

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

Implementación de algoritmos de análisis de series temporales para el estudio de la evolución de los perfiles de Mg/Ca en las conchas de lapas

**(Implementation of the time series analysis
algorithms for the study of the evolution of
Mg/Ca profiles in limpet shells)**

Para acceder al Título de

***Graduado en
Ingeniería de Tecnologías de Telecomunicación***

Autor: Rodrigo Pereda Iglesias

Septiembre - 2025

GRADUADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍAS DE TELECOMUNICACIÓN

CALIFICACIÓN DEL TRABAJO FIN DE GRADO

Realizado por: Rodrigo Pereda Iglesias

Director del TFG: Jesús Mirapeix Serrano

Título: “Implementación de algoritmos de análisis de series temporales para el estudio de la evolución de los perfiles de Mg/Ca en las conchas de lapas”

Title: “Implementation of time series analysis algorithms for the study of the evolution of Mg/Ca profiles in limpet shells”

Presentado a examen el día:

para acceder al Título de

GRADUADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍAS DE TELECOMUNICACIÓN

Composición del Tribunal:

Presidente (Apellidos, Nombre): Adolfo Cobo García

Secretario (Apellidos, Nombre): María Ángeles Quintela Incera

Vocal (Apellidos, Nombre): Pedro Corcuera Miro Quesada

Este Tribunal ha resuelto otorgar la calificación de:

Fdo: El Presidente

Fdo: El Secretario

Fdo: El Vocal

Fdo: El Director del TFG
(sólo si es distinto del Secretario)

Vº Bº del Subdirector

Trabajo Fin de Grado Nº
(a asignar por Secretaría)

RESUMEN

Este Trabajo Fin de Grado pretende ayudar en la interpretación de las secuencias Mg/Ca derivadas del análisis elemental de la composición de las conchas de lapas. La verificación de si esta técnica puede ser empleada como vía alternativa para estimar su estación de captura es el objetivo principal. Se plantea conseguir este objetivo mediante el desarrollo de una aplicación de procesamiento de datos en lenguaje Matlab. Normalmente este estudio se ha hecho mediante el análisis de las secuencias de isótopos. Lo propuesto en este proyecto es que los datos para procesar provienen de mapas 2D contruidos a través de la técnica LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*).

Dichas imágenes muestran los niveles de concentración Mg/Ca en la superficie de la concha de la lapa. Las lapas crecen de forma radial por acreción, esto quiere decir que añade Mg/Ca capa tras capa en la periferia de la concha a lo largo de su vida. Este proceso forma líneas isócronas que permiten estudiar la época de captura, procesos vitales, temperatura de la superficie del mar... para cada momento de su vida. Para conseguir hacer un estudio cronológico es necesario obtener trazas perpendiculares a las líneas de crecimiento.

La herramienta usada para este proyecto es el algoritmo *Dynamic Time Warping* (DTW) mediante el cual se pueden aproximar las distintas trazas espacialmente. Con este método se pretende proporcionar una visualización aproximada de la estación de captura que, en combinación con métodos como el *Virtual Sampling* incrementan el refinamiento del estudio. Finalizando, se propone utilizar otros métodos como la interpolación o tratar de medir cuantitativamente las semejanzas entre trazas para tratar de mejorar el estudio.

Índice

1. Introducción.....	9
1.1 Contexto.....	9
1.2 Objetivos	10
2. Espectroscopía	11
2.1 Introducción histórica.....	11
2.2 Técnicas de espectroscopía y el espectrómetro [11]	14
2.3 Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS)	16
2.3.1 Proceso de ablación	17
2.3.2 Análisis LIBS por pasos	17
2.3.3 Instrumentación LIBS.....	20
2.3.4 Ventajas y desventajas	24
2.3.5 Aplicaciones de la técnica LIBS	25
3. Desarrollo	31
3.1 Justificación del documento	31
3.2 Introducción al <i>Dynamic Time Warping</i> (DTW) y metodología	32
3.3 Aplicación del <i>Dynamic Time Warping</i>	36
4. Resultados.....	47
4.1 Muestra LAN100.....	47
4.2 Muestra LAN237.....	51
4.3 Muestra ARQ1	54
4.4 Muestra ARQ2	55
4.5 Aplicación de la interpolación	57
4.6 Aplicación de otras trazas como referencia	59
4.7 Resultados sin <i>Virtual Sampling</i>	60
4.8 Comparativa de resultados	63
5. Conclusiones y líneas futuras.....	65
5.1 Conclusiones.....	65
5.2 Líneas futuras	66
6. Bibliografía	67

Listado de figuras

Figura 1. Haz de luz solar a través del prisma [4].	11
Figura 2. Espectro de la luz solar marcado con las líneas de Fraunhofer [6].	12
Figura 3. Espectros de absorción del hidrógeno y del helio [8].	13
Figura 4. Funcionamiento de la técnica de espectroscopia de emisión [13].	15
Figura 5. Funcionamiento de la técnica de espectroscopia de absorción [13].	16
Figura 6. Resultados comparativos entre la espectroscopia de emisión y absorción [15].	16
Figura 7. Representación de la muestra afectada por la técnica LIBS [22].	18
Figura 9. Formación y extinción del plasma formado tras la acción de un pulso láser sobre la superficie de un material [24].	20
Figura 8. Funcionamiento paso a paso de la formación del plasma [24].	19
Figura 10. Tecnología requerida para el estudio de la muestra [30].	21
Figura 11. Posibles configuraciones del Double-Pulse láser [24].	22
Figura 12. Distancia de trabajo entre la lente y la muestra [21]	23
Figura 13. Evolución de los artículos a lo largo de los años [25].	25
Figura 15. Distribución de los temas para diferentes materiales [25].	26
Figura 14. Evolución de los campos de investigación [25].	26
Figura 16. Elementos encontrados en moneda Romana aplicando LIBS [24].	28
Figura 17. Elementos encontrados mediante la técnica LIBS en a) Capa de oxidación y b) Material de bronce [24].	29
Figura 18. Mapa 2D de concentración Mg/Ca del ejemplar LAN100.	34
Figura 19. Mapa 2D de concentración Mg/Ca con la traza seleccionada del ejemplar LAN100.	34
Figura 20. Concentración Mg/Ca de una traza de la muestra LAN100 sin usar Virtual Sampling.	35
Figura 21. Ratio Mg/Ca a lo largo del perfil de la muestra LAN100 procesado por el Virtual Sampling.	36
Figura 22. Localización del lugar de captura [26].	37
Figura 24. Ejemplar moderno de Palleta Vulgata. Escala 1 cm [26].	38
Figura 23. Ejemplares de Patella Vulgata en la playa de Langre, Cantabria [26]. ..	38

Figura 25. Secuencias Mg/Ca resultantes de 3 trazas sobre el ejemplar LAN100.	39
Figura 26. Bucle for perteneciente a la función “my_dtw_entrega.m” [31].	40
Figura 27. Ejemplo representativo de la matriz distancia para el primer par de trazas.	41
Figura 28. Ejemplo representativo de la matriz distancia para el segundo par de trazas.	42
Figura 29. Resultados de aplicar el algoritmo DTW y promediar las trazas recortadas de ejemplo.	44
Figura 30. Correlación punto a punto del DTW en trazas recortadas de ejemplo.	45
Figura 31. Concentración de Mg/Ca en mmol/mol del perfil de la muestra LAN100.	47
Figura 32. Elección de las 3 trazas utilizadas para el estudio sobre el ejemplar LAN100.	48
Figura 33. Resultados tras aplicar el DTW a la muestra LAN100.	48
Figura 34. Correlación punto a punto del DTW en la muestra LAN100.	49
Figura 35. Matrices de distancia para los dos pares de trazas representando el camino óptimo para el análisis de la muestra LAN100.	49
Figura 36. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra LAN100.	50
Figura 37. Concentración de Mg/Ca en el perfil de la muestra LAN237.	51
Figura 38. Elección de las 3 trazas utilizadas para el estudio de la muestra LAN237.	51
Figura 39. Resultados tras aplicar el DTW a la muestra LAN237.	52
Figura 40. Correlación punto a punto del DTW en la muestra LAN237.	52
Figura 41. Matrices de distancia para los dos pares de trazas representando el camino óptimo para el análisis de la muestra LAN237.	53
Figura 42. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra LAN237.	53
Figura 43. Concentración de Mg/Ca en el perfil de la muestra arqueológica ARQ1.	54
Figura 44. Elección de las 3 trazas utilizadas para el estudio de la muestra ARQ1.	54
Figura 45. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra arqueológica ARQ1.	55
Figura 46. Concentración de Mg/Ca en el perfil de la muestra arqueológica ARQ2.	56

Figura 47. Elección de las 3 trazas utilizadas para el estudio de la muestra ARQ2.	56
Figura 48. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra arqueológica ARQ2.....	57
Figura 51. Traza promedio sin aplicar la interpolación del ejemplar LAN100.	58
Figura 49. Traza promedio con el doble de puntos en la interpolación del ejemplar LAN100.	58
Figura 50. Traza promedio con la mitad de puntos en la interpolación del ejemplar LAN100.	58
Figura 54. Trazas promediadas de la muestra LAN100 tras ser sometidas al DTW con la traza 3 de referencia.....	59
Figura 53. Trazas promediadas de la muestra LAN100 tras ser sometidas al DTW con la traza 2 de referencia.....	59
Figura 52. Trazas promediadas de la muestra LAN100 tras ser sometidas al DTW con la traza 1 de referencia.....	59
Figura 55. Concentración Mg/Ca de una traza de la muestra LAN100 sin usar Virtual Sampling.	60
Figura 56. Resultados tras aplicar el DTW a la muestra LAN100.	61
Figura 57. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra LAN237. ...	61
Figura 59. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra ARQ2.	62
Figura 58. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra ARQ1.....	62

1. Introducción

1.1 Contexto

Dentro de los diferentes campos de investigación asociados a la historia y la arqueología, algunos se centran en investigar yacimientos para tratar de descifrar el comportamiento de nuestros antepasados. Es común encontrar alrededor de todo el mundo yacimientos costeros denominados “Concheros”, siendo estas acumulaciones de conchas provenientes de moluscos que sirvieron como alimento a seres humanos que poblaron esas tierras hace miles de años.

El estudio de esos yacimientos puede proporcionar información de gran valor como la estación del año en la que se recolectaron. Con ese conocimiento se podría determinar y acotar un periodo de tiempo concreto en el que nuestros antepasados se asentaron en ese territorio. A su vez una deducción sobre las técnicas de supervivencia empleadas o la gestión de los recursos sería posible, siendo este, el motivo por el cual recolectar estas conchas para su posterior estudio, es una vía extraordinaria de continuar ampliando esta rama del conocimiento histórico todavía desconocido.

A través de extensos estudios se ha ido dando a conocer un mecanismo fisiológico en las lapas, que podría indicar el periodo de recolección de estas. Ese mecanismo está relacionado con el método que utiliza la lapa para su crecimiento y formación de la concha. La lapa forma su concha a través de ciertas relaciones de distintos elementos como: Mg/Ca (Magnesio/Calcio), Sr/Ca (Estroncio/Calcio) y $^{16}O/^{18}O$. El crecimiento de la concha se puede ver gravemente afectado, ocasionando irregularidades en los *ratios* mencionados proporcionando datos ilegibles para la determinación de su época de captura. Algunos de los motivos que pueden alterar dicho crecimiento son: La salinidad del agua, situaciones de estrés e incluso los recursos alimenticios.

El molusco dependiendo de la época del año que sea, forma su concha de una relación de materiales u otros. Esta relación depende de la temperatura marina afectando al nivel de Mg que conforma las conchas de algunos de esta especie, siendo este un elemento minoritario, la temperatura marina en verano alcanza las temperaturas más elevadas y en invierno las más bajas. Las conchas de las lapas se podrían considerar como un indicador paleo climático, a través del cual, poder estudiar y aproximar la temperatura del mar a lo largo del periodo de vida del molusco. Por tanto, debido a esa dependencia se puede hallar la estación del año en la que fue realizada la captura.

1.2 Objetivos

Dentro del contexto anteriormente explicado, el presente trabajo se centrará en aplicar técnicas que mejoren la estimación de la estación de captura en las lapas partiendo del uso de la técnica LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) para la obtención de la relación Mg/Ca en la superficie de la concha.

Para ello se partirá de muestras (tanto contemporáneas como arqueológicas) ya previamente analizadas mediante LIBS en el laboratorio de investigación del Grupo de Ingeniería Fotónica de la Universidad de Cantabria. A partir de los datos obtenidos, se explorarán diferentes trayectorias para obtener perfiles de evolución de la relación Mg/Ca a lo largo de la vida de los moluscos analizados.

Finalmente, se estudiarán algoritmos y técnicas de procesado que permitan mejorar la estimación de captura, en particular el algoritmo DTW (*Dynamic Time Warping*). Este algoritmo se implementará mediante Matlab para alinear entre sí diferentes series temporales, que luego, puede dar lugar a mejores secuencias, más limpias y fáciles de interpretar.

2. Espectroscopía

2.1 Introducción histórica

Según la Real Academia Española la espectroscopía es la rama de la física que estudia los espectros [1]. En concreto estudia la cantidad de luz que absorbe, dispersa o despiden un objeto. El término espectroscopía hace referencia a la observación y al estudio del espectro, y se basa por lo tanto en el estudio de la interacción de la energía radiante con la materia. Esta interacción es tan específica que puede llegar a permitir identificar el tipo y la cantidad de materia que interactuó [3].

La espectroscopía nace como la curiosidad de explicar y comprender los fenómenos de la materia. El primer movimiento de la cadena de acontecimientos que se iba a producir lo realizó Isaac Newton, quien comenzó a realizar experimentos de óptica aproximadamente entre el 1666 y 1672. Muchos de sus contemporáneos creían que el color era una mezcla de luz y oscuridad y que los prismas teñían la luz. Pero pese a la opinión dominante, él se convenció de que la luz blanca era una mezcla de rayos muy distintos que correspondían a los diferentes colores [2]. Este pensamiento desembocó en el experimento del prisma, el cual consistía en dejar entrar por un pequeño orificio un haz de luz del sol para luego dejar que pasara por un prisma de cristal.

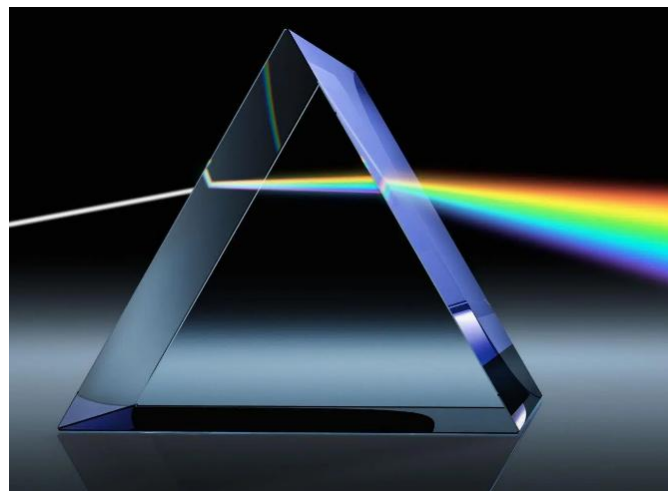


Figura 1. Haz de luz solar a través del prisma [4].

Newton descubrió que la luz blanca del sol al entrar en el prisma se dispersaba hasta descomponerse en los colores del arcoíris y denominó como “espectro” a la combinación de estos colores para formar la luz blanca.

Años más tarde en 1802 William Hyde Wollaston construyó un espectrómetro mejorando el prisma utilizado por Newton, con rendijas y lentes telescópicas, consiguiendo así enfocar el espectro del sol sobre una pantalla. En este experimento William encontró que los colores no se distribuían uniformemente, sino que en el espectro faltaban una determinada cantidad de colores, que se manifestaba en forma de bandas oscuras [5].

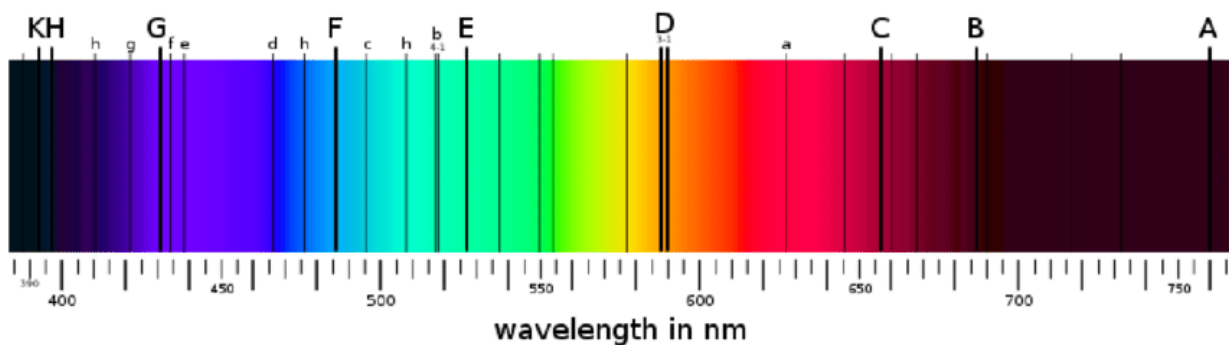


Figura 2. Espectro de la luz solar marcado con las líneas de Fraunhofer [6].

En 1815, el físico y astrónomo Joseph von Fraunhofer construyó un espectrómetro que utilizaba la retícula de difracción. Esta retícula es un dispositivo que dispersa la luz de manera más eficaz de lo que lo hace el prisma, permitiendo medir con mayor precisión las longitudes de onda de la luz [7].

Al observar la luz del sol a través de su espectroscopio, apreció alrededor de 570 líneas oscuras en el espectro visible, las llamadas “Líneas de Fraunhofer” en su honor. Las líneas eran causadas por la absorción de algunas longitudes de onda de la luz por elementos presentes en la atmósfera solar y terrestre. Este descubrimiento ayudaría posteriormente a poder identificar de qué elementos están formadas las estrellas. La luz que generaba en el laboratorio mediante el calentamiento de metales, gases y sales mostraba un espectro diferente para cada uno de ellos, dando lugar a pensar que cada elemento químico emite o absorbe determinadas longitudes de onda de la luz, con lo cual cada elemento tiene su propio espectro específico. Este está formado por bandas luminosas o por bandas oscuras sobre un fondo claro denominadas espectro de emisión y espectro de absorción correspondientemente [6].



Figura 3. Espectros de absorción del hidrógeno y del helio [8].

Aunque se hicieron grandes aportaciones en este campo durante varios siglos, se considera que la espectroscopía moderna parte de los trabajos desarrollados por los profesores de química y de física, Robert Bunsen y Gustav Kirchhoff respectivamente. En cierta ocasión mientras observaban un incendio en el puerto de Hamburgo, se les ocurrió hacer pasar por un prisma la luz que venía del incendio. Vieron una luz amarilla intensa que les recordaba a la que habían observado al quemar sodio. Se informaron de que el lugar del incendio era un almacén de salazones.

Si era posible deducir la presencia de sodio a distancia observando la luz de las llamas, también sería posible deducir la composición del Sol y de las estrellas analizando la luz que recibimos de ellas [9].

Después de varias semanas de intenso trabajo dieron a conocer sus resultados, el Sol está formado por sustancias como las que hay en la Tierra. Esta fue la prueba de que la materia de los objetos celestes era la misma que la de la Tierra. Este descubrimiento también condujo a un nuevo método de análisis indirecto, que permitía conocer la constitución química de las estrellas lejanas y clasificarlas.

