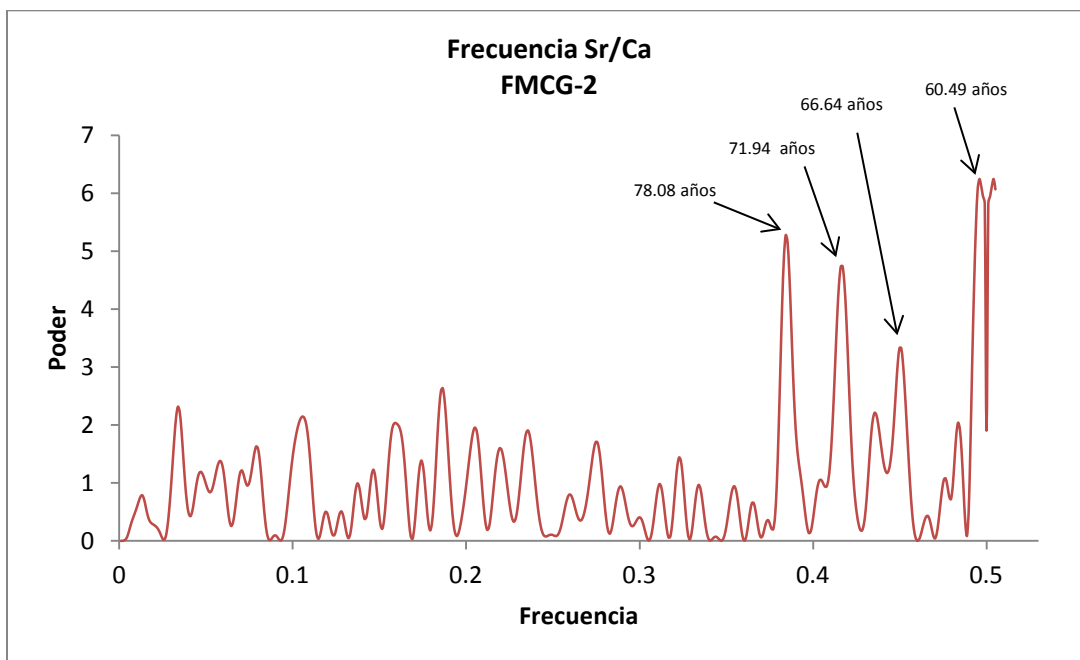


Fig 94. Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$.

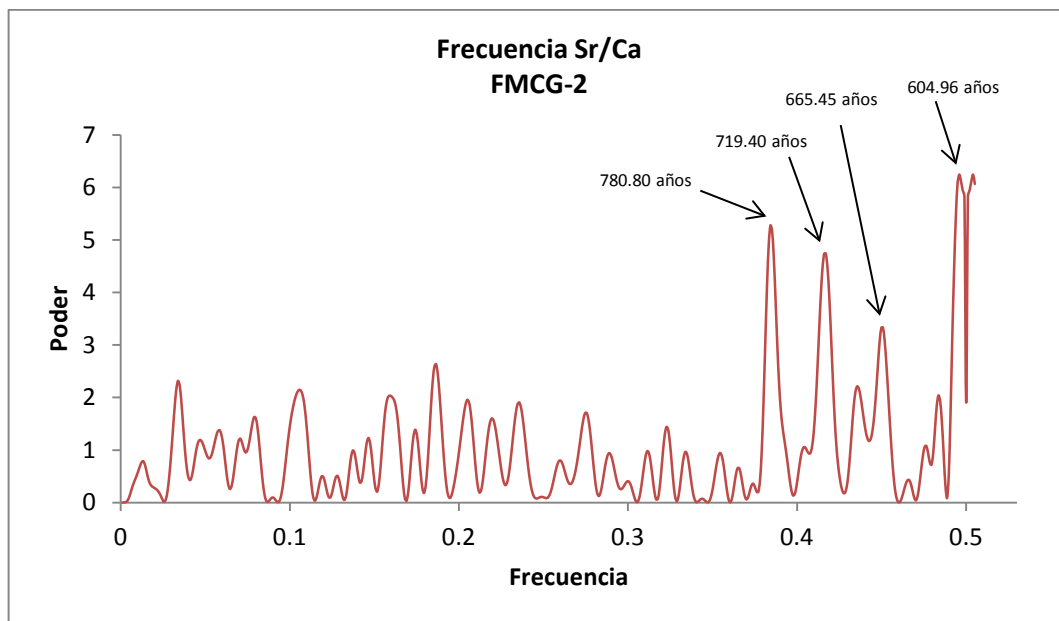


Fig 95. Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$.

