

Estudio de basaltos mediante espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) para la fabricación de bloques de lapilli

Ismael De la Viuda-Pérez
Rafael Navarro-Azor
Emmanuel Alexis Lalla
Jose A. Rodríguez-Losada
Roberto Aquilano
Jesús Medina
Fernando Rull-Pérez

Resumen

Se analizaron mediante espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS), espectroscopía Raman y difracción de rayos x (XRD) muestras seleccionadas de diversas zonas de Tenerife, con el objetivo de identificar su composición química elemental y mineralógica. Los resultados mostraron los elementos mayoritarios siguientes: O, F, Na, K, Mg, Al, Si, Ca, Ti y Fe. La identificación de las muestras, mediante espectroscopía Raman y XRD, mostró una mineralogía de tipo basáltica coincidente con los resultados de composición elemental LIBS. Los resultados de los análisis con instrumentación portátil demuestran la aplicabilidad de la espectroscopía LIBS y, en especial, en combinación con la espectroscopía Raman, para su utilización en la detección mineralógica-química en las zonas de extracción de basaltos y picón para la construcción en Tenerife.

Palabras clave: espectroscopía por plasma inducido; basaltos; minería; bloques de lapilli; material de construcción.

Studies of basalt through laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the manufacturing of lapilli blocks

Abstract

Basaltic samples selected from different areas of Tenerife were analyzed by applying laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), Raman spectroscopy and X Ray Diffraction (XRD) in order to identify the basic chemical composition and mineralogy. The basic composition obtained from the analysis was: O, F, Na, K, Mg, Al Si, Ca, Ti and Fe. Raman spectroscopic and XRD analyses indicated a basaltic mineralogy which is consistent with the basic composition results obtained from LIBS. The results of the analyses carried out using portable instrumentation proved the suitability of the LIBS, specially combined with the Raman spectroscopy for their application in the mineralogical-chemical identification in the areas where basalts and lapilli are extracted for construction works in Tenerife.

Keywords: LIBS; basalt; mining; lapilli blocks; construction rocks.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la capacidad de caracterizar adecuadamente la composición química elemental de un material y, más aún, el control de sus posibles modificaciones *in situ* es fundamental durante la etapa de producción y resulta imprescindible a la hora de determinar la calidad de un producto y los métodos industriales a utilizar (Skibsted & Hall 2008). De esta manera, en las últimas décadas ha habido una demanda creciente de nuevas técnicas de caracterización de superficies, en especial, aquellos métodos que presentan rapidez, versatilidad y costos razonables.

Entre los nuevos métodos se pueden destacar los sistemas espectroscópicos y láseres, que debido al avance de la tecnología, tanto en detectores (CCD) como en láseres de estado sólido, han permitido grandes avances en dicho campo (Kim & Hwang 2005; Kim *et al.* 2014).

Uno de los sistemas que ha ganado más aceptación para dichas aplicaciones es la espectroscopía de plasma inducido por láser (*Laser induced breakdown spectroscopy* -LIBS) debido a que presenta las siguientes ventajas: sencillez, no requiere preparación previa de las muestras, no es destructiva y puede implementarse *in situ* en la línea de producción y extracción de minerales (El-Deftar *et al.* 2015; Senesi 2014; El-Deftar *et al.* 2014).

Además, vale resaltar que esta técnica ha encontrado lugar en otros campos como es el estudio del patrimonio histórico y la investigación espacial. Entre ellos cabe destacar el actual sistema LIBS a bordo del Laboratorio analítico del Rover en Marte *Curiosity*-MSL (*Mars Science Laboratory*) de NASA, el cual permite la detección experimental de los afloramientos seleccionados para ser posteriormente analizados con los restantes instrumentos (Anderson *et al.* 2015; Courreges-Lacoste, Ahlers y Rull-Pérez 2007).

El método LIBS está basado en la espectroscopía de emisión atómica, donde un pulso láser con alta energía es capaz de generar un plasma a través del calor de vaporización, atomización y excitación de la superficie del material que se busca analizar (Radziemski & Cremers 2013; Courreges-Lacoste, Ahlers & Rull-Pérez 2007). De esta manera, el haz láser es enfocado sobre la superficie de una muestra, eleva la temperatura induciendo una ablación y formación de plasma. La radiación emitida por el plasma puede ser usada para obtener información cualitativa y semicuantitativa de las especies (Figure 1-a). Además, esta técnica, al pertenecer a la familia de las técnicas espectroscópicas, posibilita la combinación con otras técnicas láseres como la espectroscopía Raman o la espectroscopía infrarroja. La sinergia conjunta Raman-LIBS permite obtener tanto la composición química elemental como

su estructura molecular o mineral, siendo una caracterización *in situ*, rápida y no destructiva. Así, este tipo de análisis podría ser de gran interés en el campo de la industria de la construcción y extracción minera en las Islas Canarias.

Las zonas de interés para su uso son aquellas con alta concentración de materiales volcánicos de tipo lapilli basáltico (llamado "picón" en las Islas Canarias). Este material es un agregado natural, ampliamente utilizado para la construcción debido a su gran abundancia y facilidad de extracción, utilizándose, principalmente, como agregado grueso en bloques de hormigón (Sánchez-Fajardo, Torres & Moreno 2014). Además, su ligera densidad y alta fracción de huecos permiten llamarlos bloques "picón" ya que tienen rangos de densidad de ancho, desde 1 300 kg/m³ hasta 2 000 kg/m³, clasificándose como hormigón ligero (Sánchez-Fajardo, Torres & Moreno 2014).