Posteriormente, Kirchhoff realizó una investigación sobre la naturaleza de los espectros de absorción y de emisión, investigación que le llevó a enunciar la conocida “ley de Kirchhoff de la radiación térmica”. La aplicación de esta ley a la espectroscopía queda reflejada en las tres leyes empíricas que describen la emisión de luz por objetos incandescentes conocidas como “Las tres leyes de la espectroscopía” [10]:

- Un objeto sólido incandescente o un gas denso y caliente, sometido a muy alta presión emiten un espectro continuo de luz.
- Un gas tenue y caliente emite luz con un espectro de líneas de diferentes longitudes de onda discretas, dependiendo de la composición química del gas.
- Un objeto sólido a alta temperatura rodeado de un gas frío a temperaturas inferiores produce luz en un espectro casi continuo, presentando huecos en longitudes de onda discretas bien separadas que corresponden a los niveles de energía de los átomos que componen el gas.

El estudio de la espectroscopía continuó avanzando a lo largo de los años gracias a grandes investigaciones y descubrimientos, teniendo como resultado diferentes ramas de estudio. Surgieron ramas como la espectroscopía de rayos X, la espectroscopía infrarroja y Raman o la espectroscopía láser.

2.2 Técnicas de espectroscopía y el espectrómetro [11]

La espectroscopía es la herramienta más utilizada en investigación, análisis, control y diagnóstico en muchos ámbitos relacionados con la física, la química, las ciencias biológicas y las ciencias médicas. Nuevas tecnologías surgen constantemente gracias a estos avances.

A lo largo de la historia de la espectroscopía, se han ido descubriendo distintos métodos y técnicas, pero fundamentalmente se dividen en dos grupos:

Espectroscopía de emisión: Es una técnica espectroscópica que examina las longitudes de onda de los fotones emitidos por los átomos o moléculas durante su transición de un estado excitado hacia un estado de menor energía de la siguiente manera [12]:

1. Para realizar este proceso es necesario excitar la muestra para elevar sus átomos a un nivel de energía superior mediante una fuente de energía como: una chispa, un arco eléctrico, una llama o un láser (LIBS).
2. Una vez excitada la muestra, los electrones regresarán a su estado energético más bajo, conocido como estado fundamental. Durante ese proceso liberarán energía absorbida en forma de radiación electromagnética (luz). La longitud de onda depende de las diferencias de energía entre los niveles y es característica de cada elemento utilizado.
3. Por último, la luz emitida se dispersa en sus diferentes longitudes de onda a través de un prisma y pasa a analizarse como un espectro.

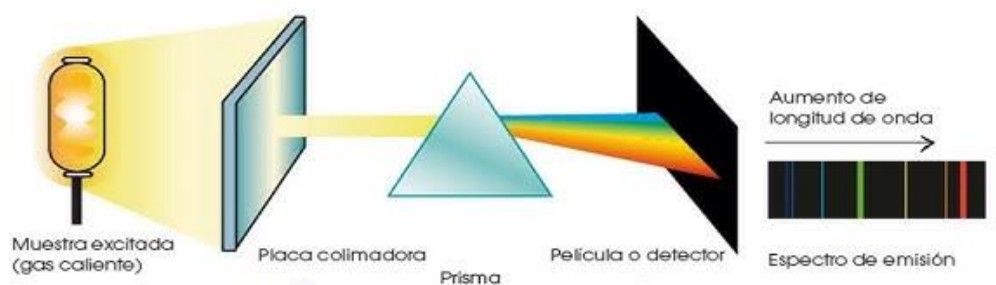


Figura 4. Funcionamiento de la técnica de espectroscopia de emisión [13].

Espectroscopía de absorción: Estudia cómo una sustancia absorbe luz en función de la longitud de onda. Se basa en la interacción de la luz con los átomos o moléculas, siendo una técnica empleada como una herramienta química para identificar la presencia de una sustancia particular en una muestra concreta y en algunos casos, para cuantificar la cantidad existente de dicha sustancia [14].

Las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra, se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que produce una transformación entre los niveles energéticos de la sustancia. Esta técnica se consigue aplicando los siguientes pasos:

1. Se inyecta un haz de luz sobre el material procedente de una única dirección de incidencia. Este material suele estar en estado líquido o gaseoso pero algunos concretos pueden analizarse en estado sólido.

2. Cuando la luz atraviesa la muestra, los átomos o moléculas tienen la capacidad de absorber ciertas longitudes de onda específicas dependiendo del material que se utilice.
3. A través del prisma pasará la luz que no haya sido absorbida, dando como resultado un espectro único, como si de una "huella digital" se tratara.

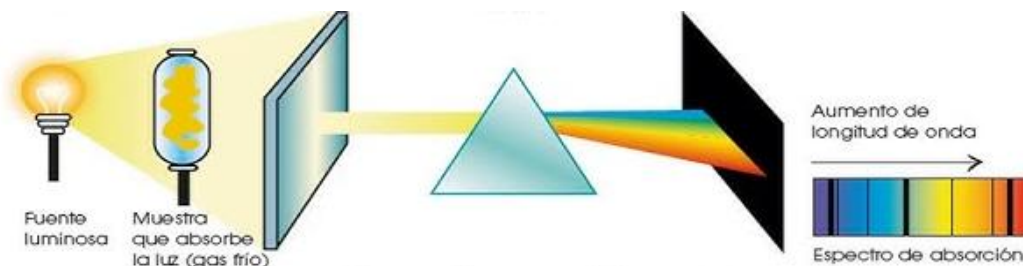


Figura 5. Funcionamiento de la técnica de espectroscopia de absorción [13].

En resumen, de estos dos tipos de técnicas de análisis de espectros tenemos como resultado dos espectros inversos con líneas de absorción o de emisión:

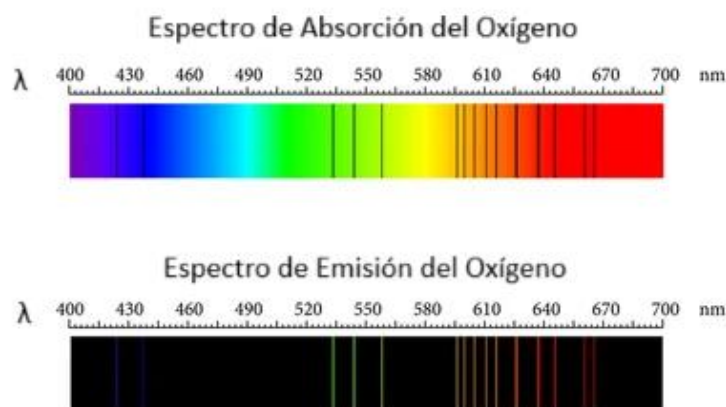


Figura 6. Resultados comparativos entre la espectroscopia de emisión y absorción [15].

2.3 Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS)

La espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS), es un tipo de espectroscopía de emisión atómica que emplea como fuente de excitación láseres de alta energía. Una de las grandes ventajas de esta técnica es que permite conocer el componente elemental de todo tipo de muestras ya sea sólido, líquido o gaseosos incluso aerosoles, geles y otros. Esto se debe a que todos los elementos de la tabla periódica emiten luz cuando son excitados convenientemente. Para el estudio de las muestras se realizará mediante la técnica de ablación [16].

2.3.1 Proceso de ablación

La ablación se define como el proceso mediante el cual una porción reducida de material es vaporizada desde la superficie de un material, como resultado de su exposición a un haz láser, dando lugar a la emisión de señales ópticas y acústicas. Para que este fenómeno se produzca, es necesario alcanzar el llamado umbral de ablación, que corresponde a la potencia mínima por unidad de área necesaria para producir la ablación del material, es decir, es la cantidad de energía mínima indispensable para que un material se descomponga al ser irradiado por un láser [17][19].

Se puede controlar la cantidad de energía absorbida y, de este modo, la cantidad de material que se puede eliminar por la aplicación de un simple pulso. Esto se lleva a cabo controlando la duración de los pulsos láseres, que pueden variar entre unos milisegundos y unos femtosegundos, o controlando la intensidad del flujo, a través de atenuadores ópticos que reducen la intensidad del haz láser sin alterar sus otras propiedades (como longitud de onda o la coherencia) [20].

Cuando esto se produce, el material es vaporizado de manera casi instantánea, rompiendo los enlaces químicos y generando así átomos e iones en estados excitados, lo que da origen a plasmas de temperaturas extremadamente elevadas, entorno a los 10.000 – 15.000 K (grados Kelvin). Este aumento de temperatura ocurre a grandes velocidades, dado que el calentamiento ocurre en cuestión de nanosegundos, alcanzando tasas de cambio térmico del orden de 10^9 a 10^{12} K/s (Kelvin por segundo), dependiendo de la energía del láser y las propiedades del material. Este rápido calentamiento provoca diferencias en la presión entre el plasma y su entorno, lo que produce una onda de choque sonora que puede ser registrada y analizada [17].

2.3.2 Análisis LIBS por pasos

La técnica LIBS puede potencialmente proporcionar información sobre la composición elemental de cualquier muestra, estando limitada a la potencia disponible del láser, la sensibilidad y la resolución espectral de los espectrómetros y detectores.

El análisis mediante la técnica LIBS comienza cuando el sistema produce un pulso de láser en una pequeña área de la superficie de la muestra. Cuando el láser

impacta en el objetivo, genera una ablación de una cantidad minúscula del material, del orden de nanogramos a picogramos. Si el pulso del láser posee energía suficiente se producirá un plasma de alta temperatura también conocido como pluma el cual se expandirá en un corto periodo de tiempo [22]. Las altas temperaturas producirán la ruptura de los enlaces químicos de la muestra, vaporizándose parte del material y los átomos e iones resultantes serán elevados a niveles de energía superiores. La emisión espectral ocurre como retorno de esos átomos a los niveles energéticos inferiores. Así, en el espectro resultante puede apreciarse la señal característica formada por las líneas de emisión atómica correspondiente a los elementos presentes. La radiación espectral emitida se transfiere a un espectrómetro, por ejemplo, a través de una fibra óptica y entra a través de una ranura, interactuando con una rejilla de difracción donde se divide en las longitudes de onda de los componentes que forman la muestra para ser clasificados. Las longitudes de onda se transfieren al detector (típicamente CCD) y producen datos espectrales. Posteriormente la CPU analiza los datos espectrales y proporciona un análisis de composición detallado que se puede examinar, así como la concentración de cada elemento determinado [23].

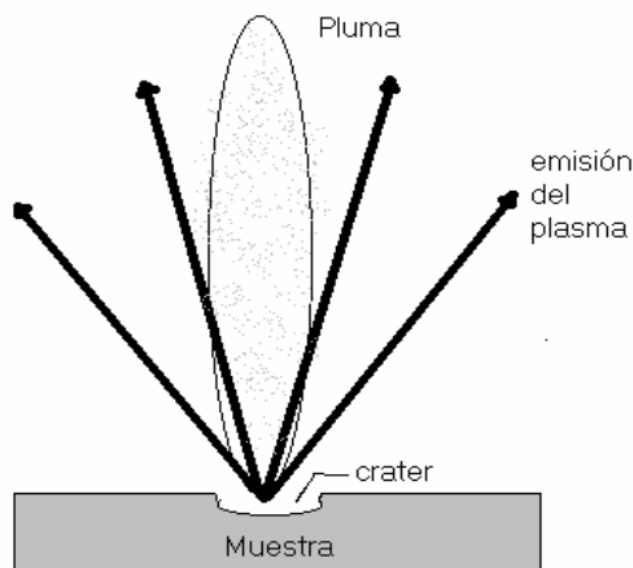


Figura 7. Representación de la muestra afectada por la técnica LIBS [22].

El plasma generado por un pulso láser, típicamente del orden de nanosegundos, se caracteriza por una evolución fugaz, cuyos procesos involucrados varían con el tiempo a medida que el plasma evoluciona. La radiación generada por el plasma es recogida por un conjunto de lentes, espejos o fibra óptica y llevada hasta el espectrómetro y el detector asociado. Su análisis permite obtener tanto los parámetros físicos del plasma como la información analítica de los

elementos presentes en la muestra, a partir de las señales espectrales generadas [17].

La formación del plasma, y en consecuencia el análisis de la muestra depende de varios factores entre los que destacan las características propias del láser: longitud de onda, ancho y energía del pulso. Además, aspectos como las condiciones de enfoque, la distancia entre la lente y la muestra, los factores ambientales, trabajar a presión atmosférica o con diferentes presiones y gases, también juegan un papel crucial en la formación del plasma, ya que afectan a su expansión y a los posibles tipos de especies generadas dentro del plasma [17].

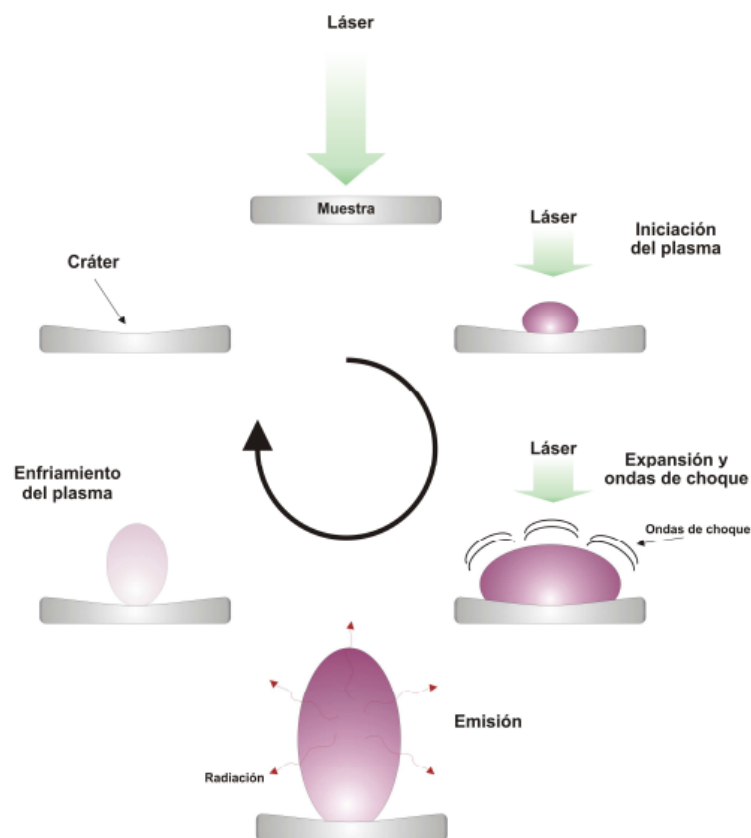


Figura 8. Funcionamiento paso a paso de la formación del plasma [24].

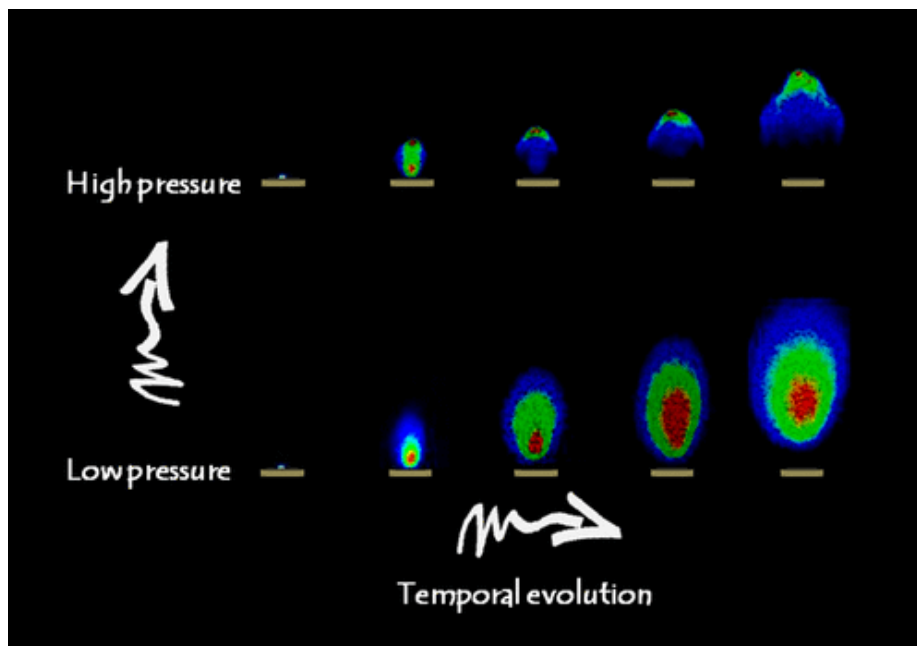


Figura 9. Formación y extinción del plasma formado tras la acción de un pulso láser sobre la superficie de un material [24].

2.3.3 Instrumentación LIBS

La instrumentación utilizada para realizar el estudio es similar a otros experimentos basados en el análisis de la emisión atómica. La característica principal de la técnica es el uso del láser como fuente de ablación del material.

Principales componentes en la aplicación LIBS:

- Un láser que proporcione pulsos de luz suficientemente energéticos para así formar el plasma.
- Un sistema de guiado del haz de luz si es necesario.
- Focalización del haz láser.
- Un sistema de colección de la luz generada por el plasma que pueden ser lentes, espejos, objetivos o simplemente fibra óptica, siendo esta última la menos compleja de ajustar correctamente.
- Un sistema de detección, comúnmente utilizados un espectrómetro más un detector CCD o ICCD.
- Un sistema electrónico u ordenador con el cual podremos variar características tales como tiempos de espera y medida, guardar los espectros... [17]

Durante los últimos años, el avance tanto tecnológico como de investigación ha permitido encontrar otras configuraciones experimentales para realizar estudios mediante la técnica LIBS. El que más destaca es el uso de un segundo láser, conocido como *Double Pulse-LIBS* (DP-LIBS). El DP-LIBS es un método prometedor para mejorar la actuación analítica de la técnica LIBS para mejorar así las señales de emisión [18].

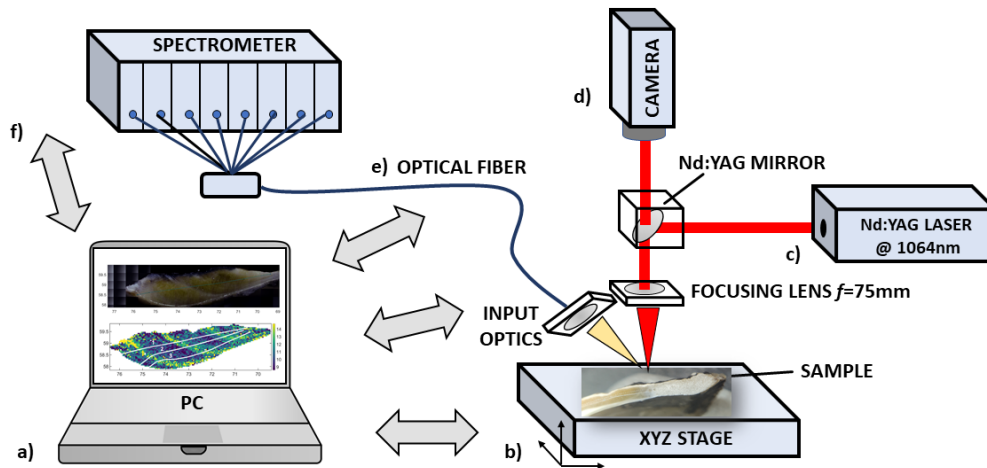


Figura 10. Tecnología requerida para el estudio de la muestra [30].

▪ Láser

Debido a las propiedades específicas de la radiación láser, su implementación ha supuesto un importante avance en la espectroscopía. Ejemplos de algunos de los láseres utilizados más típicos en la aplicación LIBS son: El láser de Ti:Zafiro, láser de excímeros, láser de CO₂ y láser de Nd:YAG siendo este último el láser más extendido. El láser Nd:YAG (*neodymium-doped yttrium aluminium garnet*) es el más utilizado por sus principales características y propiedades, es un láser de bajo costo de mantenimiento, genera haces de buena calidad, proporciona una gran versatilidad para trabajar con doble pulso y tiene la capacidad para usar diferentes longitudes de onda correspondiente a los armónicos del propio material, desde el fundamental que trabaja a 1064 nm hasta su cuarto armónico a 266 nm. Son numerosas las aplicaciones en las que la radiación láser es la protagonista, estando presente en el ámbito de las comunicaciones, aplicaciones militares, médicas, en fabricación de sensores... [17]

En el caso de este documento y por consiguiente del estudio, el láser utilizado es *Nd:YAG Q-Switched double-pulsed laser* (Lotis LS-2134D) que opera a 10 Hz y tiene una longitud de onda de salida de 1064 nm.