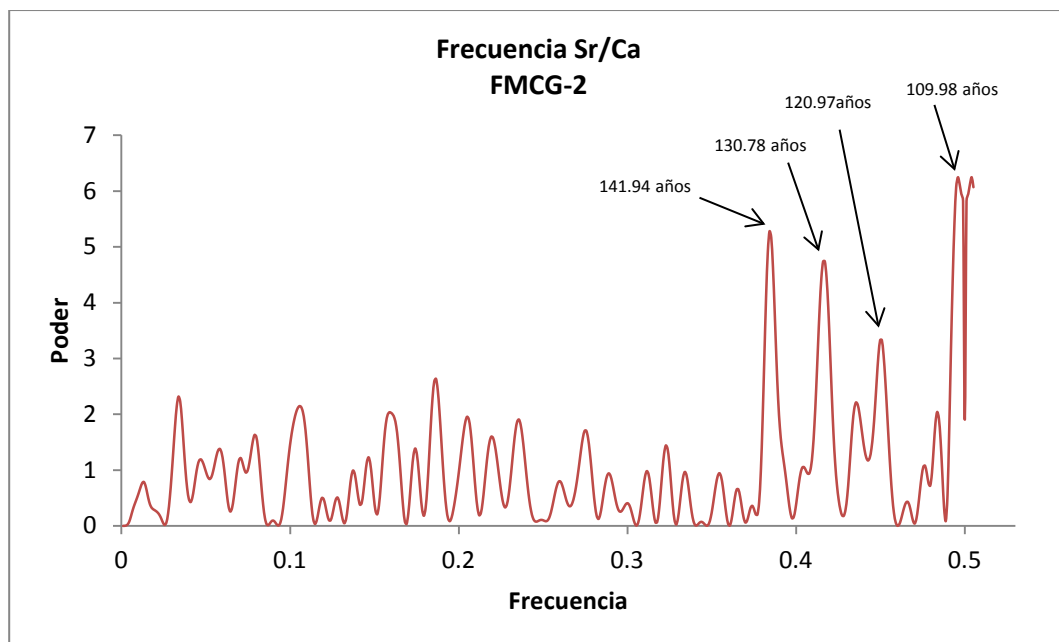


Fig 96. Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$.

Para los análisis de la relación P/Ca de la muestra FMCG-2 observamos lo que podría representar 1 ciclo importante, acompañado de 2 posibles ciclos que parecen ser de menor importancia con frecuencias evidentemente distintas que resumiremos a continuación:

- Con certeza podemos decir que los 4 eventos cíclicos más importantes se encuentran a las frecuencias 0.01332, 0.050205, 0.44877 y 0.49898 lo que significaría que los eventos ocurren cada 225.22, 59.75, 6.68 y 6.01 mm respectivamente (Fig 97) a lo largo del eje de la misma
- Para una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$ los 4 eventos cíclicos antes mencionados se encuentran a las frecuencias 0.01332, 0.050205, 0.44877 y 0.49898 lo que significaría que los eventos ocurren cada 2252.25, 597.55, 66.84 y 60.12 años respectivamente (fig 98).
- Para una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$ los 4 eventos cíclicos antes mencionados se encuentran a las frecuencias 0.01332, 0.050205, 0.44877 y 0.49898 lo que significaría que los eventos ocurren cada 22522.52, 5975.50, 668.49 y 601.22 años respectivamente (fig 99).
- Para una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$ los 4 eventos cíclicos antes mencionados se encuentran a las frecuencias 0.01332, 0.050205, 0.44877 y 0.49898 lo que significaría que los eventos ocurren cada 4094.59, 1086.34, 121.53 y 109.30 años respectivamente (fig 100).

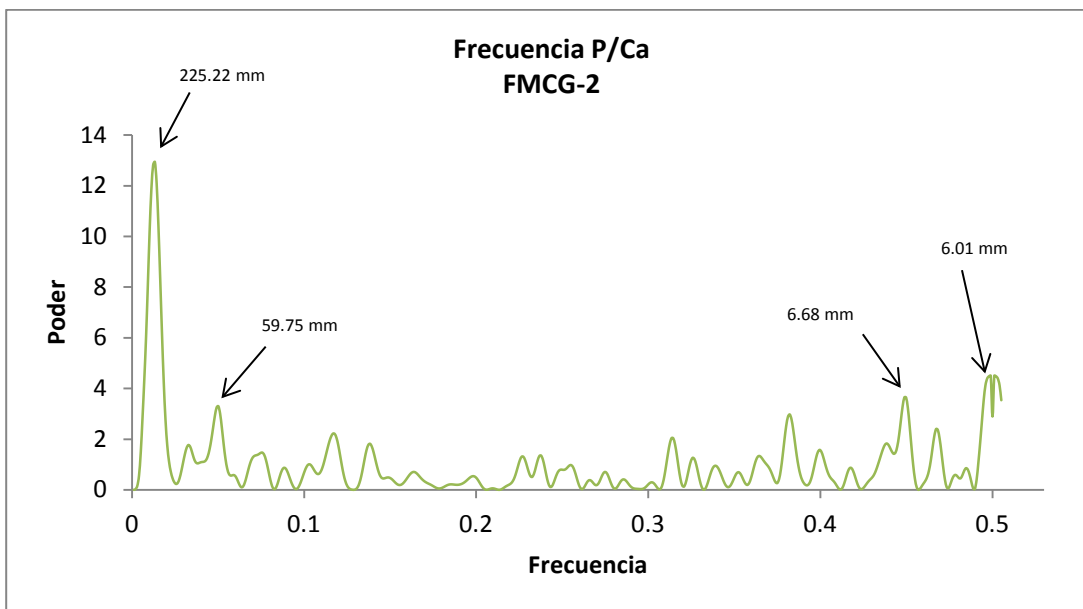


Fig 97. Análisis espectral a la serie del P para la muestra FMCG-2 expresando las incidencias en mm.