Aunque la durabilidad y calidad del material viene determinada por la concentración de elementos químicos y composición mineral, siendo los de mejor calidad aquellos que presentan la siguiente composición: (a) mineralógica: óxidos (magnetita, hematite, anatasa, sílice), piroxenos (diópsido y augita), olivino (forsterita), feldespatos (anortoclasa, ortoclasa, microclina, sanidina, anortita, albita, andesina y labradorita) y arcillas; (b) elemental: O, F, Na, K, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Fe.

En el presente trabajo se realiza el análisis mediante espectroscopía LIBS de materiales procedentes de diferentes lugares de la isla como posibles zonas potenciales de extracción que presentan distintas mineralogías, asignándose e identificándose las líneas espectrales de los compuestos reportados en la literatura. Además, se busca establecer las ventajas del LIBS para el uso *in situ* de la valoración y extracción de material en la fabricación del ladrillo picón en Canarias como, así también, la posibilidad del uso de un futuro sistema LIBS-Raman en la industria minera canarias. Los análisis elementales y estructurales permitirán obtener información *in situ* de las zonas de extracción más convenientes para la futura fabricación del ladrillo picón, atendiendo a la mineralogía de cada zona.

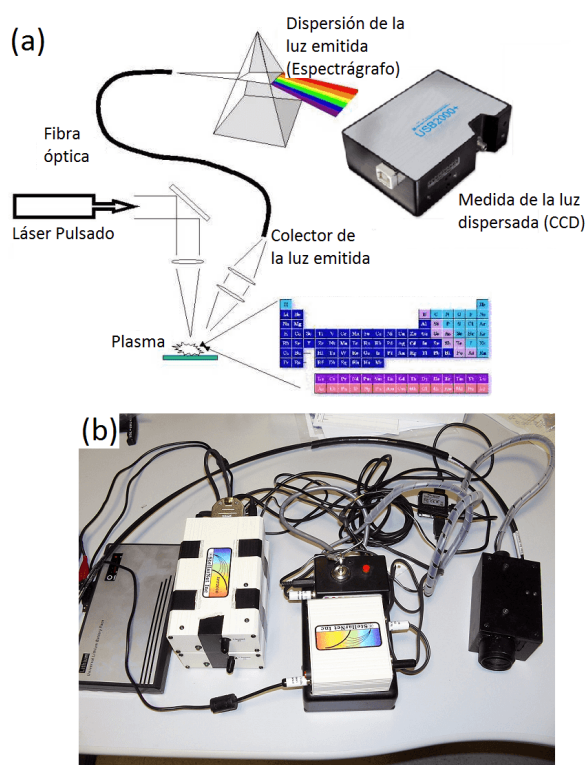


Figura 1. (a) Esquema de funcionamiento del sistema LIBS (Laser Induced Break Down Spectroscopy). (b) Sistema StellarNet disponible en la Unidad Asociada UVA-CSIC al Centro de Astrobiología.

1.1. Breve descripción geológica de la zona de estudio

La zona de estudio se encuentra en el valle de Güimar presentando una morfología constituida por erupciones volcánicas que han producido importantes edificios volcánicos por acumulación de lapilli (roca conocida en Canarias como picón). Entre las erupciones más importantes se encuentran las históricas (como las del volcán de Las Arenas y el volcán del Chinyero) que datan de hace aproximadamente 500 años, estando perfectamente registradas en los libros históricos de la isla de Tenerife (Lalla *et al.* 2015, 2016).

La erupción del volcán de las Arenas tuvo lugar en 1705. La actividad se inició el 2 de febrero y finalizó el 27 de marzo de ese año. Este volcán está localizado en la vertiente meridional de la Caldera de Pedro Gil, a unos 1 525 m de altitud. El fenómeno de Las Arenas, junto con las erupciones de Siete Fuentes (que hizo erupción entre el 31 de diciembre de 1704 y el 5 de enero de 1705) y de Fasnia, se enmarca dentro de una misma dinámica eruptiva, de tipo lineal, desarrollada sobre un eje de dirección NE-SW a lo largo de 13 km, que constituye el último proceso de construcción volcánica de la dorsal de Tenerife (Lalla *et al.* 2010). El tipo de

lava que se produjo es de tipo AA que se caracteriza por presentar una superficie plana, irregular, resultante de la pérdida rápida de gases.

La erupción fue en forma de coladas que se detuvo justo antes de llegar al mar. Desde el punto de vista petrológico este basalto presenta piroxenos con fenocristales idiomorfos (de tamaño milimétrico). El olivino detectado es forsterita 60-80 y los clino-piroxenos son augita. La matriz está compuesta de micro-cristal acicular de plagioclasas, augita, olivinos y opacos idiomorfos de diferente tamaño (Lalla *et al.* 2015, 2016).