Los experimentos han sido realizados con una configuración de doble pulso LIBS (DP-LIBS) para conseguir un aumento en la intensidad de la señal. El primer pulso láser genera una burbuja en la superficie del material, favoreciendo la ablación del segundo pulso y obteniendo de este modo mejores resultados que en modo LIBS normal (SP-LIBS) [24].

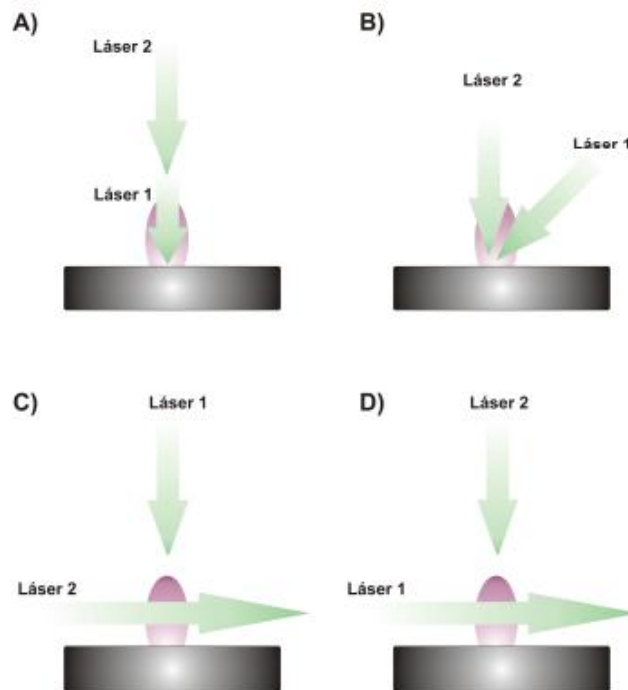


Figura 11. Posibles configuraciones del Double-Pulse láser [24].

- Guía y captación de la luz

Tras la generación del haz de luz láser, es necesaria la utilización de una serie de componentes ópticos para así dirigir el haz hacia la muestra para la posterior captación de la radiación emitida por el plasma. En el guiado de la luz hasta la muestra puede incidir directamente sobre la muestra o puede ser guiada mediante espejos, prismas o fibra óptica hasta la superficie de ésta. Antes de que la radiación interactúe con la muestra, el haz del láser debe ser focalizado mediante lentes [21].

A continuación, es importante establecer la distancia de trabajo (DT) a la que trabajaran las lentes, que corresponde a la separación entre el punto de enfoque del láser y la superficie de la muestra. Esta medida debe ajustarse según los requerimientos del experimento que se desee realizar, pudiendo optar por tres tipos diferentes de focalización como se observa en la figura [11]:

1. Focalizar sobre la superficie de la muestra ($DT = 0$), el enfoque será directo sobre la muestra y se obtendrán cráteres en profundidad.

2. Focalizar en la parte interior de la muestra ($DT < 0$), se obtendrán cráteres más superficiales y menos profundos.
3. Focalizar antes de la muestra ($DT > 0$), obteniendo cráteres predominantemente en superficie.

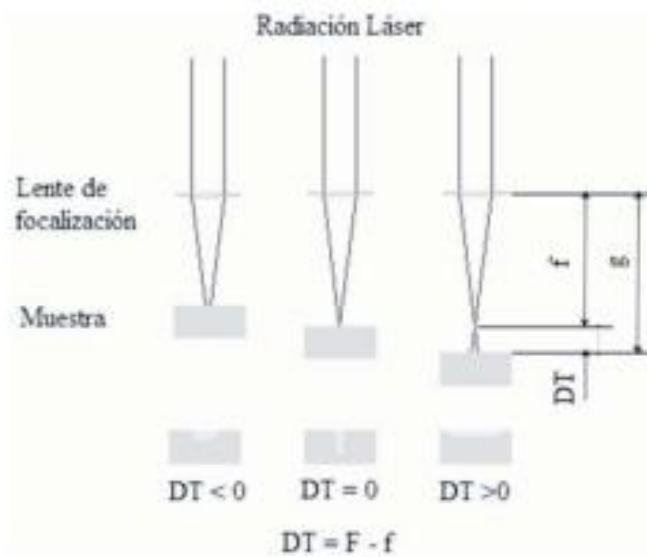


Figura 12. Distancia de trabajo entre la lente y la muestra [21]

En el caso de este proyecto la distancia de trabajo o punto de focalización se encontrará a 75 mm, es decir, esa será la distancia a la que se encontrará la lente de la muestra. Este enfoque provocará un cráter por ablación de la muestra de 100 μm de diámetro.

Después de ajustar todo correctamente, la radiación emitida por el plasma generado debe ser captada pudiéndose utilizar una lente colectora y transportada a través de una fibra óptica hasta el sistema de detección, el espectrómetro [21]. En este caso se utiliza una fibra óptica de 1 mm de diámetro que captará la luz emitida por el plasma con una potencia de 35 mJ. Otras formas de captar esa radiación, puede ser mediante lentes y espejos enfocando la radiación hacia el espectrómetro, proporcionando mayor eficiencia por no existir pérdidas de transmisión a través de la fibra óptica, pero requiriendo de una alineación precisa para maximizar la captación y así se obtenga un correcto funcionamiento. También otra forma podría ser mediante telescopios ópticos donde es ideal para distancias lejanas, pero con una gran complejidad a la hora de su alineación y con un costo elevado.

- Selección espectral

La selección espectral es un paso fundamental para optimizar el análisis de los elementos presentes en la muestra. Consiste en identificar las líneas espectrales de los elementos en el momento de la captación del haz de luz generada por el plasma, el plasma irradia un espectro de emisión concreto que está formado por las distintas líneas espectrales que son características de cada elemento.

Al llegar al espectrómetro se observan las líneas de emisión junto con el ruido de fondo. Se pasa a comparar las líneas observadas en el espectro con bases de datos espectrales, cada elemento tiene un conjunto único de líneas espectrales lo que permite su identificación. Para mejorar la SNR (relación señal-ruido) se aplicarán técnicas de procesamiento de señal para eliminar el ruido de fondo. El espectrómetro utilizado en el estudio es el espectrómetro Avantes ULS2048-USB2-RM con 8 canales de fibra acoplada, con una apertura de entrada de 5 μm , un rango espectral de 178 a 889 nm y con una resolución de 0,0015 a 0,06 nm dependiendo del canal.

- Sistemas de detección (CCD o I-CCD)

Los detectores se tratan de dispositivos que como su nombre indica detectan la luz. Los detectores comúnmente utilizados son el CCD y el I-CCD, en este estudio se utiliza una cámara CCD, la ventaja de utilizar estos detectores es la obtención rápida de los resultados y la gran sensibilidad, es decir, que son capaces de detectar señales de luz muy débiles, lo que es crucial en LIBS y que tienen además la capacidad de capturar los espectros completos.

2.3.4 Ventajas y desventajas

Al realizar un estudio es muy importante escoger qué técnicas son las que más se asemejan a la forma en la que se quiere realizar dicho estudio, ya que el resultado dependerá del tipo de técnica usado. La aplicación del LIBS despunta en su versatilidad, ya que puede realizarse un análisis de muestras líquidas, gaseosas y sólidas. Las sólidas incluyen muestras como envases de alimentos hasta material geológico. No se precisa de un pretratamiento de la muestra, permite el análisis de materiales muy duros que difícilmente pueden someterse a disoluciones en un proceso de pretratamiento, precisando así de una pequeña cantidad de muestra

únicamente. A su vez, no es necesario ningún tipo de contacto entre la instrumentación y la muestra. El análisis es simple y rápido pudiendo realizarse en regiones muy determinadas focalizando el disparo láser. LIBS destaca también por su sencillez y su facilidad de automatizar los procesos, también permite realizar análisis *in-situ* en cualquier entorno real.

Entre varias de las desventajas, si se habla del ámbito de la posibilidad de daños físicos, existe el riesgo de daños oculares por el uso de pulsos láser con un carácter altamente energético. A parte también lleva consigo la dificultad de la interpretación de sus resultados en el momento de sacar conclusiones sobre una muestra [22] [24].

2.3.5 Aplicaciones de la técnica LIBS

Es indudable que la técnica LIBS está siendo toda una revolución en muchos campos de estudio diferentes debido a su amplio abanico de aplicaciones. Como se puede apreciar en la figura 13, los artículos publicados cada año aumentan rápidamente a lo largo de los últimos 20 años, pudiéndose observar la gran evolución que ha presentado.

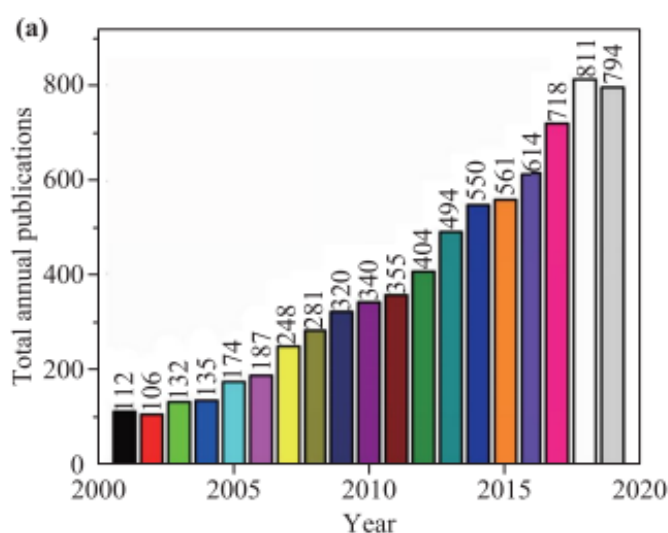


Figura 13. Evolución de los artículos a lo largo de los años [25].

No obstante, no todos los artículos publicados tratan sobre el mismo campo de investigación. La técnica LIBS se aplica a muchos campos diferentes de la ciencia, siendo de una gran utilidad por ejemplo en: Arqueología, medio ambiente, astronomía, geología y medicina. La figura 14 representa a lo largo de un periodo en concreto el número de artículos publicados sobre diferentes campos científicos donde se ha aplicado el LIBS y el porcentaje que han representado en ese año en concreto. A su vez, esta técnica es aplicada a una cantidad desmesurada de materiales diferentes, en la figura 15 detalla dentro de ciertos campos que porcentaje de material se ha llevado el protagonismo en los estudios [25].

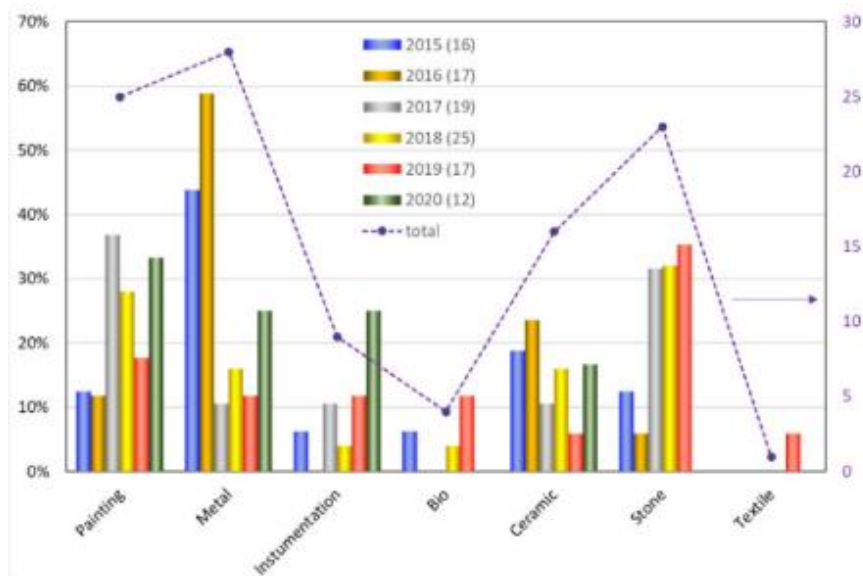


Figura 14. Evolución de los campos de investigación [25].

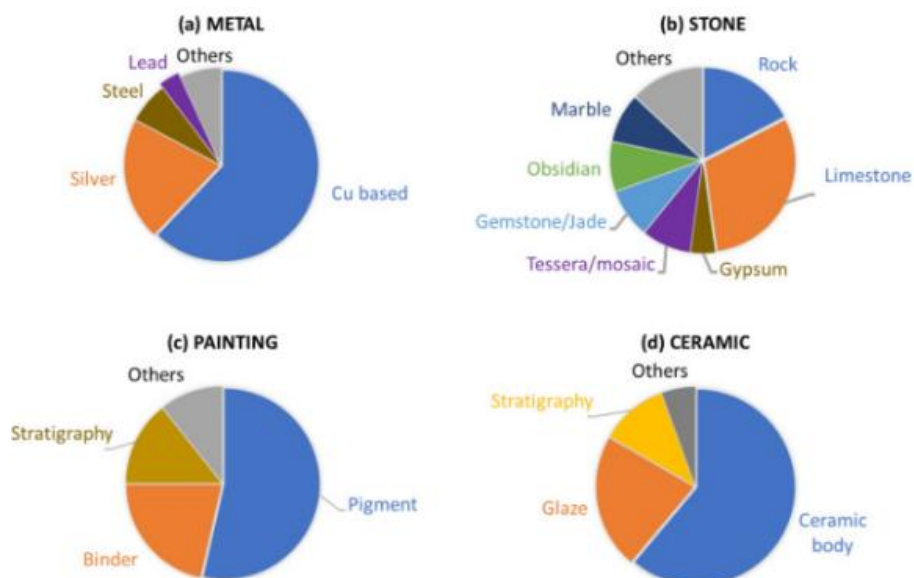


Figura 15. Distribución de los temas para diferentes materiales [25].

- Ciencia forense

La aplicación de la técnica LIBS en el estudio de biomateriales ofrece la posibilidad de obtener información relevante empleando una metodología sencilla y versátil que, además, minimiza el daño efectuado sobre las piezas únicas.

A su vez esta metodología es de gran utilidad en tareas de identificación de víctimas de catástrofes. Se ha observado que la composición elemental de huesos y dientes proporcionan la suficiente información para la reagrupación de los restos. En situaciones tales como accidentes aéreos, fosas comunes o desastres naturales es de una elevada importancia poder identificar a cada víctima encontrada. Por tanto, en situaciones donde el cuerpo se encuentra en buen estado, no es necesaria la utilización de dicha técnica para la identificación de los cuerpos. Esta se reservará para los casos donde el cuerpo se encuentre en un alto grado de descomposición o cualquier tipo de destrucción.

Los restos óseos y dentales, debido a su alta resistencia y su baja degradación se encuentran frecuentemente en escenarios forenses y aunque las diferencias en la composición de los restos de diferentes individuos son mínimas, algunos elementos están relacionados con la dieta y el entorno del individuo. Esto permite observar ligeras variaciones en el espectro de emisión

La técnica LIBS, aplicada al estudio de biomateriales, representa una herramienta valiosa para obtener información detallada y relevante sobre cómo vivieron y se comportaron los seres vivos en tiempos pasados. Esta metodología destaca por su simplicidad y adaptabilidad, lo que facilita su implementación en diversos contextos de investigación. Una de sus principales ventajas es su carácter no destructivo, ya que permite analizar piezas únicas o de gran valor histórico y científico con un impacto mínimo, preservando su integridad.

Los huesos y dientes al ser tejidos mineralizados son las principales fuentes de análisis. El objetivo es buscar elementos presentes en pequeñas cantidades en los seres vivos. Por ejemplo, algunos elementos como el Mg, Cr o Ba son indicativos de diferentes hábitos alimenticios y de las condiciones de vida o del entorno.

- En la arqueología [24]

También puede emplearse este análisis para realizar dataciones indirectas de ciertas obras basadas en la presencia y detección de algún elemento característico de una época o localización. Por ejemplo, en un estudio de

materiales de la catedral de Málaga y de colecciones del museo arqueológico provincial [24] se requería de la utilización de la técnica LIBS para el estudio de 26 monedas procedentes de Alejandría. En ese grupo de piezas se incluyen monedas pertenecientes a cinco eras diferentes asociadas con reinados de distintos emperadores.

El estudio de los procesos, técnicas, usos e ideologías que rodean el desarrollo de la metalurgia también conocido como arqueometalurgia, resulta de vital importancia ya que proporciona información relevante sobre el origen y evolución de las civilizaciones. De los cinco tipos de monedas tres de tipos de ellas son aleaciones de plata, siendo las dos restantes aleaciones ternarias (compuesto de tres elementos) de cobre, estaño y plomo. Se observó que las monedas antiguas presentaban un contenido alto en plata, siendo reemplazada paulatinamente con el paso del tiempo por aleaciones de menor valor con base de cobre, estaño o plomo. Este proceso podría corresponder con la gran cantidad de crisis económicas que sufrió el Imperio Romano.

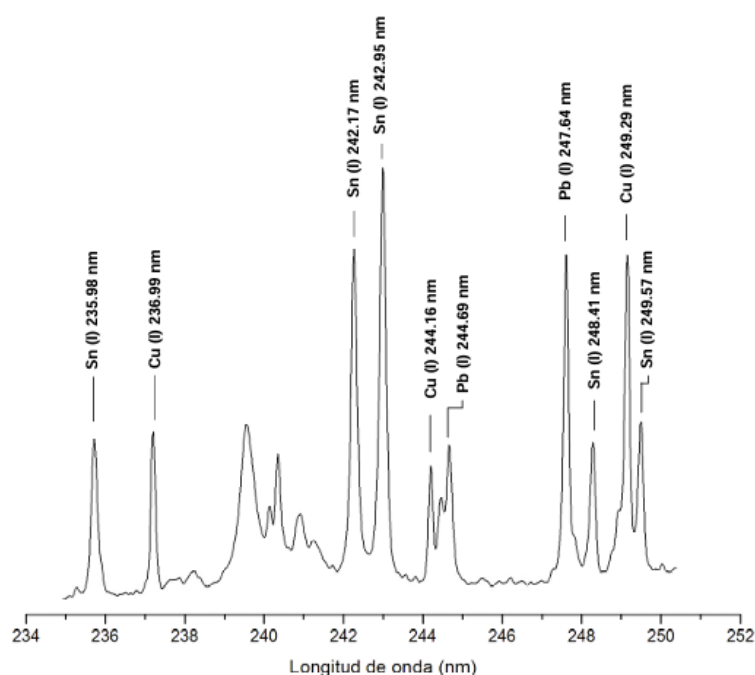


Figura 16. Elementos encontrados en moneda Romana aplicando LIBS [24].

- Caracterización de materiales [24]

En el caso del estudio anterior sobre las monedas de Alejandría, se encontró que en las monedas formadas a partir de aleaciones con el bronce presentaban una capa de oxidación superficial, causada por el estrés térmico sufrido durante el

proceso de fabricación y también por la degradación medioambiental sufrida a lo largo de su historia. El LIBS es muy útil en la diferenciación de materiales originales y añadidos o para caracterizar las distintas capas de deterioro presentes en la superficie, utilizando la técnica con el objetivo de detectar cuando la superficie está limpia de material.