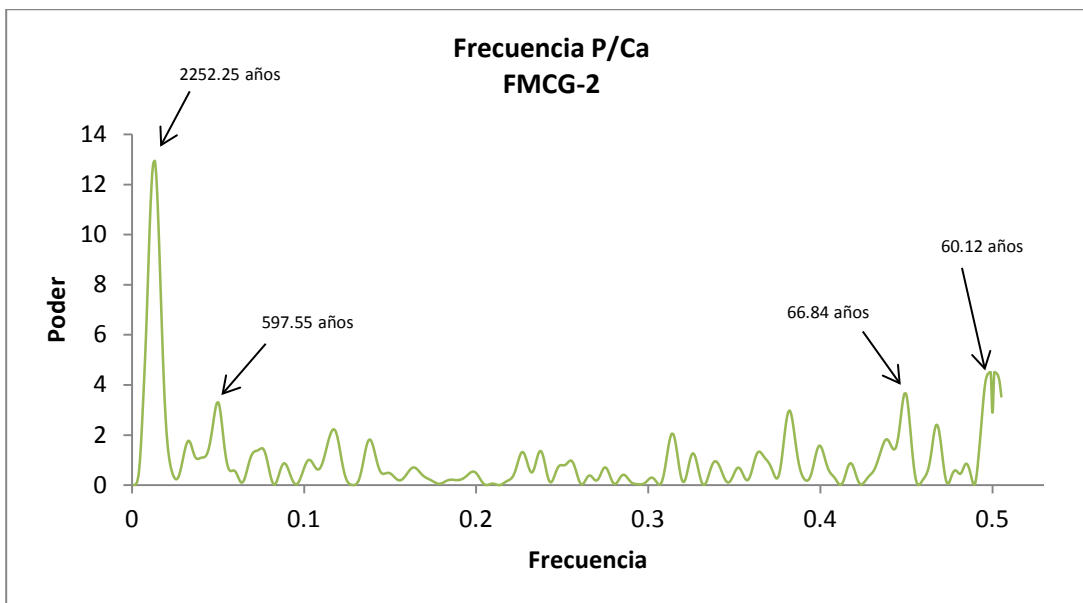


Fig 98. Análisis espectral a la serie del P para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$.

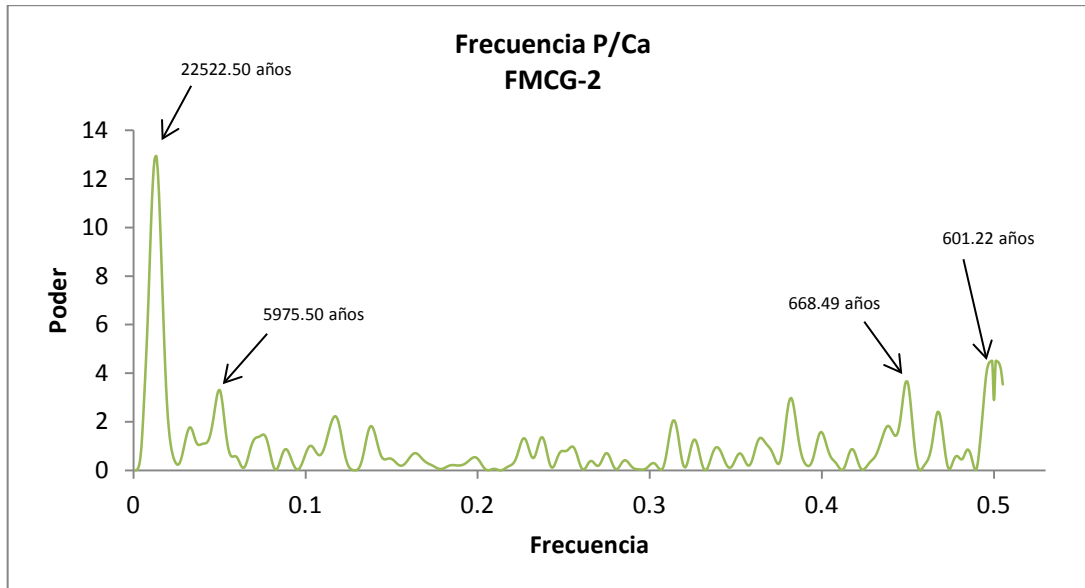


Fig 99. Análisis espectral a la serie del *P* para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$.