Por otro lado, el volcán del Chinyero, que se encuentra en una zona denominada Dorsal Noroeste, en conjunto con otros volcanes como el de las Cuevitas o el de Boca Cangrejo, entró en erupción en 1909 dentro del municipio de Santiago del Teide. Los materiales de este entorno volcánico son íntegramente basálticos, constituidos por conos, lavas y malpaís, que se establecen a modo de islotes (Lalla *et al.* 2015, 2016). Desde el punto de vista petrológico se trata de un basalto constituido por fenocristales de augita diopsídica, cristales de olivino, cristales de feldespatos y plagioclasas idiomorfos (Carracedo 2011). También cabe destacar los volcanes de Abeñamo, Pino de don Tomás, Montaña Colorada, Montaña de las Dos Tetas, Montaña de los Guirres, Montaña de la Mar y la Montaña Grande o Montaña del Socorro. De esta manera, el valle de Güimar presenta una gran variedad mineralógica bastante importante con basaltos, piedra pómez y una gran acumulación de lapilli.

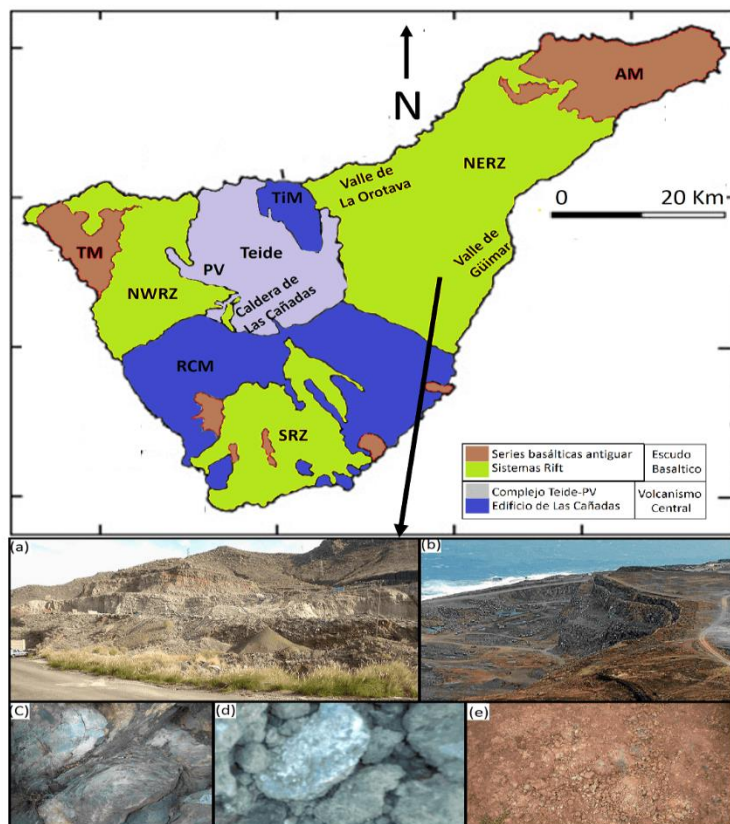


Figura 2. Mapa simplificado de la isla de Tenerife ilustrando los afloramientos de los escudos basálticos y la situación geográfica de las zonas de interés. (a-b) Zonas de muestras recolectadas, (c-e) zonas *in situ* de muestras recolectadas y muestras catalogadas y analizadas. (TM: Macizo de Teno, NWRZ: Zona de rift noroeste, SRZ: Zona de rift sur, NERZ; Zona de rift noreste, TiM: Macizo de Tigaiga, AM: Macizo de Anaga, PV: Pico Viejo, RCM: Macizo roque del Conde)

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras se obtuvieron de diferentes entornos volcánicos de Tenerife donde algunos podrían utilizarse como posibles canteras de extracción (no pertenecientes a Parques Nacionales o reservas naturales) a través de diversas campañas. El instrumental utilizado para las medidas de LIBS es un equipo completo StellarNet PORTA-LIBS 2000 modelo MK106-10. El láser pulsado es Kigres modelo MK367 Nd:YAG (1064 nm) que cuenta con un módulo trigger modelo MK367TM y una potencia 30 mJ con 6 ns, 1 Hz. El espectrómetro StellarNet es un modelo EPP2000-LSR-VIS4-14, cuenta con dos unidades de redes de difracción fija y unos rangos espectrales de 400 nm a 600 nm (unidad 1) y 600 nm a 850 nm (unidad 2). Además, el equipo cuenta con conexiones USB2EPP en la unidad 1 y 2, respectivamente. Este instrumento pertenece a la Unidad Asociada UVa-CSIC al Centro de Astrobiología, situada en el Parque Tecnológico de Boecillo (Valladolid) y se muestra en la Figura 1-b. Los espectros de los

plasmas se adquirieron con un tiempo de integración estándar del equipo. Para la comparación de las mediciones espectrales se utilizó la base de datos espectrales del NIST. Los sistemas de difracción de rayos X para el análisis de las muestras se encuentran disponibles en la Universidad de Valladolid y en la Unidad Asociada UVA-CSIC al Centro de Astrobiología de la Universidad de Valladolid.