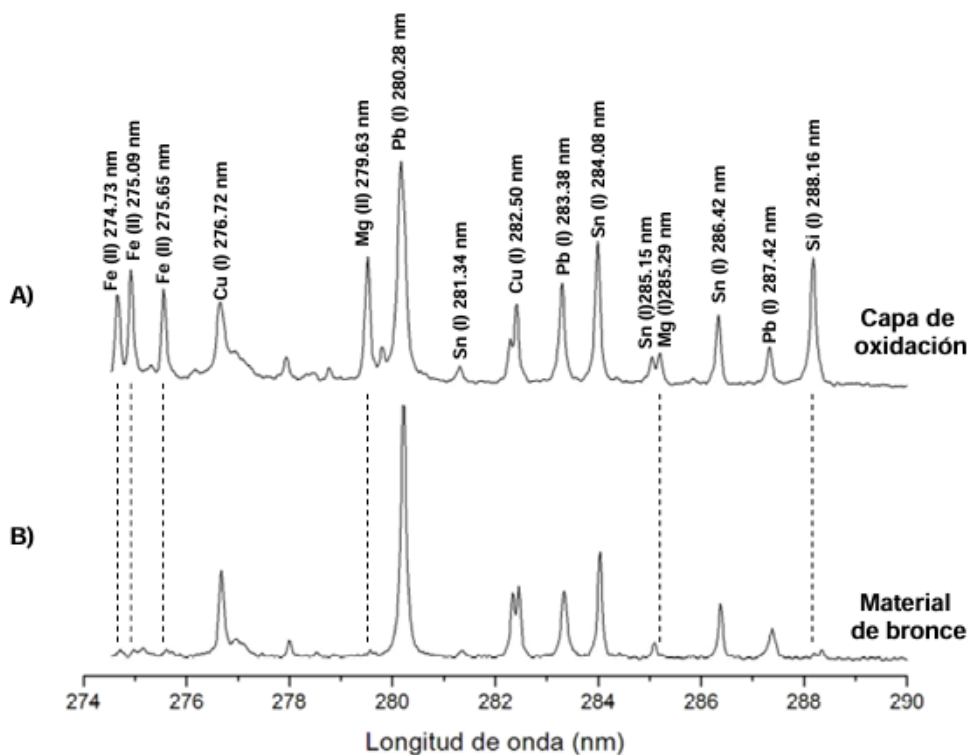


Figura 17. Elementos encontrados mediante la técnica LIBS en a) Capa de oxidación y b) Material de bronce [24].

En la figura A) se observa la diferencia de los espectros obtenidos entre la capa de oxidación y la capa de material de bronce pudiendo observarse la aparición de elementos de carácter medioambiental como el silicio, hierro o magnesio. Por otro lado, en la figura B) las líneas de emisión correspondientes al cobre, estaño y plomo revelan que la muestra corresponde a una aleación ternaria de bronce sin los añadidos correspondientes a una capa corroída.

En el caso de este documento, se aplicará la técnica de análisis de espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) en el estudio de la paleo climatología, investigando el clima de la Tierra a lo largo de su existencia. Gracias al estudio de burbujas de aire atrapadas en glaciares, acumulaciones de sedimentos, marcas de crecimiento en árboles o restos fósiles se ha conseguido desarrollar una reciente historia climática con una alta precisión. Para llevar a cabo esta investigación se utilizarán restos fósiles para realizar el estudio del clima

prehistórico debido a que no hay suficientes datos para elaborar una historia climática certera. Estos restos fósiles, concretamente las conchas de las lapas han sido recolectadas del Mar Cantábrico.

3. Desarrollo

3.1 Justificación del documento

Resulta de vital importancia presentar de manera clara y accesible la información relativa a la estación de captura de las lapas estudiadas, de modo que cualquier persona interesada pueda interpretarla y analizarla con facilidad. En el presente trabajo, este enfoque se orienta hacia el estudio paleoambiental y arqueológico, dado que el análisis de la estación de captura de estos moluscos permite determinar aproximadamente los comportamientos de las poblaciones humanas del pasado, ya que infiere en qué épocas del año recolectaban estos moluscos. A su vez, la determinación de la estación de captura hace posible identificar cambios climáticos locales y globales, funcionando como archivos naturales de las condiciones del medio marino. Esto se consigue saber gracias a que la composición química de las conchas de las lapas está en parte formadas por una relación Mg/Ca dependiente de la temperatura del agua, convirtiendo a las lapas en bioindicadores de la variabilidad térmica del mar en escalas de tiempo cortas. Esta suposición está basada en trabajos científicos anteriores que tratan de establecer una relación analítica de cómo este *ratio* se ve afectado por la temperatura de la superficie del mar en cada momento [25].

Aunque este documento no se centre específicamente en el estudio del comportamiento de las lapas, es un factor para tener en cuenta. Las conchas de lapa crecen por acreción, es decir, capa a capa a lo largo del tiempo. Cada capa incorpora información química del agua marina en el momento de su formación. A pesar del considerable potencial que ofrece el análisis de la composición elemental de las conchas para la investigación paleoambiental y arqueológica, la relación entre las proporciones de Mg/Ca y la temperatura superficial del mar (SST), presentan una naturaleza dependiente de una gran variedad de factores, convirtiendo su estudio en una investigación compleja. Esta correlación tiene una fuerte dependencia de funciones fisiológicas de los propios moluscos. En diferentes muestras de conchas se han encontrado patrones que sugieren la parada de crecimiento repentino de las lapas, posiblemente provocado por épocas de poco alimento, estrés, temperatura marina...

El estándar actual para determinar las condiciones ambientales pasadas y las estrategias de las poblaciones humanas del pasado es el uso de la relación de isótopos estables de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$). Aunque tienen inconvenientes bastante significativos, presentan procedimientos de muestreo complejos y lentos y la necesidad de asumir la composición isotópica del oxígeno del agua de mar en el

pasado. El análisis de las relaciones elementales como la del Mg/Ca ofrece una alternativa con mínima preparación de la muestra y sin suposiciones sobre la composición del agua. Sin embargo, la relación Mg/Ca puede llegar a ser ruidosa como se puede observar en la figura 20.

El Grupo de Ingeniería Fotónica de la Universidad de Cantabria ha trabajado en la aplicación de la técnica *Virtual Sampling* a los datos obtenidos de las muestras. Esta técnica mejora el análisis de las relaciones elementales de Mg/Ca en las conchas de los moluscos, siendo desarrollada para superar las limitaciones de los métodos tradicionales de análisis de proporciones elementales, especialmente el ruido inherente a los escaneos lineales [26].

La técnica pretende imitar mediante el procesamiento de datos, el procedimiento realizado para el análisis isotópico. Lo que implica el muestreo del material de la concha mediante el fresado a lo largo de las líneas de crecimiento. A diferencia del procesamiento tradicional de LIBS, que se basa en una única línea de escaneo lineal, el *Virtual Sampling* utiliza la información espacial bidimensional de la concha [26].

En ocasiones resulta muy complicado llegar a estimar el periodo de captura, sobre todo con la comparación con otras secuencias de Mg/Ca obtenidas por otros métodos. Esa comparativa se ve dificultada por el alineamiento temporal respecto al eje x de las secuencias. Respecto a esta problemática, este documento propone utilizar el algoritmo DTW como ayuda para dicho alineamiento, existiendo otros trabajos científicos que ya han aplicado este algoritmo, siendo uno de ellos el publicado por Niklas Hausmann donde alinea las series temporales de los valores $\delta^{18}\text{O}$ con los de las secuencias de Mg/Ca [27].

3.2 Introducción al *Dynamic Time Warping* (DTW) y metodología

El algoritmo *Dynamic Time Warping* (DTW), también conocido como alineamiento temporal dinámico, es un algoritmo que mide la similitud entre secuencias. Al estirar o comprimir secciones de la serie, DTW encuentra la alineación probable entre las dos secuencias. Esto permite comparar los conjuntos de datos de manera más efectiva, asegurando que la dinámica temporal de cada capa coincida con precisión a pesar de las posibles discrepancias en los intervalos o tasas de muestreo [28].

Se utiliza para comprobar las coincidencias en secuencias de valores de diferentes longitudes mediante la comparación con patrones. Para ello, sin importar el desfase del tiempo, el algoritmo crea rutas de alineamiento en las que pueden reconocerse coincidencias mediante *backtracking* y medidas diferenciales. Este algoritmo se utiliza, entre otros, en el reconocimiento de voz, en el reconocimiento de firmas digitales, en gráficos o en modelos estadísticos [29].

El *backtracking*, o retroceso, es un enfoque utilizado en algoritmos para resolver problemas computacionales, especialmente aquellos relacionados con la búsqueda y exploración de soluciones en espacios de estados complejos. En el contexto de los algoritmos, el *backtracking* implica explorar todas las posibles soluciones de un problema mediante una búsqueda en profundidad, y retroceder cuando se determina que la solución actual no puede llevar a una solución completa y válida [29].

El proceso general de *backtracking* incluye:

1. Elección de una opción: Se elige una opción válida para avanzar en la solución del problema.
2. Exploración: Se explora más profundamente la opción elegida, y se repite el proceso.
3. Rechazo: Si se determina que la opción elegida no puede conducir a una solución válida, se retrocede al estado anterior y se elige otra opción
4. Éxito: Si se encuentra una solución completa y válida, se le registra o se maneja según los requisitos del problema.

Un ejemplo de la utilización del DTW es comparar varias firmas de una misma persona, el algoritmo permite identificar coincidencias a pesar de que cada firma tenga un tamaño diferente, en definitiva, es capaz de reconocer patrones de coincidencia.

En el caso de este documento, se utilizará la información química obtenida después de aplicar la técnica LIBS a las conchas de las lapas. Todo este desarrollo se ha realizado previamente por el Grupo de Ingeniería Fotónica de la Universidad de Cantabria y descrito en el apartado 2.3 de este documento, constituye la base metodológica del estudio. Tras el tratamiento de los datos generados en el análisis, el grupo ha implementado un programa capaz de elaborar un mapa bidimensional del perfil de la concha, en el cual es posible visualizar la variación de la relación Mg/Ca a lo largo de su crecimiento. Este programa desarrollado en lenguaje Matlab se encuentra disponible públicamente en GitHub [31].

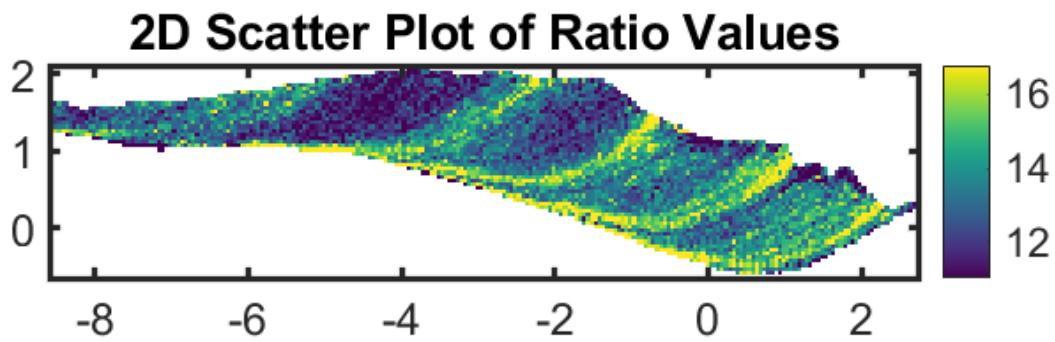


Figura 18. Mapa 2D de concentración Mg/Ca del ejemplar LAN100.

La figura 18 representa el mapa 2D del *ratio* Mg/Ca, la escala de colores (parte derecha de la figura) indica la concentración de este en mmol/mol. Habitualmente para estimar el periodo de captura se suele usar una trayectoria lineal que al tener un mapa 2D se puede obtener la secuencia Mg/Ca asociada mediante el procesamiento de datos. Esta trayectoria se puede observar detalladamente en la figura 19.

Dentro del programa está guiado con distintivos pasos la extracción de una traza. Para la correcta representación de la traza es necesario delinear una línea perpendicular a las líneas de crecimiento, como si de un corte se tratara. Posteriormente el programa pide al usuario perfilar la forma de las líneas de crecimiento aproximadamente para el posterior procesamiento de los datos. En el caso de este trabajo, las trazas a extraer son 3 para poder contrastar la información extraído desde distintas ubicaciones del perfil. Realizar el estudio de un número determinado de trazas genera la posibilidad de la existencia de un desajuste del alineamiento sobre el eje x entre ellas. En ese caso es donde entra el DTW, para someter a las trazas a una serie de transformaciones para conseguir alinear las trazas entre sí.

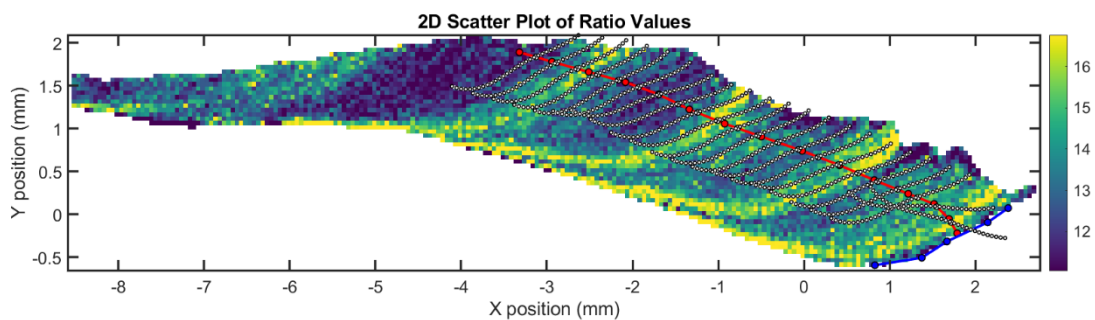


Figura 19. Mapa 2D de concentración Mg/Ca con la traza seleccionada del ejemplar LAN100.

En cuanto a la interpretación del mapa 2D, la línea de color rojo indica el tramo de traza que se va a recoger en la trayectoria lineal, dando como resultado una secuencia Mg/Ca como en la figura 19. La línea azul es la trayectoria de las líneas de crecimiento aproximada, a continuación, el *Virtual Sampling* utilizará esta trayectoria para realizar una integración de todos los puntos de la línea de crecimiento para cada punto de la traza roja.

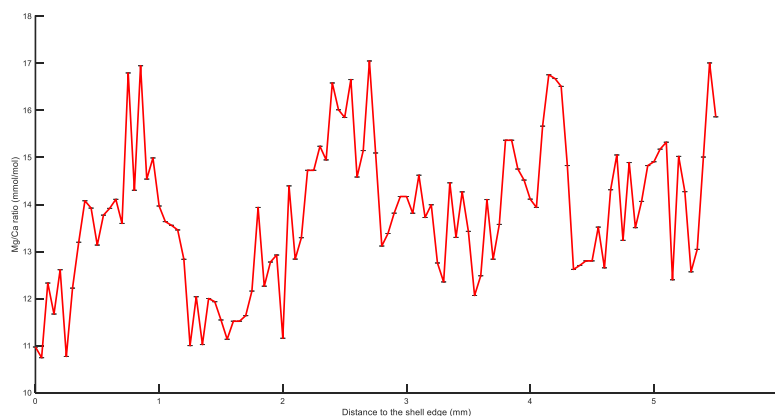


Figura 20. Concentración Mg/Ca de una traza de la muestra LAN100 sin usar *Virtual Sampling*.

Como se puede observar en la figura 21, lo esperable al realizar el estudio de la concha es una secuencia Mg/Ca a lo largo del perfil con una forma algo semejante a una senoide. Esta senoide no corresponde con una senoide perfecta, ya que, está condicionada a los cambios ambientales y distintos procesos biológicos que influyen en el crecimiento de la lapa, al margen de las propias limitaciones que puedan derivar de la técnica empleada y el proceso de medida seguido. Este patrón debería corresponder con las estaciones del año, siendo los veranos la parte más elevada de la senoide y los inviernos la parte más baja, con el otoño y la primavera como épocas de transición y una elevada variabilidad de concentración Mg/Ca. Por tanto, de este perfil de lapa se obtendrán 3 trazas diferentes para su posterior estudio.

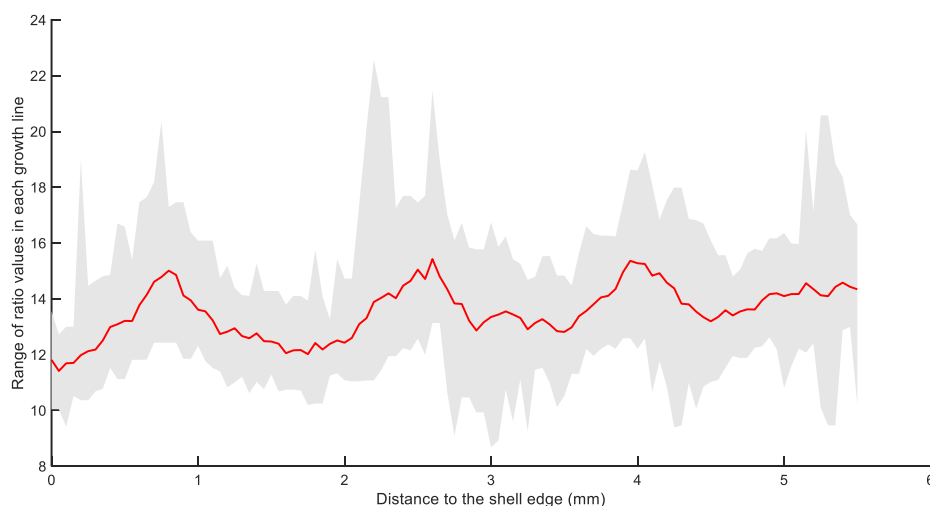


Figura 21. Ratio Mg/Ca a lo largo del perfil de la muestra LAN100 procesado por el Virtual Sampling.

El programa proporciona una serie de gráficos que permiten entender la composición de la concha. En la figura 21 se observa la traza adquirida, viéndose representada por una línea roja tras ser procesada por el *Virtual Sampling* y la traza gruesa gris representa los umbrales máximos y mínimo de Mg/Ca para cada punto de la traza.

3.3 Aplicación del *Dynamic Time Warping*

El estudio se desarrollará inicialmente con lapas contemporáneas que permiten validar el correcto funcionamiento del programa diseñado ya que se conocen sus fechas de capturas. Una vez validada la técnica aplicada, se pasará al estudio de las lapas arqueológicas para tratar de determinar su estación de captura.

El desarrollo del programa se realizará en lenguaje Matlab y se centrará en la alineación mediante el algoritmo DTW de 3 trazas previamente seleccionadas de la muestra experimental. A continuación, se seleccionarán del mapa bidimensional las 3 trazas que se van a alinear. Para esta explicación, las trazas utilizadas son recortes de las trazas originales pertenecientes al ejemplar LAN100 para facilitar el entendimiento del programa. Las conchas de las lapas que se van a utilizar a continuación pertenecen a la familia ***Patella Vulgata*** capturadas en la playa de Langre, Cantabria.