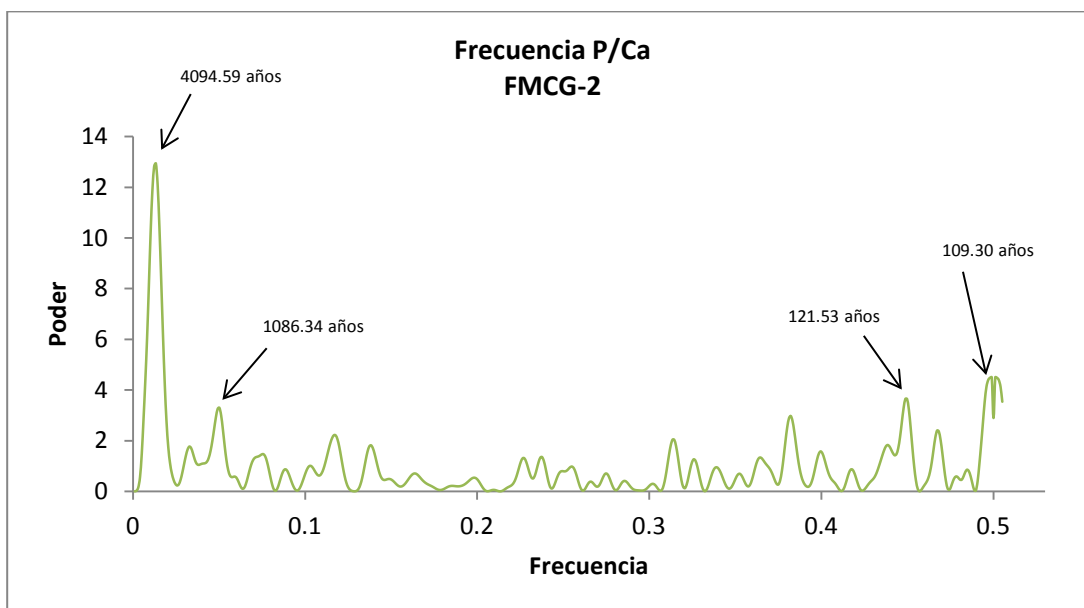


Fig 100. Análisis espectral a la serie del *P* para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$.

Para la presente muestra, podemos observar la coincidencia para los tres elementos de un ciclo de relativa importancia presente con un espaciamiento cercano a los 6 mm para los 3 indicadores a lo largo del eje longitudinal de la muestra, coincidente con algunos de los incrementos más importantes de la relación P/Ca y las disminuciones más importantes observadas de las relaciones Sr/Ca y Mg/Ca, a continuación presentamos un resumen de los eventos cíclicos mas importantes para los 3 elementos medidos en la estalagmita FMCG-2 (Tabla 8):

Frecuencia	Poder	Relación	distancia (mm)	Crecimiento (10 micro)	Crecimiento (55 micro)	Crecimiento (100 micro)
1/t	$\propto(\text{Amplitud})^2$		mm	años	años	años
0.019467	10.727	Mg/Ca	154.1069502	15410.69502	2801.664355	1541.069502
0.063525	3.8491	Mg/Ca	47.22550177	4722.550177	858.5596222	472.2550177
0.091189	6.8123	Mg/Ca	32.89870489	3289.870489	598.0984549	328.9870489
0.43545	2.4226	Mg/Ca	6.889424733	688.9424733	125.2497416	68.89424733
0.38422	5.2786	Sr/Ca	7.808026651	780.8026651	141.9499245	78.08026651
0.41701	4.74	Sr/Ca	7.194072085	719.4072085	130.7882305	71.94072085
0.45082	3.3284	Sr/Ca	6.654540615	665.4540615	120.9795484	66.54540615
0.4959	6.2477	Sr/Ca	6.049606776	604.9606776	109.9818512	60.49606776
0.01332	12.938	P/Ca	225.2252252	22522.52252	4094.594595	2252.252252
0.050205	3.2999	P/Ca	59.75500448	5975.500448	1086.345981	597.5500448
0.44877	3.6465	P/Ca	6.684938833	668.4938833	121.532188	66.84938833
0.49898	4.5009	P/Ca	6.012265021	601.2265021	109.3029781	60.12265021

Tabla 8. Resumen de los resultados para análisis de ciclos en la muestra FMCG-2 para los elementos analizados.

Una vez presentados los resultados de los análisis de series temporales, consideramos importante destacar la presencia de un ciclo coincidente para ambas muestras (FMCG-1 y FMCG-2) para las relación Mg/Ca y P/Ca cercano a los 6 mm. Considerando, las distintas velocidades de crecimiento tomadas en cuenta para el presente trabajo y los ciclos comunes conocidos, podemos aventurarnos a decir que si las velocidades de crecimiento de ambas muestras son cercanas a los 55 $\mu\text{m/año}$ los

ciclos antes mencionados coinciden con los *Ciclos de Gleissberg*, los cuales ocurren cada 70 a 90 años, y es relacionado con el *Mínimo de Maunder* y la *Pequeña Edad de Hielo*. Pero éstas presunciones serán corroboradas una vez que se haya realizado la datación de las muestras ^[39].