Se utilizó un sistema PANalytical Philips PW1710 equipado con un ánodo de Cu, rendija automática divergente y monocromador de grafito. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0,154$ nm, filtro de Ni, portamuestras de Al, tensión del generador 40 kV, corriente del generador 30 mA, relación de intensidades (α_2/α_1) de 0,500 y análisis (2θ) de 50 a 70°. La asignación de los máximos de difracción se realizó mediante comparación con los ficheros JCPDS. Además, se realizaron medidas de espectroscopía Raman en la Unidad Asociada UVA-CSIC al Centro de Astrobiología de la Universidad de Valladolid con equipos comerciales.

Los espectros obtenidos se compararon con los de base de datos propia y muestras estándares. El equipo instrumental de micro-Raman usado está compuesto por: un Láser He-Ne de 632,8 nm, de 35 mW de potencia, modelo LSRP-3501 Research Electro-Optics; un espectrógrafo Kaiser modelo HoloSpec f/1.8i con una red de difracción fijada para 633 nm, trabajando en la zona espectral de 200-3800 cm^{-1} con una resolución máxima de 4 cm^{-1} ; un detector Andor CCD modelo Idus DV420A-OE-130 con una resolución 1 024x128 de pixel con un tamaño de pixel de 26x26 μm ; una pletina motorizada en 3D: Prior Proscan II modelo H3V04 con posibilidad de programación automática; un microscopio Nikon modelo Eclipse E600 con posibilidad de magnificación de 10x, 20x, 50x y 100x; Cabezal Raman Jobin-Yvon 633 nm, UMS type; y una cámara CCD de control: cámara CCD para microscopio JVC modelo TK-C1381EG PAL con una resolución de 768x576.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. LIBS

De acuerdo con las mediciones realizadas para cada una de las muestras se llevaron a cabo variaciones de la distancia del sensor a la cabeza del láser, de la cabeza del láser y del ángulo de incidencia respecto a la normal del plano perpendicular del sensor para obtener las medidas más eficientes y con mayor intensidad. Los resultados de las muestras seleccionadas se recogen en la Tabla 1 (siendo las que presentan diferente morfología), donde se recopilan los elementos identificados en cada una de las muestras,

debido a la gran variedad de muestras analizadas (18 análisis sobre diversos puntos). La composición elemental obtenida a través de los análisis LIBS está en consonancia con la mineralogía detectada en cada una de las muestras realizadas a través de la espectroscopía Raman y difracción de rayos X (DRX).

Los espectros fueron realizados en la región de 400 nm a 850 nm obteniendo los siguientes elementos: C, O, F, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti y Fe (Figura 3). Las medidas se hicieron en condiciones ambientales y las bandas de los distintos elementos se han visto solapadas por las producidas por el plasma del oxígeno proveniente de la atmósfera. Estas últimas presentan unas intensidades espectrales altas y se encuentran ubicadas en 715, 747, 770, 794, 822 y 844 nm.

En el caso del carbono y flúor, las bandas podrían tener el mismo origen aunque se han detectado materiales que contienen dichos elementos (Figura 4) mediante otras técnicas (Raman y DRX). Con respecto al tratamiento espectral de los datos obtenidos hay que tener en cuenta que el perfil espectral de las líneas de emisión está fuertemente alterada por la autoabsorción y la temperatura del medio ambiente circundante. Para evitar la ampliación adicional de las líneas es necesario medir con pulsos de láser muy corto (siendo una de las características del equipo). Además, existen otras causas de ampliación de anchura de las líneas espectrales como el efecto Doppler, pero en este caso se han ignorado.

Tabla 1. Composición elemental obtenida en las muestras catalogadas de la Figura 3a través de la tabla NIST y análisis mineral mediante Raman-DRX

Muestra	Composición elemental	Composición mineralógica
Muestra 1	C, O, F, Al, Si, K, Ti, Fe	Feldespatos, óxidos, fosfatos y carbonatos
Muestra 2	O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe	Feldespatos, anfíbol y piroxenos
Muestra 3	C, O, Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Fe	Feldespatos, plagioclasas, óxidos y carbonatos
Muestra 4	O, F, Na, K, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Fe	Feldespato, óxidos, carbonatos y piroxenos
Muestra 5	O, F, Al, Si, K, Ti, Fe	Feldespato, piroxenos, óxidos y olivino
Muestra 6	O, F, Na, K, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Fe	Feldepato, fosfato, plagioclasas, piroxenos y óxidos
Muestra 7	O, Na, K, Mg, Al, Si, Ca, Fe	Feldepatos, plagioclasas, piroxenos y óxidos
Muestra 8	O, K, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Fe	Plagioclasas, óxidos y olivinos