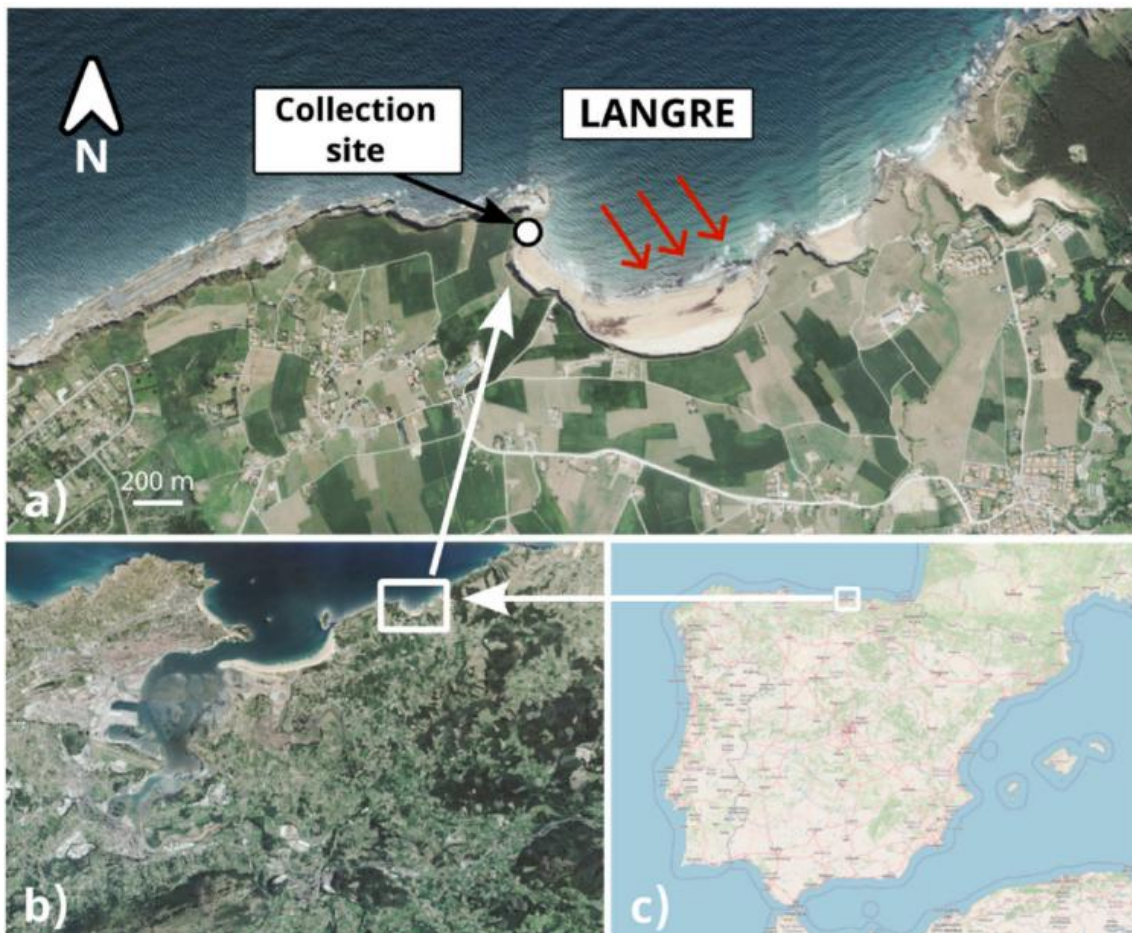


Figura 22. Localización del lugar de captura [26].



Figura 23. Ejemplares de Patella Vulgata en la playa de Langre, Cantabria [26].

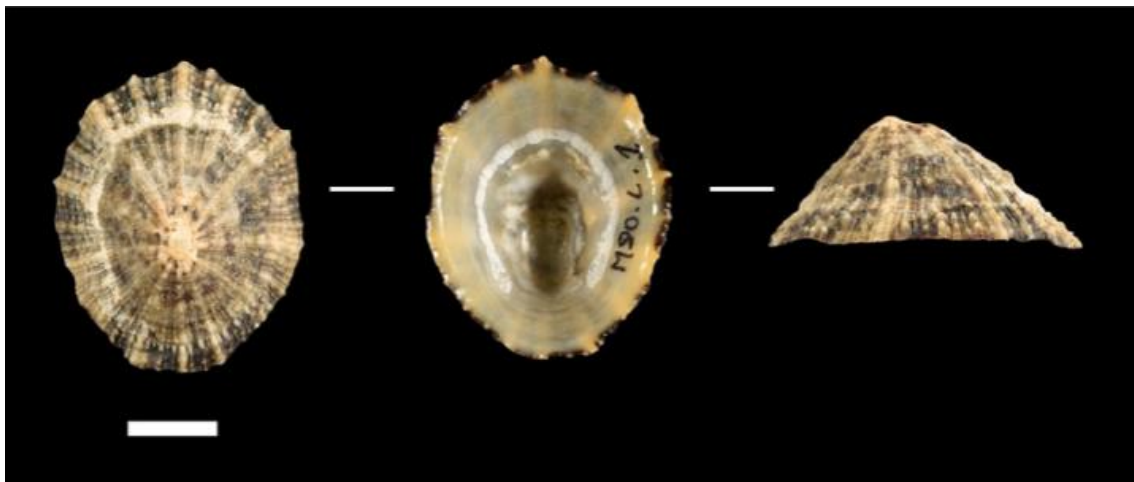


Figura 24. Ejemplar moderno de Palleta Vulgata. Escala 1 cm [26].

En las figuras 22, 23 y 24 representan la ubicación del punto de captura, el lugar geográfico donde se han encontrado y una foto más detallada de un ejemplar individual.

La estructura del programa se divide en una función principal, la cual se encargará de llamar secuencialmente a otras funciones para después representar las trazas alineadas. La función principal comienza con la lectura de las 3 trazas seleccionadas, teniendo en cuenta que el formato de lectura de estas es **.fig**. Para obtener el resultado con la mayor precisión posible, se ha optado por utilizar 3 trazas con las que poder contrastar la información entre ellas.

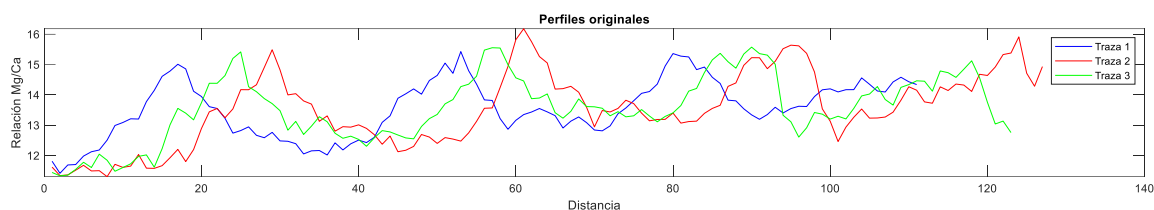


Figura 25. Secuencias Mg/Ca resultantes de 3 trazas sobre el ejemplar LAN100.

Los siguientes pasos responden con la creación de las variables que se van a utilizar con toda la información necesaria de cada gráfica, en ellas se encuentran los puntos X que corresponde a la distancia y los puntos Y que corresponden al *ratio* Mg/Ca en cada punto del eje X , todo ello de cada traza. De esta manera, cada figura deja de ser un simple gráfico y se transforma en un conjunto de vectores de datos manipulables.

Al final de esta primera secuencia de código se encuentra la llamada a la función **“preprocesar_trazas.m”**. Esta primera función es la encargada de realizar el tratamiento inicial de los datos extraídos. Comienza pasando los vectores con la información del *ratio* Mg/Ca de cada traza.

El DTW aproxima dos vectores entre sí, en el caso de este proyecto serán 3 los vectores a analizar para tener más información, por tanto, se escogerá un vector de referencia. Este vector será escogido bajo el criterio de mayor longitud, el vector con mayor tamaño será la traza de referencia. Para concluir la función, dado que no está definido a priori cuál de las 3 trazas actuará como referencia, la estructura **switch-case** garantiza la coherencia en la identificación de cada serie temporal. Al tratarse de un estudio comparativo, realizar este pequeño proceso facilita la interpretación de los resultados, evitando confusiones al mantener una estructura fija.

Tras finalizar la llamada a la función **“preprocesar_trazas.m”** se recibirá en la función principal la traza de referencia y las restantes, a su vez, se recibirá la longitud máxima de la traza de referencia la cual será utilizada posteriormente. Una vez procesadas todas las trazas se procederá a llamar a la función **“my_dtw.m”**, siendo esta la función donde se aplicará el DTW a los vectores de las trazas.

Como el DTW funciona haciendo aproximaciones a pares, es decir, de dos en dos vectores entre sí se tendrá que hacer una doble llamada a la función. La primera haciendo pareja la traza de referencia y la segunda traza y en la segunda llamada se repetirá la traza de referencia y se enviará la tercera traza, así ambas trazas estarán alineadas a la traza de referencia.

La función “**my_dtw.m**” comienza analizando la longitud de cada traza para posteriormente construir a partir de esos tamaños la matriz distancias, inicializada con infinitos para evitar errores en los bordes y garantizar que los valores calculados siempre sean menores que infinito. Añadir “+1” al tamaño de la matriz es para agregar el punto de partida a cero y que sea el único valor de esa fila y columna.

A continuación, se utiliza un bucle **for** para rellenar la matriz distancia con la distancia cuadrática entre los valores correspondientes de las señales, a esta distancia se le suma el mínimo acumulado de tres posibles direcciones en la matriz: Desplazamiento vertical, horizontal o diagonal. De esta forma, cada celda de D contiene la distancia mínima acumulada hasta ese punto, construyendo progresivamente el mapa de alineación entre ambas trazas.

```
N = length(y_ref);  
M = length(y_traza);  
  
D = inf(N+1, M+1);  
D(1,1) = 0;  
for i = 2:N+1  
    for j = 2:M+1  
        d_cuadratica = (y_ref(i-1) - y_traza(j-1))^2;  
        D(i,j) = d_cuadratica + min([D(i-1,j), D(i,j-1), D(i-1,j-1)]);  
    end  
end
```

Figura 26. Bucle for perteneciente a la función “my_dtw.m” [31].

Por último, hay que retroceder para obtener el camino óptimo, este camino se comenzará desde la última celda de la matriz, que representa el final de ambas trazas. Desde allí, se retrocede hacia la celda inicial siguiendo siempre el camino de menor distancia acumulada.

Matriz de Distancias D1

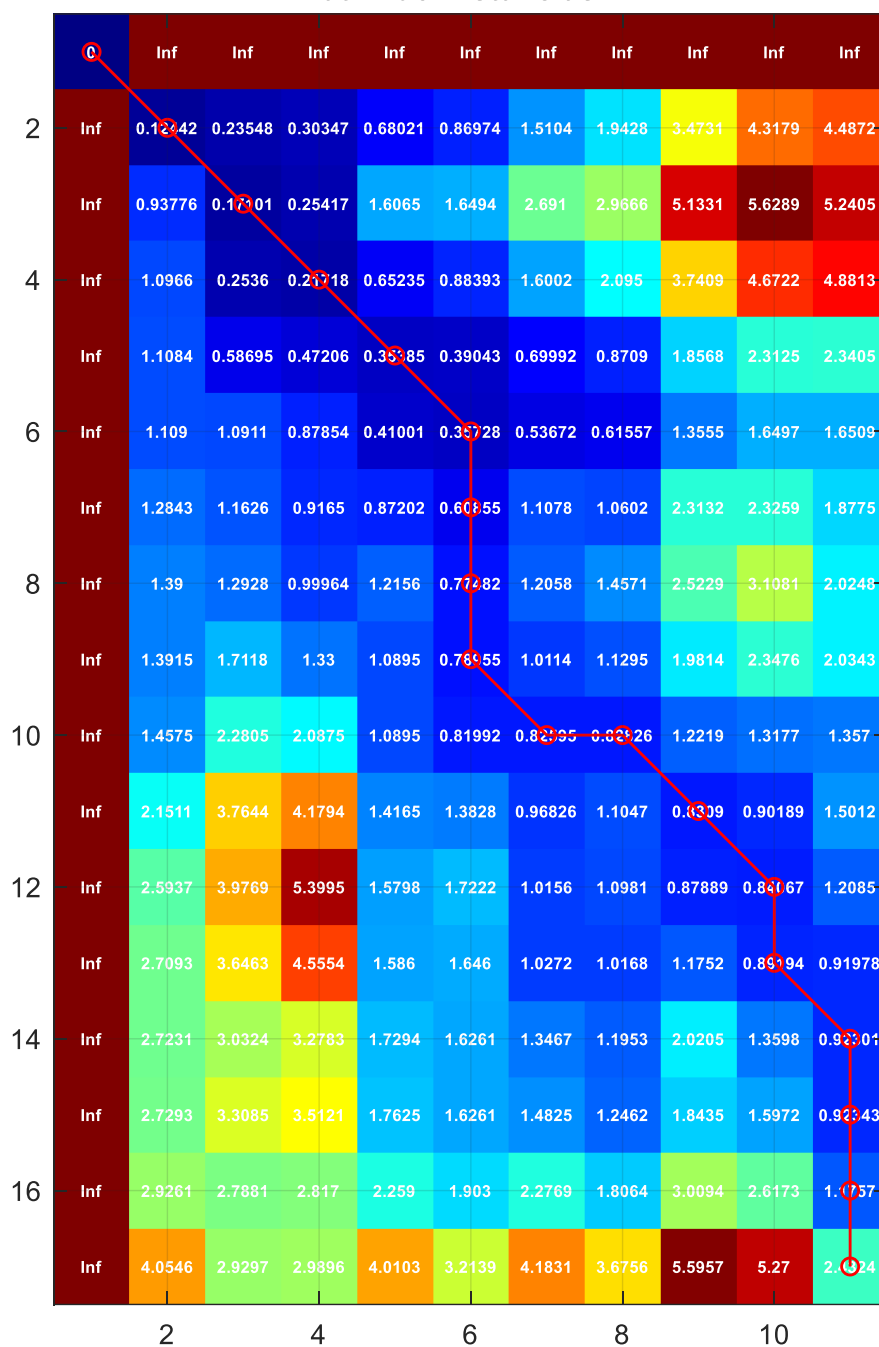


Figura 27. Ejemplo representativo de la matriz distancia para el primer par de trazas.

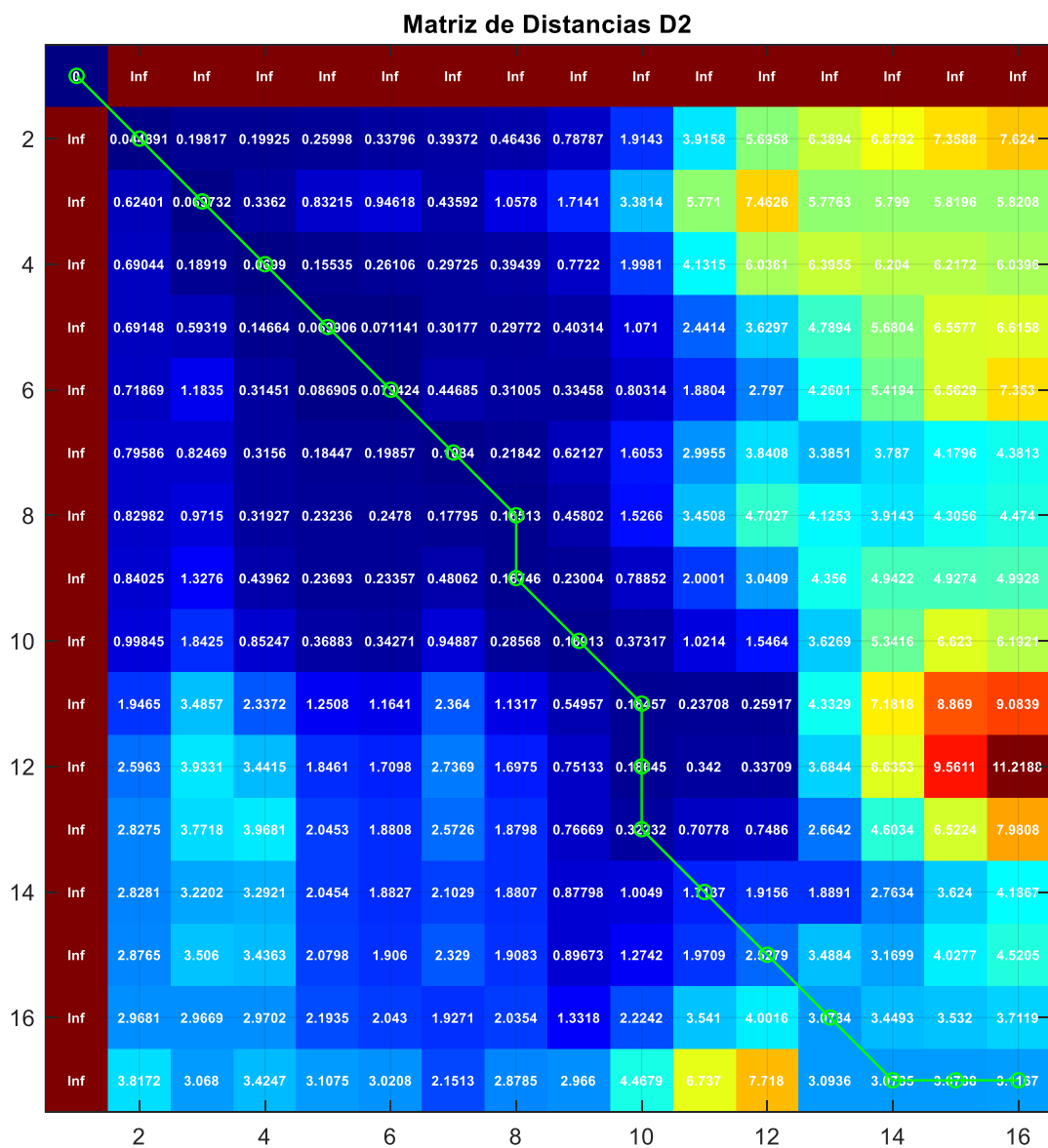


Figura 28. Ejemplo representativo de la matriz distancia para el segundo par de trazas.

Esta sería la forma de ir retrocediendo a lo largo de toda la matriz, la línea de puntos forma el camino de menor distancia acumulada pudiendo observarse también numéricamente en cada celda. Como facilidad, la distinción de celdas por colores ayuda visualmente a encontrar el camino óptimo siendo este distinguido por colores más fríos y las celdas con mayor distancia acumulada con colores más cálidos. Este proceso se almacena en la variable ***path*** que contiene una secuencia de coordenadas que describen la alineación entre la traza de referencia y la otra traza.

Después de terminar la función ***“my_dtw.m”*** la función principal recibirá las dos matrices distancia y ambas secuencias de alineamiento. Por tanto, la función solo proporciona la información de las correlaciones entre ambas trazas, asique es necesario aplicar la información obtenida a las trazas. De esta función se encarga la función ***“alignar_trazas.m”***, se asegura de que los índices sean válidos para evitar errores y devuelve las 3 trazas alineadas, listas para su posterior análisis. Esta función requiere de las 3 trazas y de ambos caminos óptimos que indican cómo deben deformarse las trazas para ajustarse a la referencia.

Es importante la creación de los índices que aproximan entre sí a las trazas, estos índices nacen a partir de los caminos óptimos, cada fila es un par ***(i,j)*** que indica que el punto ***i*** de la traza de referencia se corresponde con el punto ***j*** de la otra traza. A su vez, será necesario restar 1 porque los caminos se calcularon con un desplazamiento inicial adicional. La existencia de un bloque de código dedicado a la eliminación de posibles errores es completamente necesario para evitar errores de valores fuera de rango. Para finalizar la función, es necesario construir las nuevas versiones alineadas de las 3 trazas utilizando el mismo criterio, de modo que ahora todas las trazas están alineadas temporalmente punto a punto con la referencia.

Al aplicar la función ***“alignar_trazas.m”*** ya se resuelve parcialmente el problema de las distintas longitudes de las trazas. El objetivo de este documento es facilitar la visualización de la estación de captura de las lapas, por tanto, es interesante someter a las trazas a una interpolación. La interpolación puede ser útil para suavizar las trazas alineadas y fijar un número de puntos uniforme, lo cual resulta ventajoso si se quieren comparar distintos experimentos o aplicar análisis matemáticos posteriores. Sin embargo, para la visualización básica y la comparación de trazas, el DTW ya proporciona un alineamiento válido, aunque al tener que realizar dos procesos paralelos de DTW, es posible que una traza no tenga el mismo tamaño que las otras dos. Posteriormente en el apartado de resultados se estudiará si realmente genera beneficios su aplicación.