9. CONCLUSIONES

- Los ajustes de sincronización temporal y resolución espectral del equipo fueron llevados a cabo para la medida de las muestras calcáreas de manera exitosa con buena resolución sobre los elementos de interés
- La medida de los elementos de mayor interés (Ca, Mg, Sr y P) fue llevado a cabo con éxito al igual que sus posteriores relaciones con el Ca (componente mayoritario), obteniendo resultados satisfactorios para los parámetros medidos, aunque, no se logró obtener respuestas satisfactorias para la detección de otros elementos de interés como lo son algunas tierras raras como U, Ce, La y otros metales como Cr o Cu debido a la poca intensidad de las líneas de éstos y la poca concentración asociada a las muestras problema.
- Con los resultados presentados, se logró identificar al menos la existencia de 1 ciclo hidrológico de importancia en la zona de estudio que quedó “impreso” en las muestras problema, pero, sin la posibilidad de establecer la frecuencia real del mismo debido a la falta de información acerca de la edad de las muestras ni sus velocidades de crecimiento medias, pero determinándose que el mismo ocurre cada 6 mm en las muestras, consistente para las relaciones Mg/Ca y P/Ca. Si las velocidades de crecimiento de ambas muestras son cercanas a los 55 $\mu\text{m/año}$, éste ciclo sería coincidente con los *Ciclos de Gleissberg*, pero será corroborado posteriormente al realizar análisis isotópicos para determinar las edades absolutas de ambas muestras.
- Se identificó para la muestra FMCG-1 la presencia de un ciclo con una frecuencia cercana a los 16 mm consistente para las 3 relaciones medidas (Mg/Ca, P/Ca, y Sr/Ca).

- Con los resultados obtenidos se pudieron determinar al menos 2 períodos particulares durante el proceso de formación de la muestra FMCG-2, 1 de una sequía anormal con respecto al resto de los puntos analizados y uno de humedad excesiva con respecto al resto de los mismos.

10. BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Reinhard, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Springer, 2012, pp. 7-12.
- [2] «Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC),» [En línea]. Available: <http://www.ipcc.ch/index.htm>.
- [3] R. BRADLEY, *Paleoclimathology, reconstructing climates of the Quaternary*, 2nd Edition ed., Elsevier, (1999), pp. 326-335.
- [4] R. e. a. HARMON, «LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals,» *APPLIED GEOCHEMISTRY*, vol. Vol 24, nº 6, pp. 1125-1141, 2009.
- [5] H. et al, «Geographical analysis of “conflict minerals” utilizing laser-induced breakdown spectroscopy,» *Spectrochimica Acta Part B*, Vols. %1 de %274-75, pp. 131-136, 2012.
- [6] N. e. a. McMillan, «Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of complex silicate minerals—beryl,» *ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY*, vol. 385, nº 2, pp. Págs.: 263-271, (2006).
- [7] C. e. a. FABRE, «Advances in lithium analysis in solids by means of laser-induced breakdown spectroscopy: An exploratory study.,» *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, vol. 66, nº 8, p. 1401–1407, (2002).
- [8] C. González de Juana, *Geología de Venezuela y sus cuencas petrolíferas*, 1ra ed., vol. 1, Caracas: Ediciones FONINVES, 1980, pp. 311-316.
- [9] «Código Estratigráfico de las Cuencas Petroleras de Venezuela,» [En línea]. Available: <http://www.pdv.com/lexico/lexicoh.htm>. [Último acceso: 1 Noviembre 2012].
- [10] B. Urbani, «Guanasna: un estudio de patrón de asentamiento al Sureste de Caracas,» *El Guácharo (Sociedad Venezolana de Espeleología)*, nº 51, pp. 1-193, 2000.

- [11] I. G. d. V. S. Bolivar, «http://www.igvsb.gob.ve/documentos/mapas_fis/miranda.pdf,» [En línea].
- [12] «Catastro espeleológico nacional,» *Boletín de la Sociedad Venezolana de Espeleología*, vol. 35, pp. 34-61, Diciembre 2001.
- [13] F. Urbani, «Espeleotemas rotadas de las Cuevas de Guanana, Estado Miranda, Venezuela: Estructuras de probable origen Paleosísmico.,» *BOLETIN DE LA SOCIEDAD VENEZOLANA DE ESPELEOLOGIA*, vol. 36, pp. 17-20, 2002.
- [14] Russo, «Laser Ablation,» *APPLIED SPECTROSCOPY*, vol. 49, nº 9, pp. 14A - 28A, 1995.
- [15] Russo et al, «Laser Ablation in analytical Chemistry- a Review,» *TALANTA*, vol. 57, nº 3, pp. 425-451, 2002.
- [16] Fantoni et al, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*., Springer, 2006, pp. 229-254.
- [17] J. M. Costa, *Diccionario de química física*, Díaz de Santos Ediciones, (2005), p. 148.
- [18] P. Atkins, *Physical Chemistry*, 8th Edition ed., Oxford University Press, p. 750.
- [19] H. Bradt, *Supplement to Chapter 4 of Astrophysics Processes*, Cambridge University Press, (2008), pp. SE-1 - SE-2..
- [20] J. Winefordner, «Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star,» *JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY*, vol. 19, nº 9, pp. 1061-1083, 2004.
- [21] D. Skoog, *Principios de Análisis Instrumental*, 5 Edición ed., Mc Graw Hill, pp. 204-209.
- [22] J. Moore y N. Spencer, *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, vol. 2, Institute of Physics Publishing., (2001), pp. 963-990.
- [23] E. e. a. Jansen, *Paleoclimate*. In: *Climate Change. THE PHYSICAL SCIENCE*

BASIS. CONTRIBUTION OF WORKING GROUP I TO THE FOURTH ASSESSMENT REPORT OF THE INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE., Cambridge: Cambridge University Press, (2007).