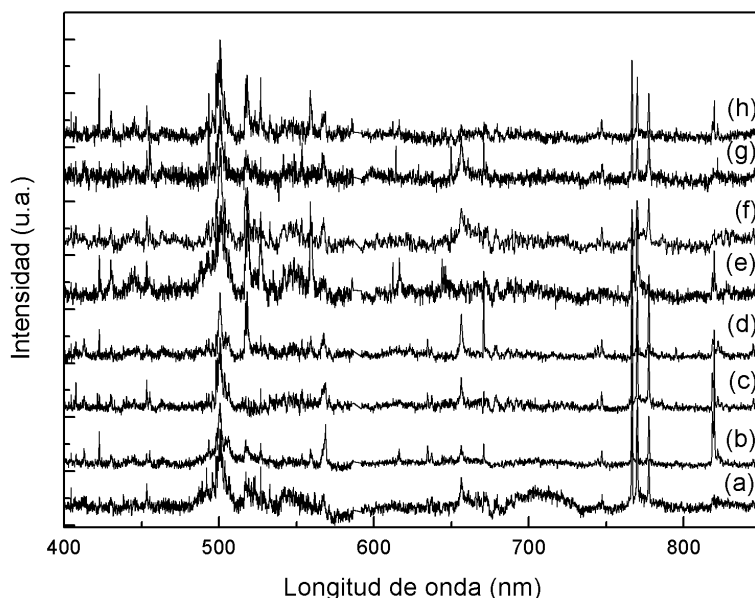


Figura 3. Selección de espectros LIBS de las muestras analizadas: (a) Muestra 1, (b) Muestra 2, (c) Muestra 3, (d) Muestra 4, (e) Muestra 5, (f) Muestra 6, (g) Muestra 7 y (h) Muestra 8.

En la Tabla 2 se reportan las líneas espectrales de los elementos analizados junto con las posiciones de las líneas espectrales, teniendo en cuenta las tablas NIST. Además, las medidas fueron comparadas con el análisis de óxidos que contienen la composición detectada. Algunos elementos como Al, Na, Ti y Fe poseen la mayoría de líneas de emisión por debajo de 400 nm, aunque no son las más intensas y han sido omitidas en la Tabla 2 (*National Institute of Standards and Technology 2016*). Por otra parte, algunas líneas están solapadas debido a la cercanía con otras bandas, las cuales no pueden verse resueltas. Por ejemplo, se pueden destacar las líneas a 500 nm correspondientes al Ca solapadas por las generadas por el plasma del Si a 504-5 y las bandas espectrales del Ti en 430 nm solapadas por las vibraciones del flúor en 427 nm, entre otras (*National Institute of Standards and Technology 2016*).

Tabla 2. Líneas espectrales de los elementos analizados mediante LIBS para el análisis de basaltos.

Elemento químico	Posición de las líneas espectrales más intensas (nm) - NIST
Oxígeno (O)	533, 596, 604, 615, 645, 665, 700, 715, 725, 747, 748, 770, 777, 794, 795, 798, 822, 823, 844
Flúor (F)	424, 427, 442, 500, 517, 558, 575, 601, 604, 609, 614, 624, 634, 641, 669, 677, 679, 685, 703, 731, 739, 775, 780,
Sodio (Na)	588, 589, 818, 819
Magnesio (Mg)	457, 470, 516, 517, 518, 552, 571, 880
Aluminio (Al)	466, 559
Silicio (Si)	413, 504, 505, 520, 546, 570, 595, 597, 634, 637, 728, 742, 785
Calcio (Ca)	500, 530, 645, 760, 813, 820, 824, 825, 849, 854
Titanio (Ti)	430, 453, 498, 499, 500
Hierro (Fe)	404, 438, 516

3.2. Espectroscopía Raman

Los resultados Raman se pueden observar en la Figura 4 y la lista de las especies minerales está compilada en la Tabla 3, teniendo en cuenta la catalogación mineral de Dana y sus vibraciones principales. Además, el sistema Raman ha permitido detectar una gran cantidad de especies minerales en una forma no destructiva. La identificación mineral-estructural se ha realizado mediante las siguientes referencias: óxidos de hierro (Jubb & Allen 2010; Rull-Pérez, Martínez-Frias & Rodríguez-Losada 2007), óxidos de titanio (Sekiya *et al.* 2001; Lukačević *et al.* 2012), sílice y cuarzo (Zotov *et al.* 1999; Karwowski *et al.* 2013), carbonatos (Koura *et al.* 1996; Buzgar & Apopei 2009), sulfatos (Buzgar, Buzatu & Sanislav 2009; Chio, Sharma & Muenow 2005), silicatos (Freeman *et al.* 2008), zeolitas (Frost *et al.* 2014; Chen *et al.* 2007) y arcillas (Frost *et al.* 2001; Martens *et al.* 2002; Haley, Wylie & Koningstein 1982).