La interpolación se ajustará el número de puntos a la longitud de la traza más larga previamente estudiada. Esta acción no produce ningún efecto en las trazas que tengan ya ese tamaño, sin embargo, obliga a la traza con otro tamaño a modificarse. Con el objetivo de seguir facilitando la visualización del periodo de captura, se propone realizar un promedio de las 3 trazas tras finalizar la interpolación. Al hacer el promedio se garantiza no depender únicamente de la observación comparativa entre 3 curvas.

Una vez finalizada toda la fase de alineaciones de trazas llega el momento de representarlas. Esta parte final del código representa todo el proceso de creación de las figuras con el resultado final encontrándose el código dividido en 3 partes. La primera parte representa en una misma figura las trazas originales, las trazas alineadas después de haber sido aplicado el DTW y por último la traza promedio de las 3 alineadas. Para representar las 3 trazas alineadas ha sido preciso utilizar un bloque **switch-case** para que independientemente de cuál sea la traza de referencia las 3 trazas tengan los mismos colores en todas las gráficas.

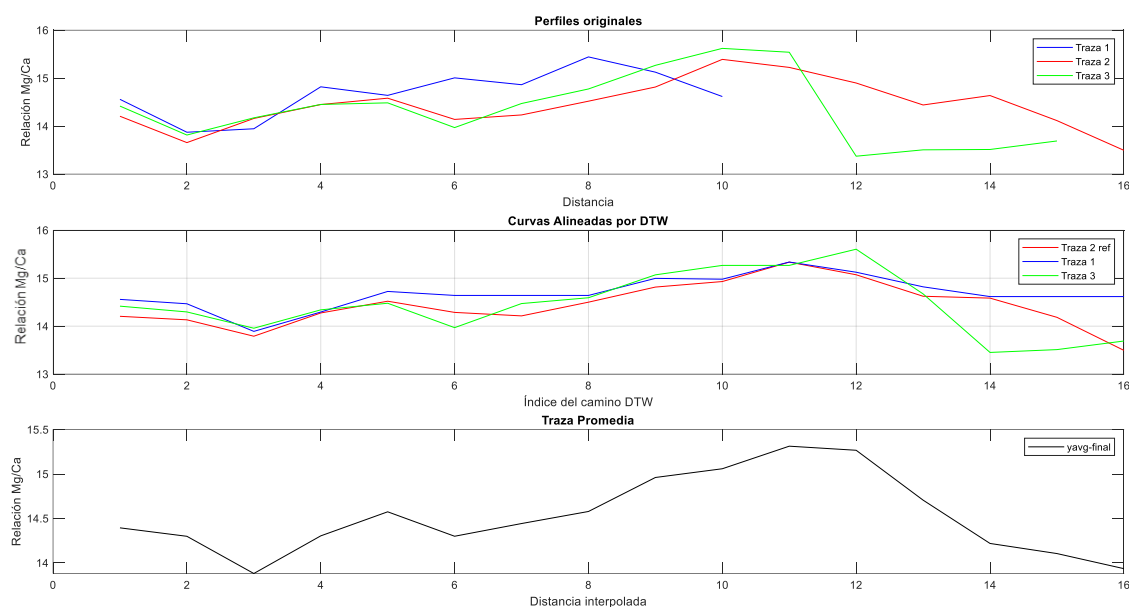


Figura 29. Resultados de aplicar el algoritmo DTW y promediar las trazas recortadas de ejemplo.

La figura por representar en la segunda parte hace alusión a cómo funciona el DTW. Mediante unas líneas grises se podrá apreciar cual es el camino óptimo punto a punto entre las dos trazas.

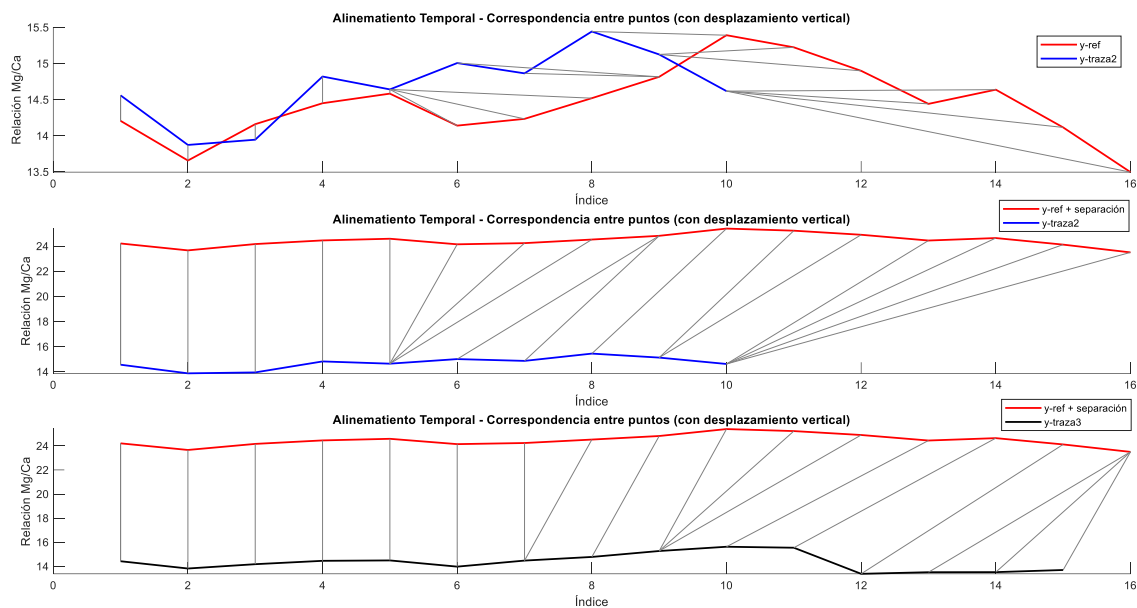


Figura 30. Correlación punto a punto del DTW en trazas recortadas de ejemplo.

En la figura 30 se puede observar como las líneas grises muestran la correspondencia entre puntos de ambas trazas. En la primera gráfica no se llega a apreciar qué puntos se corresponden entre sí, por tanto, añadir un valor fijo para generar una separación artificial entre ambas trazas ayuda a ver con una calidad notoria la correspondencia de puntos.

En la parte final del código se representan las 2 matrices de distancias previamente enseñadas. A la hora de mostrar los resultados de los ejemplares reales, las gráficas no estarán tan detalladas debido a que el gran tamaño de dichas matrices dificulta su lectura, siendo considerablemente más cómodo y desde el punto de vista del consumo de recursos eliminar tanto la aparición de las distancias mínimas en cada celda como el color de estas.

4. Resultados

Tal y como se ha comentado anteriormente, el objetivo de los ensayos realizados es tratar de conseguir un alineamiento sobre el eje x de las trazas extraídas de los ejemplares estudiados mediante la técnica LIBS. Para lograrlo se utiliza el algoritmo DTW, el cual encuentra el camino óptimo para alinear las trazas. A continuación, se va a aplicar el código desarrollado previamente para lapas contemporáneas y para finalizar se aplicará a una lapa arqueológica. La información sobre los ejemplares se encuentra explicada en la tabla 2 perteneciente al *paper Virtual Sampling* [26].

4.1 Muestra LAN100

La primera muestra que se va a estudiar es la lapa LAN100 de la familia ***Patella Vulgata***. Capturada el 12 de noviembre de 2011 este espécimen cuenta con 4 líneas de crecimiento con alta concentración de Mg/Ca. La época de verano se ajusta con las líneas de mayor concentración de Mg/Ca que corresponde con los meses de julio y agosto aproximadamente. Los mapas 2D han sido obtenidos vía LIBS, a su vez, la concentración de Mg/Ca han sido obtenidos mediante el algoritmo *calibration-free LIBS(CF-LIBS)* [26].

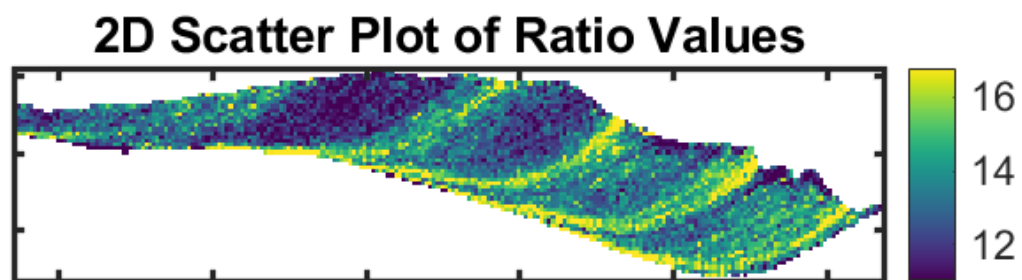


Figura 31. Concentración de Mg/Ca en mmol/mol del perfil de la muestra LAN100.

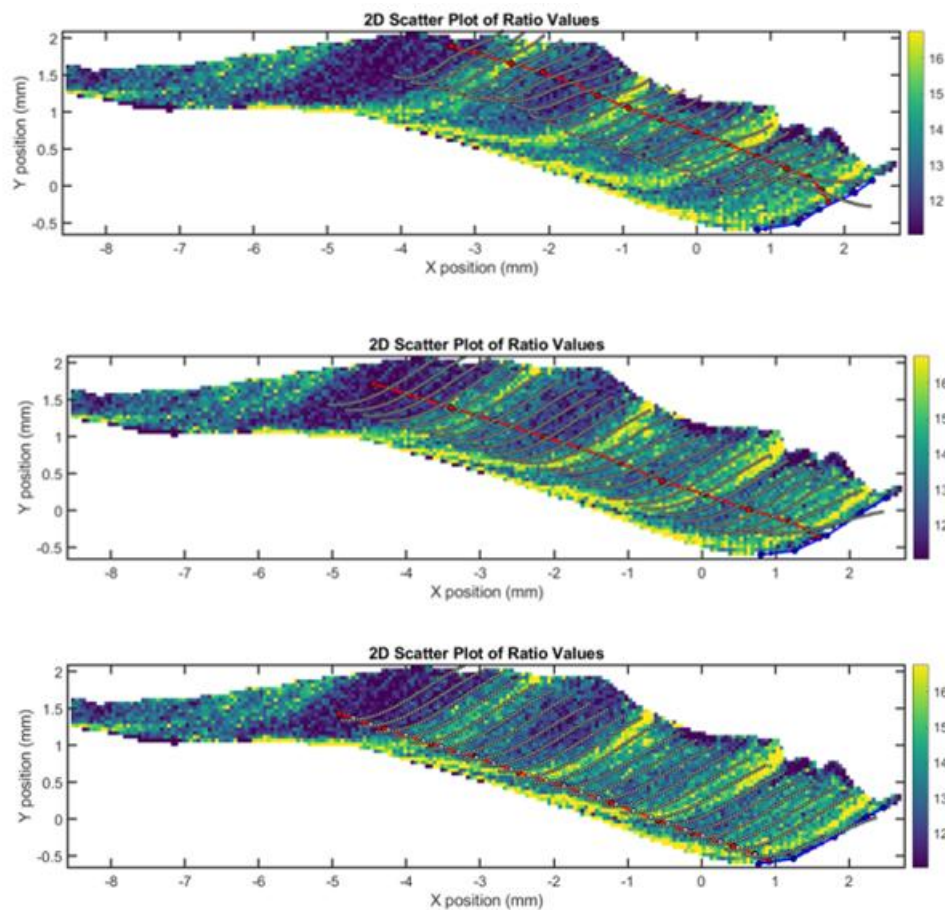


Figura 32. Elección de las 3 trazas utilizadas para el estudio sobre el ejemplar LAN100.

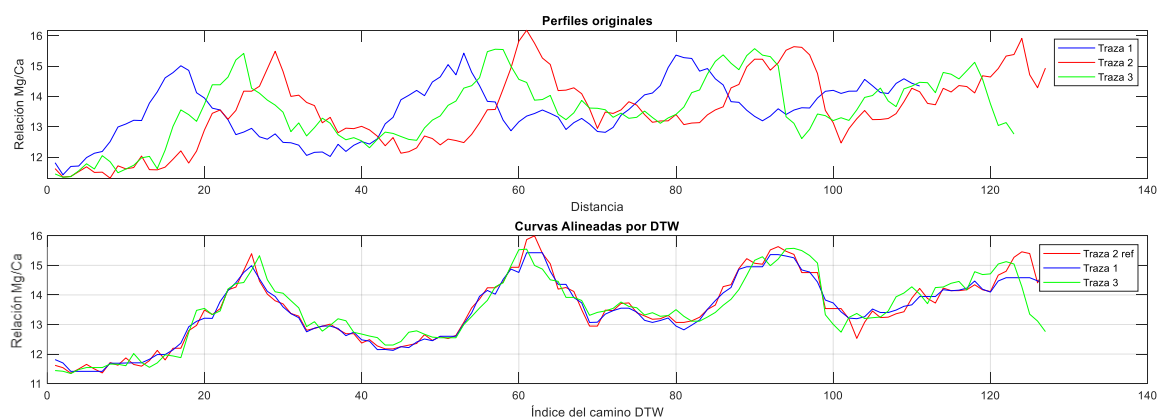


Figura 33. Resultados tras aplicar el DTW a la muestra LAN100.

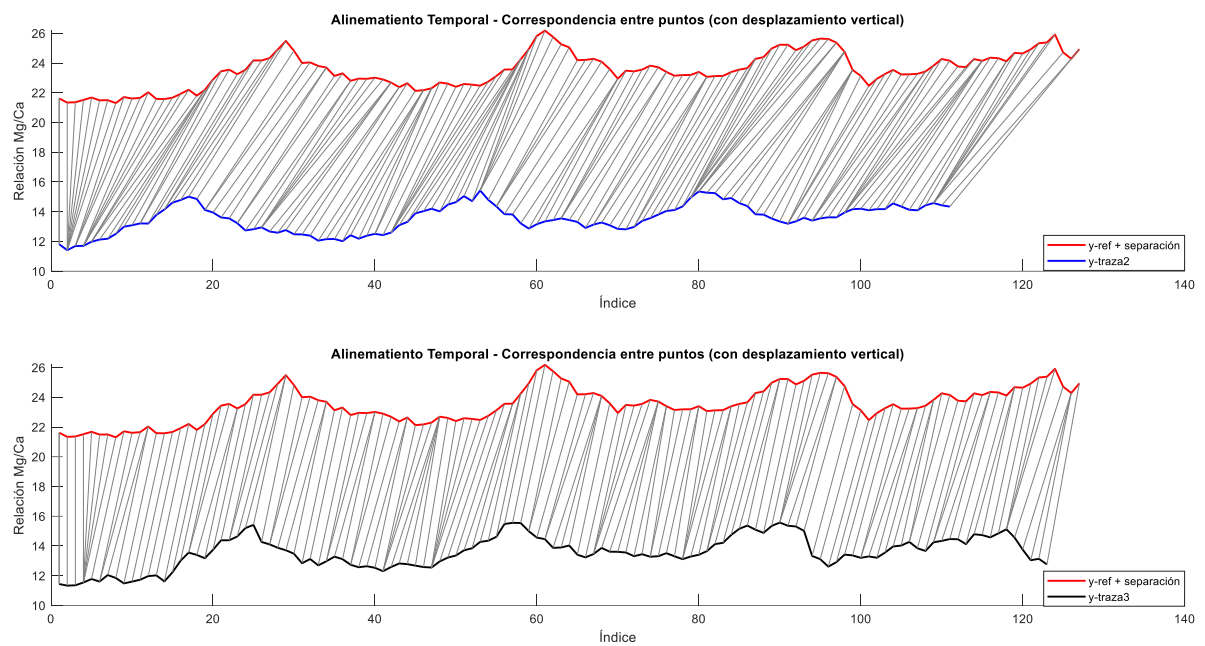


Figura 34. Correlación punto a punto del DTW en la muestra LAN100.

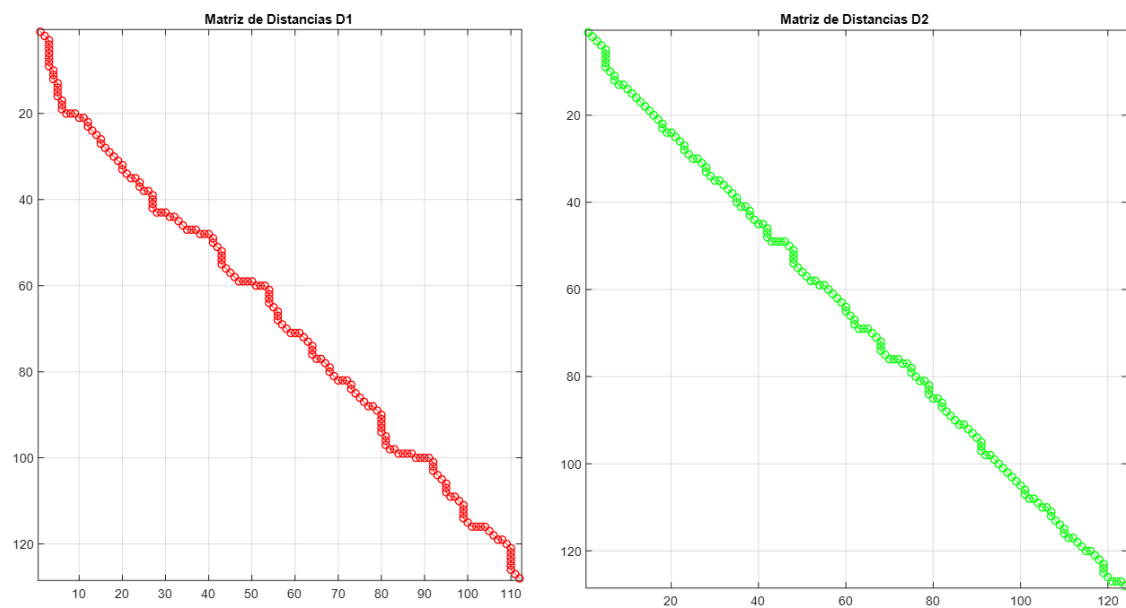


Figura 35. Matrices de distancia para los dos pares de trazas representando el camino óptimo para el análisis de la muestra LAN100.

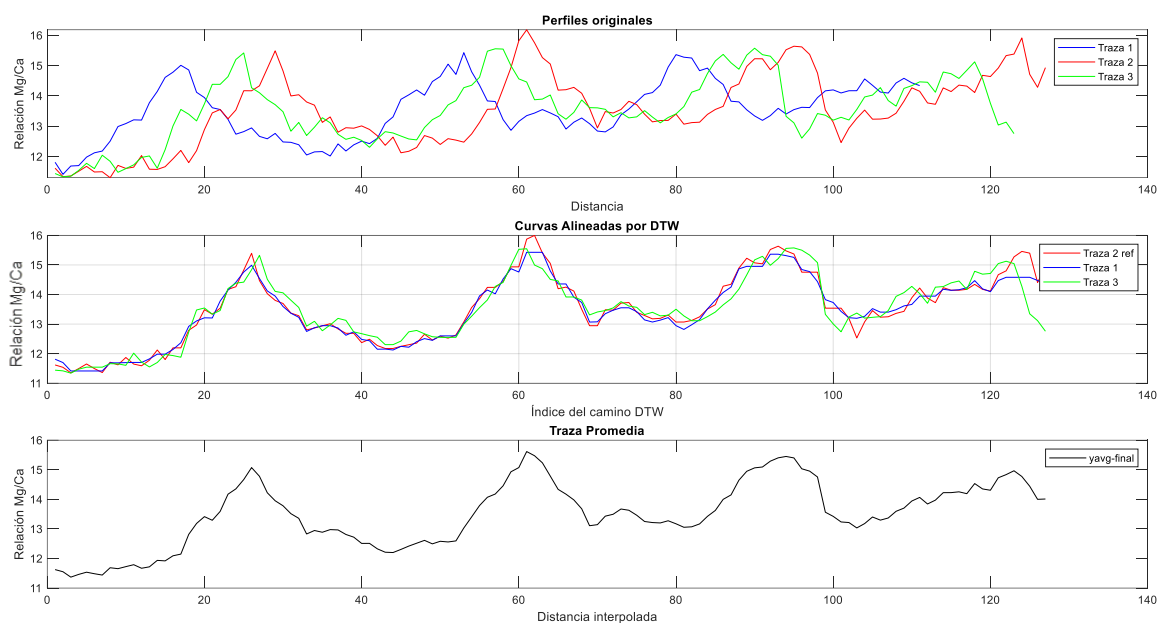


Figura 36. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra LAN100.