- [24] C. e. al, «Evidence of rainfall variations in Southern Brazil from trace element ratios (Mg/Ca and Sr/Ca) in a Late Pleistocene stalagmite,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71, pp. 2250-2263, 2007.
- [25] D. e. a. Buhl, «Time series $\delta^{26}\text{Mg}$ analysis in speleotherm calcite: Kinetic versus equilibrium fractionation, comparison with other proxies and implications for palaeoclimate research,» *CHEMICAL GEOLOGY*, vol. 244, nº 3-4., pp. 715-729., (2007).
- [26] F. e. al, «Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records,» *CHEMICAL GEOLOGY*, vol. 166, pp. 255-269, 2000.
- [27] K. e. a. Johnson, «Seasonal trace-element and stable-isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high-resolution paleomonsoon reconstruction.,» *EARTH AND PLANETARY SCIENCE LETTERS.*, vol. 244, nº 1-2, p. 394–407, (2006).
- [28] K. e. al, «A review of Glacial and Holocene paleoclimate records from southernmost Patagonia,» *Quaternary Science Reviews*, vol. 53, pp. 1-23, 2012.
- [29] H. e. al, «Southward Migration of the Intertropical Convergence Zone Through the Holocene,» *Science*, vol. 293, pp. 1304-1308, 2001.
- [30] G. V. (Ed.), *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Enviroments*, Springer, 2009, pp. 916-918.
- [31] «<http://www.cavernas.com.ar/formaciones.html>,» [En línea].
- [32] M. Q., «Multi-elemental mapping of a speleothem using laser-induced breakdown spectroscopy.,» *SPECTROCHIMICA ACTA PART B.*, vol. 65, nº N°8, p. 707–714, (2010).

- [33] L. Gonzáles, «High Resolution speleothem paleoclimatology of Northern Venezuela: A progress report.,» *BOLETIN DE LA SOCIEDAD VENEZOLANA DE ESPELEOLOGIA*, vol. 36, pp. 51-53, 2002.
- [34] I. Fairchild, «Modification and preservation of environmental signals,» *EARTH-SCIENCE REVIEWS*, vol. 75, nº 1-4, pp. 105-153, (2006).
- [35] A. e. a. Baker, «Modern stalagmite $\delta^{18}\text{O}$: Instrumental calibration and forward modelling.,» *GLOBAL AND PLANETARY CHANGE.*, vol. 71, nº 3-4, p. 201–206, (2010).
- [36] J. Baldini, «The geochemistry of cave calcite deposits as a record of past climate.,» *THE SEDIMENTARY RECORD*, vol. 8, nº 2, pp. 4-9, (2010).
- [37] e. a. Dyar, «Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples,» *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 66, pp. 39-56, 2011.
- [38] H. e. al, «PAST PAlaeontological STatistics,» [En línea]. Available: <http://folk.uio.no/ohammer/past/index.html>.
- [39] Y. Shahinaz, «The solar Wolf-Gleissberg Cycle and its influence on the Earth,» de *The International Conference for Enviromental Hazard Mitigation (ICEHM2000)*, Cairo, 2000.

11. RECOMENDACIONES FINALES

A continuación se presentan algunas recomendaciones para futuros estudios relacionados:

- Para el estudio elemental de las muestras se recomienda el uso de LIBS y no μ LIBS como técnica analítica para el mejoramiento de la detección de algunos elementos de interés, debido a que la cantidad de material abaleado es superior en el uso de LIBS hay una intensificación de señales de algunos elementos como pueden ser las tierras raras que no se pudieron analizar (La, Ce, U) y otros metales más pesados como Cu y Cr.
- Realizar el estudio mineralógico de las muestras FMCG-1 y FMCG-2 antes de posteriores estudios.
- Para estudios de ciclos, se recomienda el análisis milímetro a milímetro de las muestras o en la medida de lo posible cada 0.5 mm, así como la datación de las muestras en al menos 4 o 5 puntos equitativamente distribuidos a lo largo de su eje para establecer un patrón temporal en el mismo. Esto mejora la exactitud de los análisis por transformadas de Fourier además de proporcionar datos más certeros acerca de lo brusco que puedan resultar la aparición de algunos picos donde se presenten cantidades anormalmente altas o bajas de los elementos utilizados como indicadores paleoclimáticos.
- Realizar estudio químico de las aguas relacionadas al goteo de la cueva donde se tomaron las muestras.

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de las zonas en las que dividió la región del espectro captada por el espectrómetro.....	59
Tabla 2. Resumen de líneas mas importantes encontradas para algunos elementos en la muestra, destancando en la primera columna, las líneas utilizadas para los cálculos de las relaciones interelementales de interés.	65
Tabla 3. Cantidades de CaCO_3 , MgSO_4 , SrCO_3 y Na_3PO_4 utilizadas para la elaboración de los patrones de calibración de los elementos Sr, Mg y P.	67
Tabla 4. Coeficientes del modelo ajustado para Mg/Ca y su análisis de varianza.	70
Tabla 5. Coeficientes del modelo ajustado para Sr/Ca y su análisis de varianza.....	72
Tabla 6. Coeficientes del modelo ajustado para Sr/Ca y su análisis de varianza.....	74
Tabla 7. Resumen de los resultados para análisis de ciclos en la muestra FMCG-1 para los elementos analizados.....	129
Tabla 8. Resumen de los resultados para análisis de ciclos en la muestra FMCG-2 para los elementos analizados.....	139

INDICE DE FIGURAS.