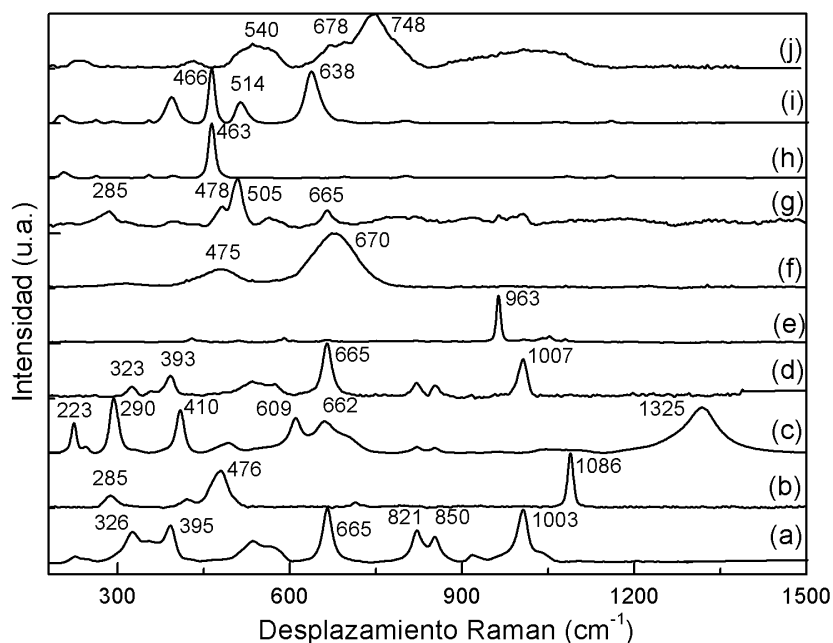


Figura 4. Espectro Raman de algunas especies minerales detectadas en las diferentes muestras. (a) Olivino (forsterita (Mg_2SiO_4)) y piroxenos (diópsido ($MgCaSi_2O_6$) y augita ($(Ca,Mg,Fe)_2(Si,Al)_2O_6$)); (b) Carbonatos (calcita ($CaCO_3$)); (c) Óxidos (hematite (Fe_2O_3)); (d) Feldespatos ($(K,Na,Ca,Ba,NH_4)(Si,Al)_4O_8$) y plagioclasas ($(Na,Ca)(Si,Al)_3O_8$); (e) Sulfatos ($MgSO_4$); (f) Óxidos (magnetita (Fe_3O_4)); (g) Plagioclasas ($(Na,Ca)(Si,Al)_3O_8$); (h) Óxidos (cuarzo (SiO_2)); (i) Oxidos (cuarzo (SiO_2) y anatasa (TiO_2)); y (j) Anfíbol (actinolita ($Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$)), piroxeno y sílice amorfa (SiO_2).

Tabla 3. Lista de minerales caracterizados por espectroscopía Raman y su formulación química

Tipo	Mineral	Fórmula química	Bandas Raman principal (cm^{-1})
Óxidos de Hierro	Magnetita	Fe_3O_4	550, 670
	Hematite	Fe_2O_3	295, 607, 1315
Óxidos de Titanio	Anatasa	TiO_2	393, 512, 635
Carbonato	Calcita	$CaCO_3$	712, 1083, 1370
Fosfato	Apatito	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$	433, 587, 963
Silicatos y feldespatos	Cuarzo	SiO_2	463
	Ortoclasa	$KAlSi_3O_8$	280, 454, 473, 512
	Anortoclasa	$(Na,K)AlSi_3O_8$	456, 474, 511
	Sanidina	$(K,Na)(Si,Al)_4O_8$	456, 470, 511
	Oligoclasa	$(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$	480, 508
	Anortita	$CaAl_2Si_2O_8$	471, 487, 509

	Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	459, 507
Olivino	Forsterita	$(\text{Fe, Mg})\text{SiO}_4$	820,853
Piroxenos	Diópsido	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	323, 388,663, 1009
	Augita	$(\text{Ca,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$	325, 390,536, 665, 1003
Anfíbol y arcillas	Actinolita	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{2+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	224,369,393,414, 676
	Moscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	290, 406, 700, 1100

3.3. Análisis XRD

La identificación mineral se ha realizado usando el programa Xpoder (Martin-Ramos 2004) y el programa Match!, la base de datos del *Crystallography Open Database* (COD), el sistema ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) en PDF-2 (*Power Diffraction Files*) y los ficheros JCPDS (*Joint Committee on Powder diffraction Standards*). La identificación de los difractogramas de las muestras se encuentra detallada en la Tabla 1 comparativamente donde aparece la mineralogía primaria y secundaria.

4. DISCUSIÓN

Los resultados LIBS han detectado los siguientes elementos químicos: O, F, Na, K, Mg, Al, Si, Ca, Ti, Fe, siendo los compuestos que conforman las especies minerales encontradas mediante espectroscopía Raman. Además, la difracción de rayos X ha confirmado los resultados. Las técnicas por separado han demostrado ser muy eficientes en el campo de la investigación científica, ciencias planetarias, exploración espacial y aplicaciones industriales/tecnológicas, como la industria farmacéutica.

En el caso presentado aquí, el uso de LIBS en minería e industria minera es muy prometedor, siendo un sistema de medida *in situ* no destructivo, rápido y eficaz para realizar medidas preliminares de las zonas de interés para extracción de la materia prima mineral más óptima. Actualmente, hay varias compañías como SciAps, la cual ha creado sistemas LIBS portátiles (Geochem App) para la minería y exploración geológica. Por otro lado, HoneyBee Robotics está realizando *rovers* con sistemas LIBS acoplados como el sistema *Honeybee LIBS Analyzer* o *MAYA-Industry*. Pero, la combinación de las técnicas LIBS-Raman permite la sinergia de la identificación de fases minerales junto con la detección molecular y composición elemental, abriendo un gran campo de aplicaciones para estas técnicas espectroscópicas.