Observando las figuras 34 y 35 se observa el camino óptimo que realiza el DTW comparado con las líneas grises. En la figura 36, centrándose en el último periodo de mayor concentración se aprecia que la lapa fue recogida en un periodo donde las temperaturas estaban en tendencia descendente, este resultando propone que la estación de captura fue en otoño aproximadamente. Siguiendo con esta lógica encaja con la estación que fue capturada, ese día fue el 12 de noviembre de 2011 asegurando que el mapa 2D está correcto y el resultado de analizar el promedio de las 3 trazas también. Hay una diferencia notoria entre los 3 primeros periodos y el último, una de las posibles causas de que el último periodo no tenga un pico tan pronunciado se puede deber a un año con temperaturas más regulares a lo largo del mismo.

4.2 Muestra LAN237

Para acabar con la última muestra contemporánea está la lapa LAN237 perteneciente también a la familia ***Patella Vulgata***. En esta muestra se observan un único periodo con mayor concentración de Mg/Ca que se extienden prácticamente a lo largo de media lapa, a su vez, hay un gran periodo con baja concentración.

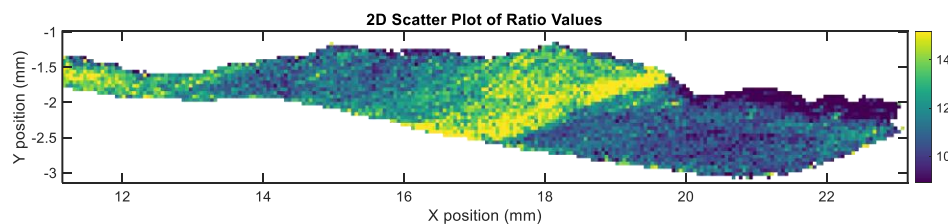


Figura 37. Concentración de Mg/Ca en el perfil de la muestra LAN237.

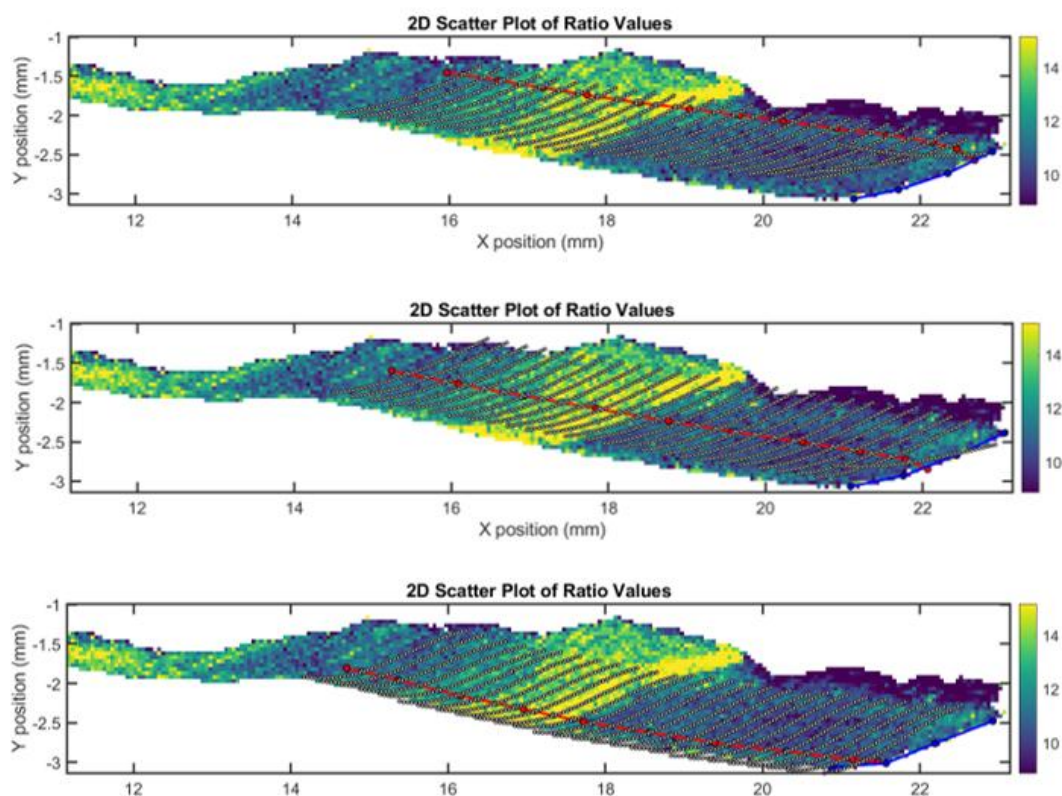


Figura 38. Elección de las 3 trazas utilizadas para el estudio de la muestra LAN237.

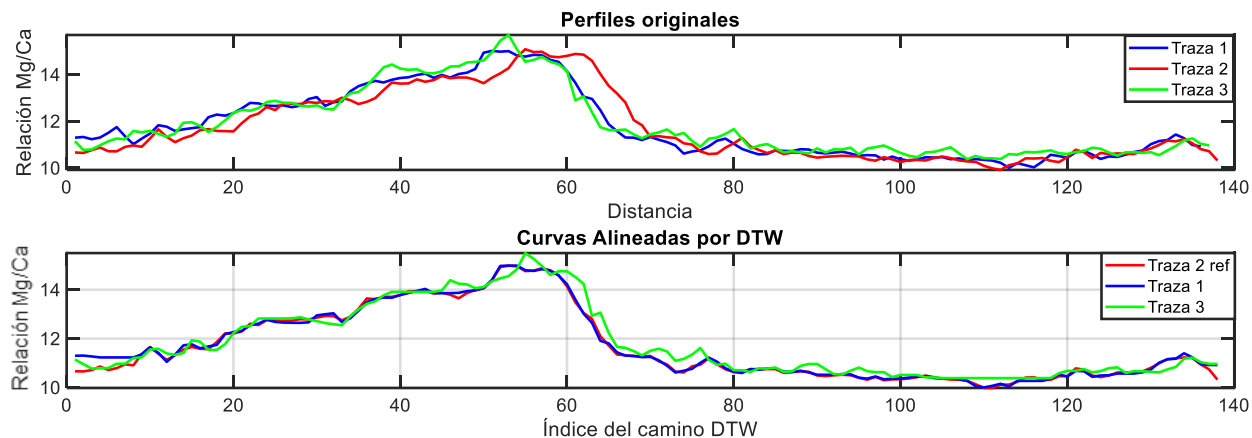


Figura 39. Resultados tras aplicar el DTW a la muestra LAN237.

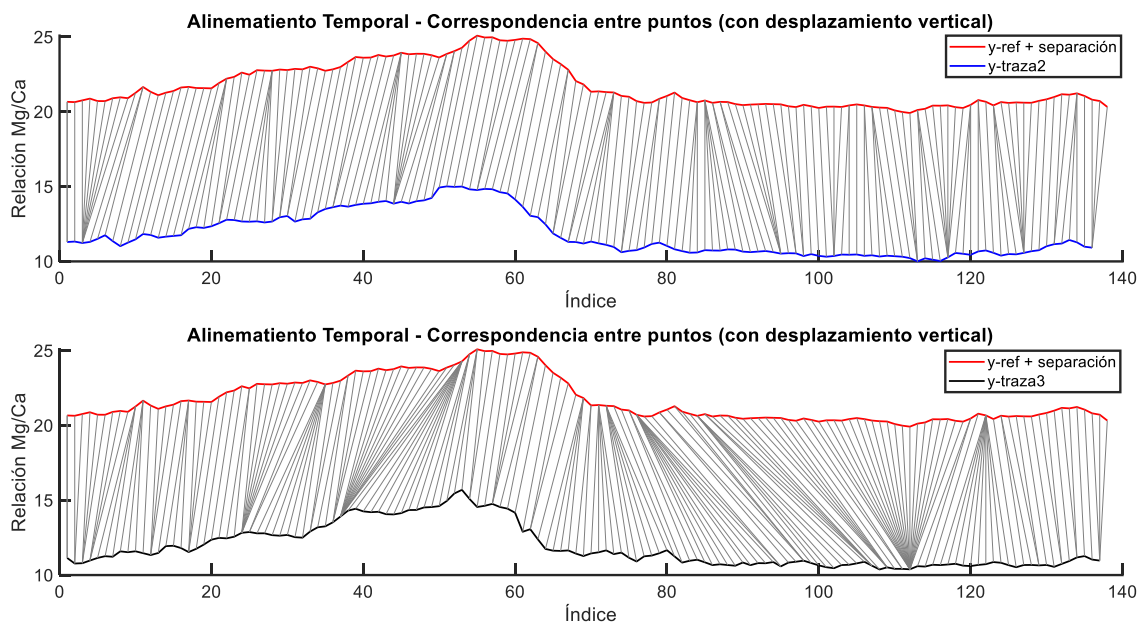


Figura 40. Correlación punto a punto del DTW en la muestra LAN237.

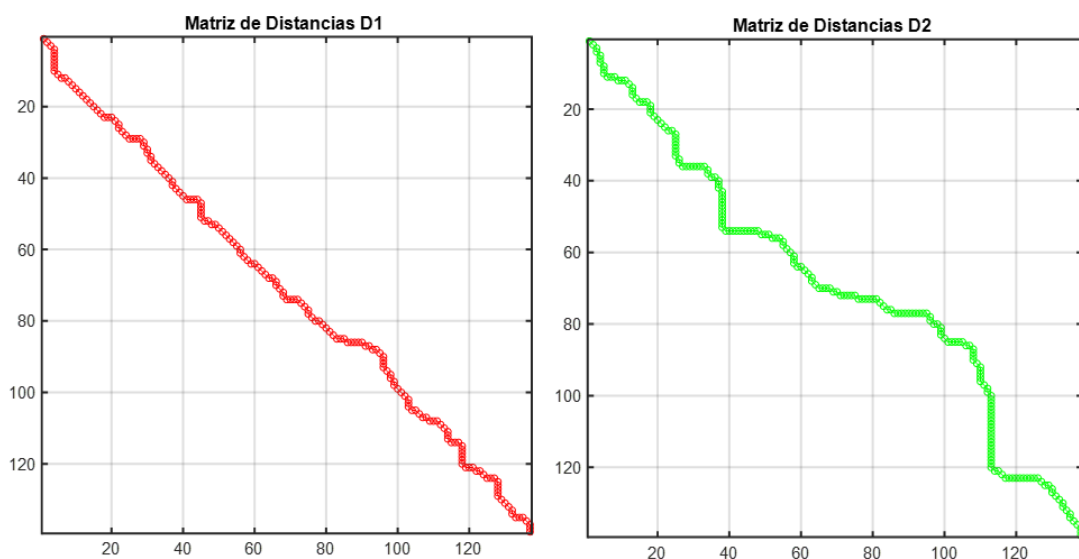


Figura 41. Matrices de distancia para los dos pares de trazas representando el camino óptimo para el análisis de la muestra LAN237.

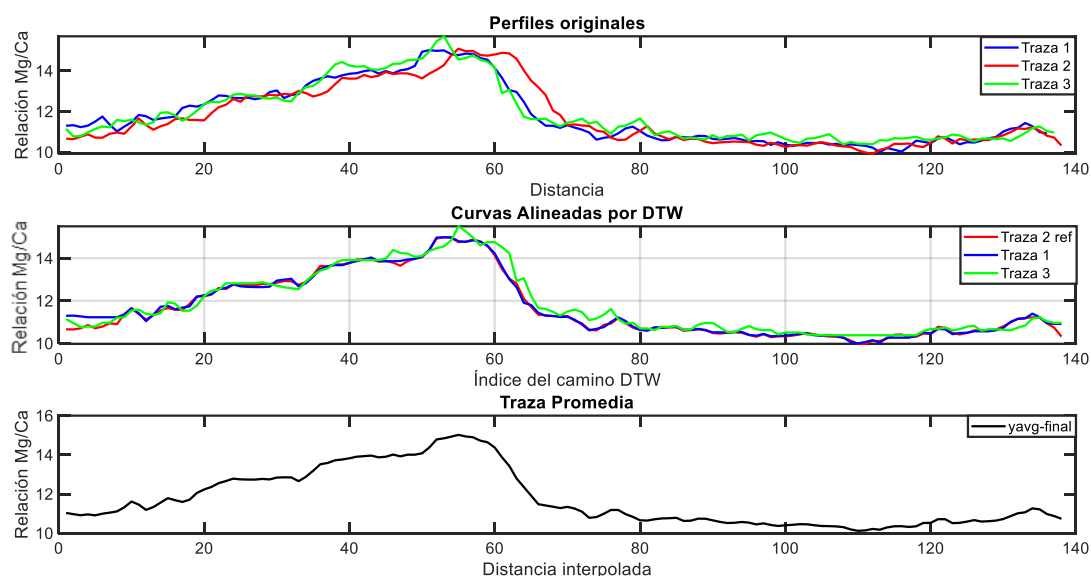


Figura 42. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra LAN237.

En el caso de esta muestra, estimar la época de captura resulta complicado debido a que no se diferencian fácilmente todas las épocas del año. Se puede apreciar una gran diferencia con el verano y el invierno, pero las temporadas de otoño y primavera son un poco más complicadas de diferenciar. Se puede apreciar la temporada invernal es la parte más inferior de la gráfica y justo antes de la captura se encuentra en un periodo ascendente que corresponde con la primavera. Comprobando la estación de captura corresponde con lo argumentado, la fecha de captura sucedió en el periodo primaveral, concretamente el 3 de junio de 2012.

4.3 Muestra ARQ1

Las muestras que se van a estudiar a continuación son lapas arqueológicas pertenecientes también a la familia *Patella Vulgata*. En esta primera muestra ARQ1 se observan un único periodo con mayor concentración de Mg/Ca a priori. A su vez, un par de periodos de menos concentración supuestamente.

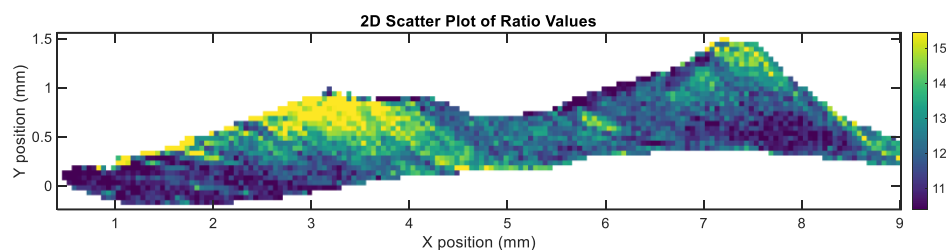


Figura 43. Concentración de Mg/Ca en el perfil de la muestra arqueológica ARQ1.

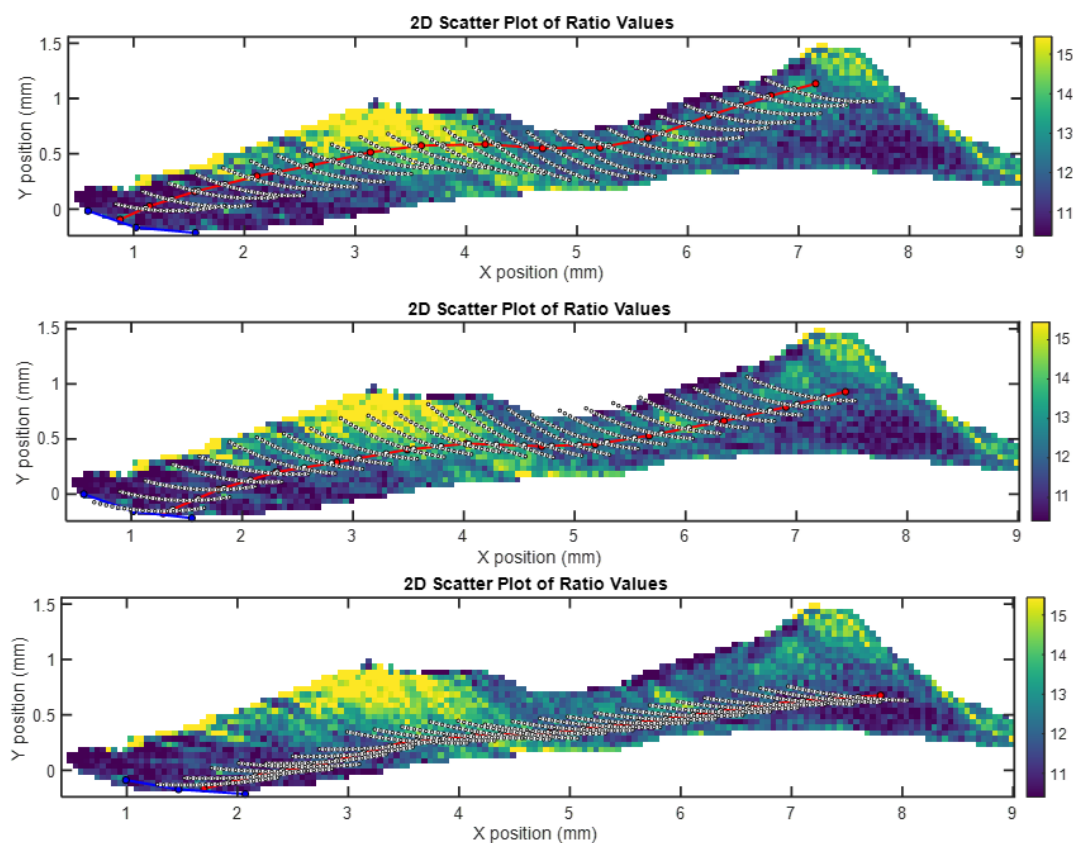


Figura 44. Elección de las 3 trazas utilizadas para el estudio de la muestra ARQ1.

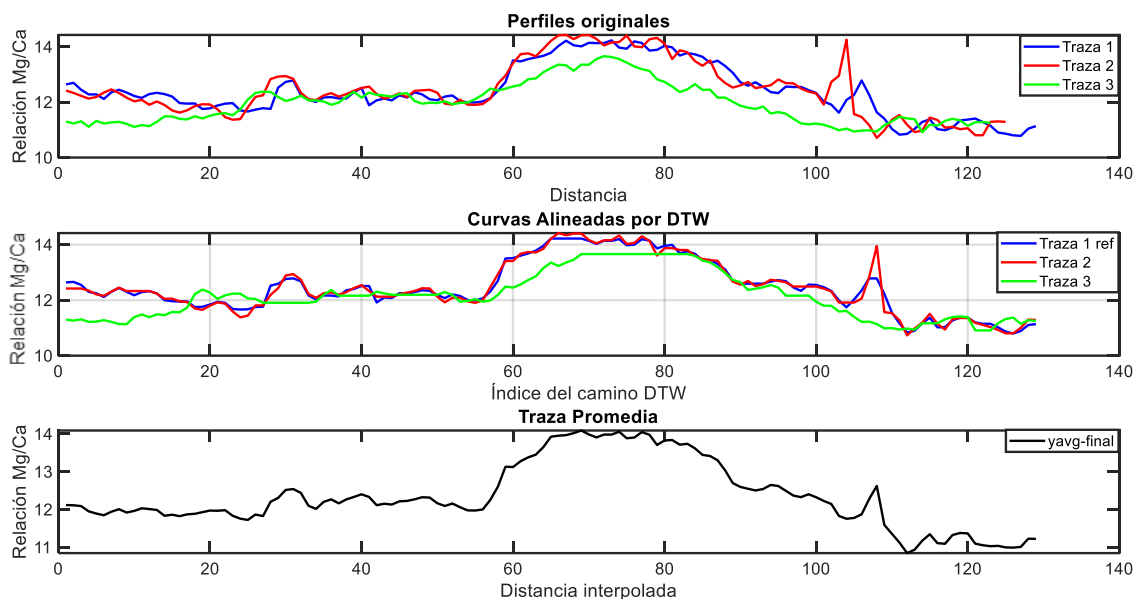


Figura 45. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra arqueológica ARQ1.