Fig 1 Mapa de la extensión de la Formación Las Brisas	10
Fig 2. Mapa de diversos cuerpos conocidos de la Fase Zenda en el Edo. Miranda.....	11
Fig 3. Mapa de la ubicación de las distintas galerías encontradas en el peñón de Guanasna	12
Fig 4. Mapa de la cueva “La Brújula” donde se realizo el trabajo	13
Fig 5. Mapa de la Ubicación de la zona de estudio, las zonas punteadas corresponden a cuerpos del Mármol de Zenda de edad del Jurásico Tardío, coordenadas UTM.....	14
Fig 6. Dibujo conceptual de ablación láser	16
Fig 7. Distribución de velocidades moleculares con respecto a la temperatura y masas molares	18
Fig 8. La distribución de Boltzmann predice que la población de un estado de energía decrece exponencialmente con la energía del estado. (a) A bajas temperaturas sólo los estados más bajos en energía están poblados significativamente. (b) a altas temperaturas.....	19
Fig 9. Diagrama esquemático de los seis pasos del proceso de LIBS	20
Fig 10. Diagrama de niveles de energía para el magnesio atómico. Las intensidades relativas de las líneas espectrales se puede observar según el grueso de las líneas ...	25

Fig 11. Resultados obtenidos para el estudio de sedimentos holocenos provenientes de la Cuenca de Cariaco, Venezuela	29
Fig 12. Esquema del proceso de formación de Espeleotemas	31
Fig 13. Estalactitas	33
Fig 14. Estalagmitas.	34
Fig 15. Antiestalagmitas.	35
Fig 16. Diagramación del corte de una espeleoterma para su análisis por LIBS.	39
Fig 17. Análisis de S en Barita y Esfalerita	40
Fig 18. Algunos resultados comparados para los estudios realizados en la Patagonia Argentina	41
Fig 19. Lugares de la cueva “La Brújula” donde se colectaron las muestras.	43
Fig 20. Medidas de la muestra FMCG-1.....	44
Fig 21. Imagen de la muestra FMCG-1 vista desde la base, donde se puede observar la presencia de anillos en la zona de la izquierda de la imagen.	44
Fig 22. Medidas del fragmento inferior de la muestra FMCG-2.....	45
Fig 23. En la fig 23a podemos observa el posible hiato de la muestra FMCG-2 y en la 23b los restos de mármol en la base de la misma.....	46

Fig 24. Medidas del fragmento superior de la muestra FMCG-2.....	47
Fig 25. En la fig 25a podemos observar que la forma de la muestra FMCG-2 no es totalmente recta, con desviaciones en su crecimiento hacia la mitad de la misma y en la 25b podemos observar el extremo convexo como consecuencia del posible hiato y algunas bandas más oscuras en las zonas externas de éste.....	47
Fig 26. Corte de la muestra FMCG-1, donde podemos observar uniformidad en la región central y la presencia de bandeamientos como resultado de su proceso de formación en las regiones externas de la muestra.	49
Fig 27. Corte del fragmento FMCG-2A, donde podemos la presencia de bandeamientos como resultado de su proceso de formación en las regiones externas de la muestra. En el tope superior el extremo cóncavo producto del hiato.....	49
Fig 28. Corte del fragmento FMCG-2B, donde podemos la presencia de bandeamientos como resultado de su proceso de formación en las regiones externas de la muestra.	50
Fig 29. Diagrama del diseño del sistema de análisis por μ LIBS.....	54
Fig 30. Imagen del sistema de visualización y captura de señal del equipo.....	54
Fig 31. Imagen Obtenida de un cráter Formado sobre una superficie metálica. Medido con un Interferómetro del Luz Blanca. En color rojo observamos las regiones de la superficie de mayor altitud y en azul las de mayor profundidad.	56

Fig 32. Espectro librs de la estalagmita FMCG2 (voltaje de lámpara de 1.10 kV y un valor de Q-switch de 100).	58
Fig 33. Espectro librs de la estalagmita FMCG2 en la región de (249-499 nm).	59
Fig 34. Espectro librs de la estalagmita FMCG2 en la región de (499- 749 nm).	60
Fig 35. Espectro librs de la estalagmita FMCG2 en la región de (749-999 nm).	60
Fig 36. Espectro tomado de uno de los puntos de la estalagmita FMCG2 en la región de (351-451 nm).	61
Fig 37. Imagen de la muestra FMCG-1 luego de analizada donde observamos los 27 puntos de donde se colectaron 406 espectros en total.....	63
Fig 38. Imagen de la sección inferior de la muestra FMCG-2 luego de analizada donde observamos los 51 puntos de donde se colectaron 812 espectros en total.....	63
Fig 39. Imagen de la sección del medio de la muestra FMCG-2 luego de analizada donde observamos los 38 puntos de donde se colectaron 576 espectros en total.....	64
Fig 40. Imagen de la sección superior de la muestra FMCG-2 luego de analizada donde observamos los 34 puntos de donde se colectaron 495 espectros en total.....	64
Fig 41. Curva de calibración de las relaciones de Area de señal Libs vs relaciones de masa para Mg/Ca.	69
Fig 42. Residuales vs respuesta predicha por el modelo $y = - 0.20 + 20 x$, para Mg/Ca.	70