Es de importancia detallar los diversos sistemas que se encuentran en desarrollo tanto remoto como *in situ*. En caso de los sistemas combinados remotos se han probado sistemas Raman-LIBS capaces de

medir hasta 200 m de distancia, especialmente enfocados al análisis de superficie planetaria y, en el caso de las aplicaciones, han sido utilizados para detección de explosivos, como así también de drogas. Los sistemas combinados *in situ* han encontrado más campo de acción en el análisis de pigmentos en patrimonio cultural e histórico, análisis de muestras geológicas y la industria farmacéutica. Pero los sistemas combinados Raman-LIBS para aplicaciones mineras se encuentran en fase de desarrollo, entre ellos caben destacar los prototipos de *FirestarLabs Technologies*.

La investigación continua de estos sistema y las pruebas de futuros prototipos en las islas Canarias podrían abrir un gran abanico de posibilidades tecnológicas en el campo de la geoespectroscopía debido a las ventajas que presentan las islas Canarias en la diversidad geológica, fácil acceso a las zonas y el aprovechamiento de los prototipos que se están llevando a cabo en otros campos como las ciencias planetarias, pero con un posible enfoque en la industria o extracción minera.

5. CONCLUSIONES

- Los resultados preliminares demostraron que la técnica LIBS presenta un gran interés como futura aplicación en la industria de la extracción minera en Canarias para la fabricación del ladrillo picón (cemento ligero) de uso fundamental en la construcción. Se obtuvo, por primera vez, la composición elemental de algunas muestras de zonas basálticas de la isla de Tenerife, procedentes de las zonas de extracción, para la fabricación de bloques de picón. Los elementos identificados C, O, F, Na, K, Mg, Al, Si, Ca, Ti y Fe fueron comparados con las tablas NIST. Además, ciertos elementos, a pesar de haber sido identificados, se encuentran solapados debido a la cercanía de las líneas espectrales de los distintos elementos. Los resultados fueron complementados mediante espectroscopía Raman y difracción de rayos X, permitiendo la sinergia de estos sistemas la identificación estructural y caracterización físico-química de la mineralogía de los afloramientos estudiados. El futuro desarrollo de estos sistemas Raman-LIBS, especialmente enfocados a la minería, podrían establecer un sistema competitivo en Canarias, tanto industrial como tecnológico, para la industria minera.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al MINECO por el apoyo económico prestado a través de los proyectos de investigación AYA2008-04529-ES y AYA2011-30291-C02-01. Los autores también desean agradecer a la

Universidad de La Laguna su apoyo y organización en las distintas campañas realizadas.

7. REFERENCIAS

- ANDERSON, R.; et.al. 2015: ChemCam results from the Shaler outcrop in Gale crater, Mars. *Icarus* 249: 2-21.
- BUZGAR, N. & APOPEI, A. I. 2009: The Raman study of certain carbonates. *Analele Stiintifice de Universitatii AI Cuza din Iasi. Sect. 2, Geologie* 55(2): 97.
- BUZGAR, N.; BUZATU, A. & SANISLAV, I. V. 2009: The Raman study on certain sulfates. *Analele Stiintifice de Universitatii AI Cuza din Iasi. Sect. 2, Geologie* 55(1): 5.
- CARRACEDO, J. C. 2011: *Geología de Canarias I (Origen, evolución, edad y volcanismo)*. Editorial Rueda, Santa Cruz de Tenerife.
- CHEN, Y.; et.al. 2007: Discovery of CH₄-rich high-pressure fluid inclusions hosted in analcime from Dongying depression, China. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 56(4): 311-314.
- CHIO, C. H.; SHARMA, S. K. & MUENOW, D. W. 2005: Micro-Raman studies of hydrous ferrous sulfates and jarosites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61(10): 2428-2433.
- COURREGES-LACOSTE, G. B.; AHLERS, B. & PÉREZ, F. R. 2007: Combined Raman spectrometer/laser-induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 68(4): 1023-1028.
- EL-DEFTAR, M. M.; ROBERTSON, J.; FOSTER, S. & LENNARD, C. 2015: Evaluation of elemental profiling methods, including laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), for the differentiation of Cannabis plant material grown in different nutrient solutions. *Forensic science international* 251: 95-106.
- EL-DEFTAR, M. M.; et.al. 2014: Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the discrimination of Australian window glass. *Forensic science international* 241: 46-54.
- FREEMAN, J. J.; WANG, A.; KUEBLER, K. E.; JOLLIFF, B. L. & HASKIN, L. A. 2008: Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration. *The Canadian Mineralogist* 46(6): 1477-1500.