Fig 43. Curva de calibración de las relaciones de área de señal Libs vs relaciones de masa para Mg/Ca.	71
Fig 44. Residuales vs respuesta predicha por el modelo $y = -0.192 + 369.622 x$, para Sr/Ca.....	72
Fig 45. Curva de calibración de las relaciones de área de señal Libs vs relaciones de masa para P/Ca.	73
Fig 46. Residuales vs respuesta predicha por el modelo $y = 9.20 x$, para P/Ca.	74
Fig 47. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-1 Utilizando el área de cada pico.	78
Fig 48. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-1 Utilizando la área de cada pico.	80
Fig 49. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-1 Utilizando la área de cada pico.	83
Fig 50. Correlación entre las relaciones Mg/Ca y Sr/Ca para la muestra FMCG-1.	84
Fig 51. Correlación entre las relaciones P/Ca y Sr/Ca para la muestra FMCG-1.....	85
Fig 52. Correlación entre las relaciones Mg/Ca y P/Ca para la muestra FMCG-1.	86
Fig 53. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-2 Utilizando la área de cada pico.	89

Fig 54. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-2 Utilizando la área de cada pico.	91
Fig 55. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-2 Utilizando el área de cada pico.	94
Fig 56. Correlación entre las relaciones Mg/Ca y Sr/Ca para la muestra FMCG-2.	95
Fig 57. Correlación entre las relaciones P/Ca y Sr/Ca para la muestra FMCG-2.	96
Fig 58. Correlación entre las relaciones Mg/Ca y P/Ca para la muestra FMCG-2.	97
Fig 59. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-1 con una taza de crecimiento hipotética de 100 $\mu\text{m}/\text{año}$	100
Fig 60. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-1 con una taza de crecimiento hipotética de 100 $\mu\text{m}/\text{año}$	101
Fig 61. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-1 con una taza de crecimiento hipotética de 100 $\mu\text{m}/\text{año}$	102
Fig 62. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-1 con una taza de crecimiento hipotética de 10 $\mu\text{m}/\text{año}$	103
Fig 63. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-1 con una taza de crecimiento hipotética de 10 $\mu\text{m}/\text{año}$	104

Fig 64. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-1 con una taza de crecimiento hipotética de 10 $\mu\text{m/año}$	105
Fig 65. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-1 con una taza de crecimiento hipotética de 55 $\mu\text{m/año}$	106
Fig 66. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-1 con una taza de crecimiento hipotética de 55 $\mu\text{m/año}$	107
Fig 67. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-1 con una taza de crecimiento hipotética de 55 $\mu\text{m/año}$	108
Fig 68. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 100 $\mu\text{m/año}$	109
Fig 69. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 100 $\mu\text{m/año}$	110
Fig 70. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 100 $\mu\text{m/año}$	111
Fig 71. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 10 $\mu\text{m/año}$	112
Fig 72. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 10 $\mu\text{m/año}$	113
Fig 73. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 10 $\mu\text{m/año}$	114

Fig 74. Resultados para la relación Mg/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 55 $\mu\text{m/año}$	115
Fig 75. Resultados para la relación Sr/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 55 $\mu\text{m/año}$	116
Fig 76. Resultados para la relación P/Ca de la muestra FMCG-2 con una taza de crecimiento hipotética de 55 $\mu\text{m/año}$	117
Fig 77. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-1 expresando las incidencias en mm.	120
Fig 78. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$	121
Fig 79. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$	121
Fig 80. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$	122
Fig 81. Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-1 expresando las incidencias en mm.	123
Fig 82. Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$	124

Fig 83. Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$	124
Fig 84. Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$	125
Fig 85. Análisis espectral a la serie del P para la muestra FMCG-1 expresando las incidencias en mm.	126
Fig 86. Análisis espectral a la serie del P para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$	127
Fig 87. Análisis espectral a la serie del P para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$	127
Fig 88. Análisis espectral a la serie del P para la muestra FMCG-1 tomando una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$	128
Fig 89. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-2 expresando las incidencias en mm.	131
Fig 90. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$	131
Fig 91. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$	132
Fig 92. Análisis espectral a la serie del Mg para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$	132

Fig 93. <i>Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-2 expresando las incidencias en mm.</i>	<i>134</i>
Fig 94. <i>Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$.....</i>	<i>134</i>
Fig 95. <i>Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$.....</i>	<i>135</i>
Fig 96. <i>Análisis espectral a la serie del Sr para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$.....</i>	<i>135</i>
Fig 97. <i>Análisis espectral a la serie del P para la muestra FMCG-2 expresando las incidencias en mm.</i>	<i>137</i>
Fig 98. <i>Análisis espectral a la serie del P para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 100 $\mu\text{m/año}$.....</i>	<i>137</i>
Fig 99. <i>Análisis espectral a la serie del P para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 10 $\mu\text{m/año}$.....</i>	<i>138</i>
Fig 100. <i>Análisis espectral a la serie del P para la muestra FMCG-2 tomando una velocidad de crecimiento de 55 $\mu\text{m/año}$.....</i>	<i>138</i>