- FROST, R. L.; FREDERICKS, P. M.; KLOPROGGE, J. T. & HOPE, G. A. 2001: Raman spectroscopy of kaolinites using different excitation wavelengths. *Journal of Raman Spectroscopy* 32(8): 657-663.
- FROST, R. L.; LÓPEZ, A.; THEISS, F. L.; ROMANO, A. W. & SCHOLZ, R. 2014: A vibrational spectroscopic study of the silicate mineral analcime-Na₂ (Al₄SiO₄O₁₂) · 2H₂O-A natural zeolite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 133: 521-525.
- HALEY, L. V.; WYLIE, I. W. & KONINGSTEIN, J. A. 1982: An investigation of the lattice and interlayer water vibrational spectral regions of muscovite and vermiculite using Raman microscopy. A Raman microscopic study of layer silicates. *Journal of Raman Spectroscopy* 13(2): 203-205.
- JUBB, A. M. & ALLEN, H. C. 2010: Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2(10): 2804-2812.
- KARWOWSKI, Ł.; HELIOS, K.; KRYZA, R.; MUSZYŃSKI, A. & DROŹDŹEWSKI, P. 2013: Raman spectra of selected mineral phases of the Morasko iron meteorite. *Journal of Raman Spectroscopy* 44(8): 1181-1186.
- KIM, J.; CHOI, K. J.; BAHN, C. B. & KIM, J. H. 2014: In situ Raman spectroscopic analysis of surface oxide films on Ni-base alloy/low alloy steel dissimilar metal weld interfaces in high-temperature water. *Journal of Nuclear Materials* 449(1): 181-187.
- KIM, J. H. & HWANG, I. S. 2005: Development of an in situ Raman spectroscopic system for surface oxide films on metals and alloys in high temperature water. *Nuclear Engineering and Design* 235(9): 1029-1040.
- KOURA, N.; et.al. 1996: Alkali carbonates: Raman spectroscopy, ab initio calculations, and structure. *Journal of molecular structure* 382(3): 163-169.
- LALLA, E. A.; et.al. 2010. Espectroscopía Raman de Basaltos Correspondientes al Volcán de Las Arenas, Tenerife. *Macla* 13(1): 129-130.
- LALLA, E. A.; et.al. 2016: Raman-IR vibrational and XRD characterization of ancient and modern mineralogy from volcanic eruption in Tenerife Island: Implication for Mars. *Geoscience Frontiers* 7(4): 673-681.
- LALLA, E. A.; et.al. 2015: Estudio espectroscópico y DRX de afloramientos terrestres volcánicos en la isla de Tenerife como posibles análogos de la geología marciana. *Estudios Geológicos* 71(2): 1-19.

- LUKAČEVIĆ, I.; GUPTA, S. K.; JHA, P. K. & KIRIN, D. 2012: Lattice dynamics and Raman spectrum of rutile TiO₂: the role of soft phonon modes in pressure induced phase transition. *Materials Chemistry and Physics* 137(1): 282-289.
- MARTENS, W. N.; DING, Z.; FROST, R. L.; KRISTOF, J. & KLOPROGGE, J. T. 2002: Raman spectroscopy of hydrazine-intercalated kaolinite at 77, 298, 323, 343 and 358 K. *Journal of Raman Spectroscopy* 33(1): 31-36.
- MARTIN-RAMOS, J. D. 2004: X Powder: A Software Package for Powder X-Ray Diffraction Analysis Powder Methods. S.l., s.n.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2016: LIBS Spectral bands NIST -Database. [en línea]. Disponible en: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
- RADZIEMSKI, L. & CREMERS, D. 2013: A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: from the concept of atoms to LIBS 2012. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 87: 3-10.
- RULL-PÉREZ, F.; MARTINEZ-FRIAS, J. & RODRÍGUEZ-LOSADA, J. A. 2007: Micro-Raman spectroscopic study of El Gasco pumice, western Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 38(2): 239-244.
- SÁNCHEZ-FAJARDO, V. M.; TORRES, M. E. & MORENO, A. J. 2014: Study of the pore structure of the lightweight concrete block with lapilli as an aggregate to predict the liquid permeability by dielectric spectroscopy. *Construction and Building Materials* 53: 225-234.
- SEKIYA, T.; OHTA, S.; KAMEI, S.; HANAKAWA, M. & KURITA, S. 2001: Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO₂ under high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62(4): 717-721.
- SENESI, G. S. 2014: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) applied to terrestrial and extraterrestrial analogue geomaterials with emphasis to minerals and rocks. *Earth-Science Reviews* 139: 231-267.
- SKIBSTED, J. & HALL, C. 2008: Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale. *Cement and Concrete Research* 38(2): 205-225.
- ZOTOV, N.; EBBSJÖ, I.; TIMPEL, D. & KEPPLER, H. 1999: Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: comparison between Na₂Si₄O₉ and SiO₂ glasses. *Physical Review B* 60(9): 6383.

Ismael De la Viuda-Pérez, isviuper@gmail.com

Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial – INTA, Madrid, España

Rafael Navarro-Azor, rafael.navarro@cab.inta-csic.es

Unidad Asociada UVa-CSIC al Centro de Astrobiología,
Parque Tecnológico de Boecillo, Valladolid, España

Emmanuel Alexis Lalla, emmanuellalla@gmail.com

Unidad Asociada UVa-CSIC al Centro de Astrobiología,
Parque Tecnológico de Boecillo, Valladolid, España

Jose A. Rodríguez-Losada, jrlosada@ull.es

Departamento de Biología Animal, Edafología y Geología,
Universidad de La Laguna, Tenerife, España

Roberto Aquilano, aquilano@ifir-conicet.gov.ar

Instituto de Física de Rosario – CONICET,
Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina

Jesús Medina, medina@fmc.uva.es

Unidad Asociada UVa-CSIC al Centro de Astrobiología,
Parque Tecnológico de Boecillo, Valladolid, España

Fernando Rull-Pérez, frull@fmc.uva.es

Unidad Asociada UVa-CSIC al Centro de Astrobiología,
Parque Tecnológico de Boecillo, Valladolid, España