Para no saturar el documento de imágenes, solo se va a estudiar a partir de ahora el resultado tras aplicar el DTW. En el caso de este ejemplo, los perfiles originales ya se encuentran bastante alineados, por tanto, no sería estrictamente necesario aplicar el DTW ya que no aportaría mucho.

En este ejemplar se pueden diferenciar claramente el verano del invierno. Se puede observar cómo tras el verano, la concentración de Mg/Ca disminuye hasta niveles mínimos. La conclusión que se puede sacar es que la estación de captura de este ejemplar fue en el periodo invernal por la regularidad de concentración durante un periodo largo de tiempo. Podría considerarse que el mes de recolección fue entorno a febrero.

4.4 Muestra ARQ2

Para acabar con la última muestra ARQ2, ésta también es arqueológica y perteneciente a la familia ***Patella Vulgata***. En esta muestra se observan dos periodos veraniegos claros y dos invernales con un comienzo algo incierto.

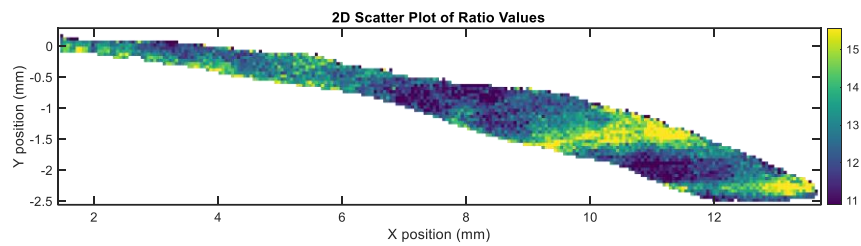


Figura 46. Concentración de Mg/Ca en el perfil de la muestra arqueológica ARQ2.

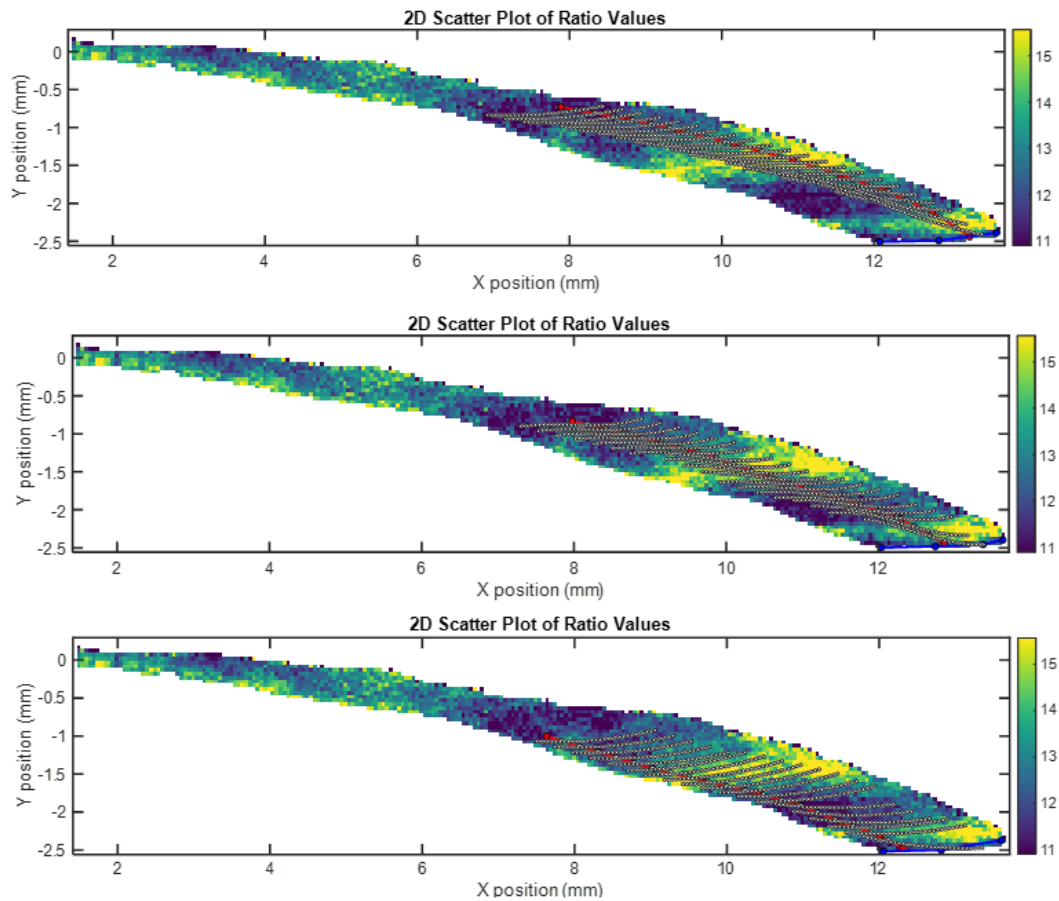


Figura 47. Elección de las 3 trazas utilizadas para el estudio de la muestra ARQ2.

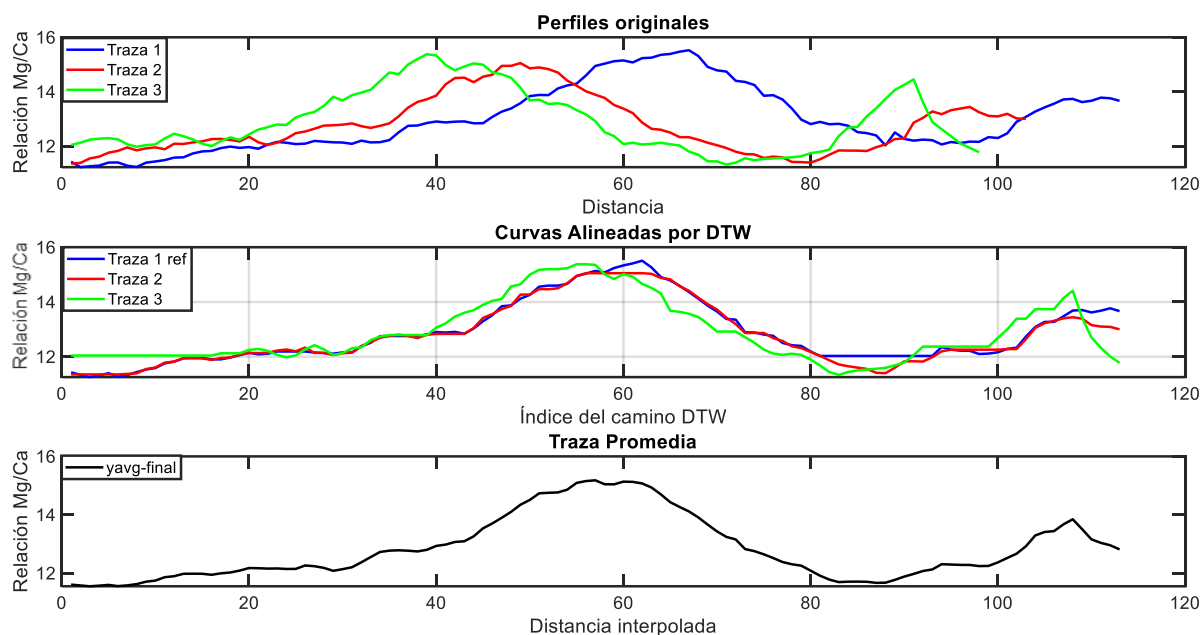


Figura 48. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra arqueológica ARQ2.

En cuanto a la última muestra, ya se podía aproximar con la imagen 2D. Tras una época de invierno, aparece un resalto indicativo de la llegada del verano. Gracias a hacer el promedio se puede analizar que esta lapa fue capturada tras terminar el verano por ese decrecimiento de la concentración Mg/Ca. Aproximadamente el mes de captura podría ser en octubre.

4.5 Aplicación de la interpolación

Como se comentó anteriormente, se ha considerado la posibilidad de incluir una etapa de interpolación en el procesado ya que al tener que hacer el estudio se asegura que las 3 trazas tienen la misma longitud, importante porque al tener que hacer el estudio por pares de trazas no tienen por qué tener el mismo tamaño. A su vez, puede proporcionar mayor suavidad en el momento de que una traza sea fuertemente desplazada y deje un cambio brusco de valores. Se va a realizar una doble comparación, se mostrarán los resultados gráficos de aplicar una interpolación con menor número de puntos y con mayores números. El único cambio aplicable al código se vería reflejado de la siguiente manera:

$N = \text{long_max}/2;$

$N = \text{long_max}*2;$

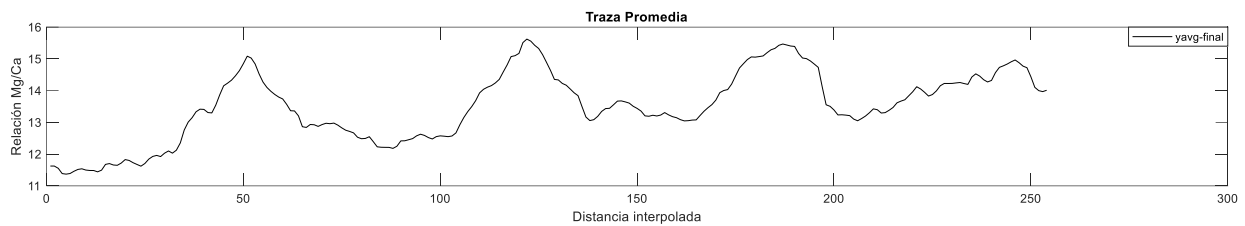


Figura 49. Traza promedio con el doble de puntos en la interpolación del ejemplar LAN100.

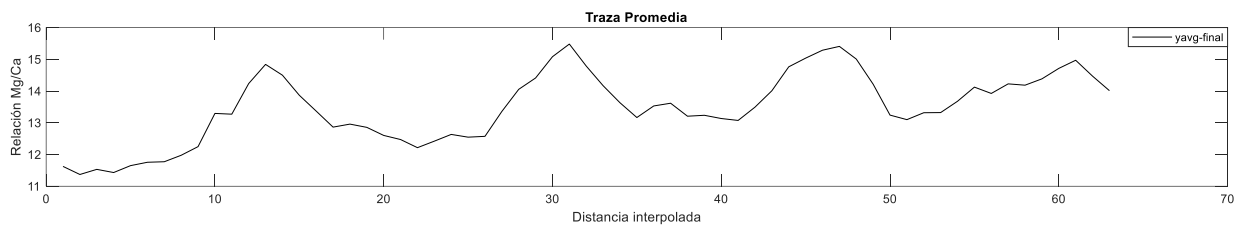


Figura 50. Traza promedio con la mitad de puntos en la interpolación del ejemplar LAN100.

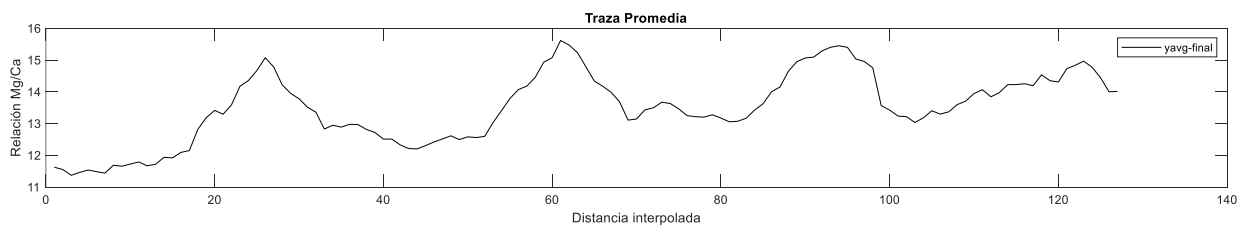


Figura 51. Traza promedio sin aplicar la interpolación del ejemplar LAN100.

Las conclusiones desde el punto de vista de los resultados que se pueden sacar es que la diferencia entre no aplicar la interpolación y añadir el doble de puntos es prácticamente inexistente. Se llegaría a apreciar un ligero aumento de la variabilidad del relieve en la secuencia. En cuanto a la aplicación de la mitad de los puntos, sí que se llega a ver una diferencia. Existe una mayor suavidad del relieve, llegando a desaparecer, pero un aumento de la brusquedad en los cambios de dirección. En el caso de la muestra LAN100 las conclusiones sobre la estación de captura son las mismas.

La aplicación de esta técnica no parece suponer una diferencia destacable al nivel de determinar la estación de captura, pero sí para igualar el número de puntos de las trazas. En el caso de este estudio, el cual trata de determinar los periodos de mayor y menor temperatura conviene tener cuanta mayor definición de las curvas mejor. Sin embargo, cada pequeño resalto significa cortos periodos de

cambios de temperatura que corresponden con un cambio en la concentración de Mg/Ca.

4.6 Aplicación de otras trazas como referencia

El DTW al aproximar únicamente dos vectores, fue necesario la imposición de una traza de referencia a la que aproximar las otra dos restantes. El criterio utilizado ha sido utilizar de referencia la traza más larga, aunque probar a usar las otras trazas como referencia puede resultar interesante. El orden consecutivo de gráficas es la siguiente: Traza 1 como referencia, luego la traza 2 y la traza 3.

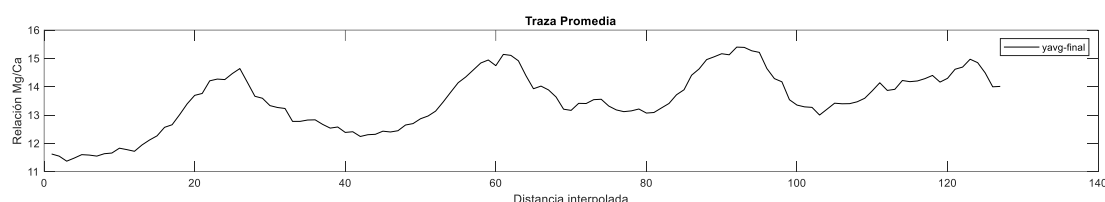


Figura 52. Trazas promediadas de la muestra LAN100 tras ser sometidas al DTW con la traza 1 de referencia.

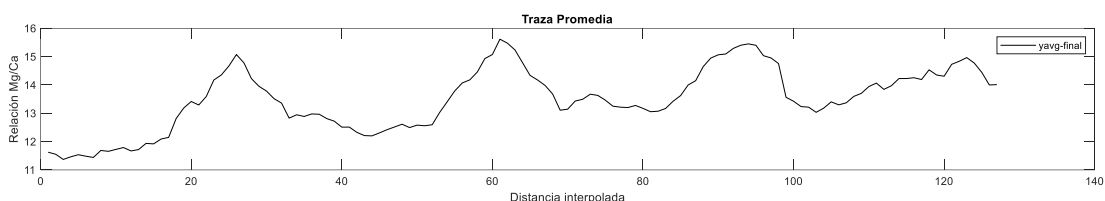


Figura 53. Trazas promediadas de la muestra LAN100 tras ser sometidas al DTW con la traza 2 de referencia.

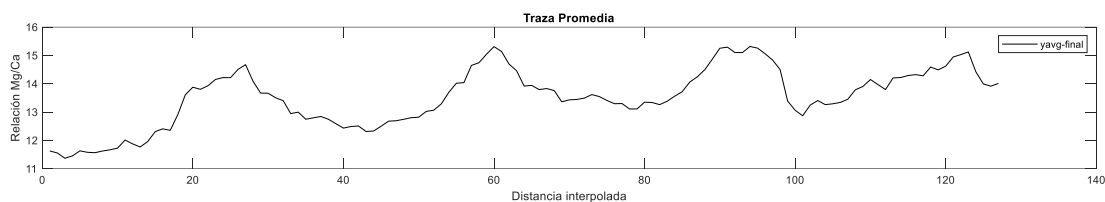


Figura 54. Trazas promediadas de la muestra LAN100 tras ser sometidas al DTW con la traza 3 de referencia.

Como en el caso de la interpolación, los resultados no son especialmente diferentes. Se demuestra que el criterio para escoger una traza de referencia no influye drásticamente en el resultado final. Podría resultar interesante guardar los 3 resultados para posteriormente aplicar un promedio y tener un resultado final utilizando las 3 trazas como referencia. Sin embargo, es probable que resulte en una inversión de tiempo importante para llegar a tener un resultado semejante.

4.7 Resultados sin *Virtual Sampling*

Los resultados vistos hasta este momento son resultados basados en los gráficos de concentraciones de Mg/Ca procesados por el *Virtual Sampling*. Este permite obtener la evolución del Mg/Ca, usando para ello la información de puntos pertenecientes a líneas de crecimiento isócronas para obtener un promedio en cada punto espacial de la secuencia, lo que genera secuencias más suaves y con menos ruido y, por tanto, cuya interpretación en cuanto a la estación de captura debiera resultar más sencilla como muestra la figura 21 con el ejemplar LAN100. Los datos obtenidos sin usar el *Virtual Sampling* están distribuidos como muestra la figura 55 también con el ejemplar LAN100. El objetivo será aplicar el DTW a estas trazas sin procesar para determinar si es posible la observación de la estación de captura.

Observando las figuras 56, 57, 58 y 59 (muestras LAN100, LAN237, ARQ1 y ARQ2) se puede ver claramente como simplemente juntando las 3 trazas es imposible determinar el periodo de captura y mucho menos determinar las distintas estaciones del año. Una vez aplicado el DTW se puede llegar a diferenciar algún segmento de las trazas como por ejemplo diferencias los inviernos de los veranos aproximadamente. En esta aplicación, el cálculo del promedio de las trazas es diferencial para conseguir determinar la estación de captura del molusco. Aun así, utilizar el *Virtual Sampling* es una garantía de precisión en el momento del estudio, sin embargo, con estos resultados se podría llegar a sacar alguna conclusión o primera aproximación de la estación de captura.

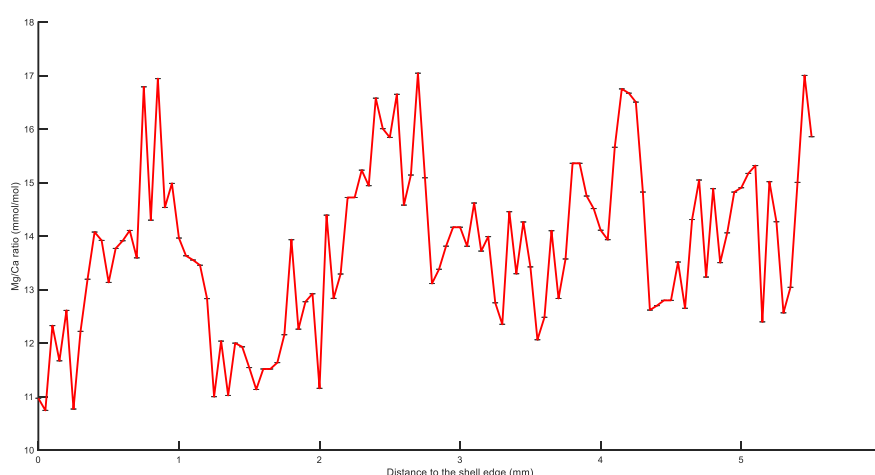


Figura 55. Concentración Mg/Ca de una traza de la muestra LAN100 sin usar *Virtual Sampling*.

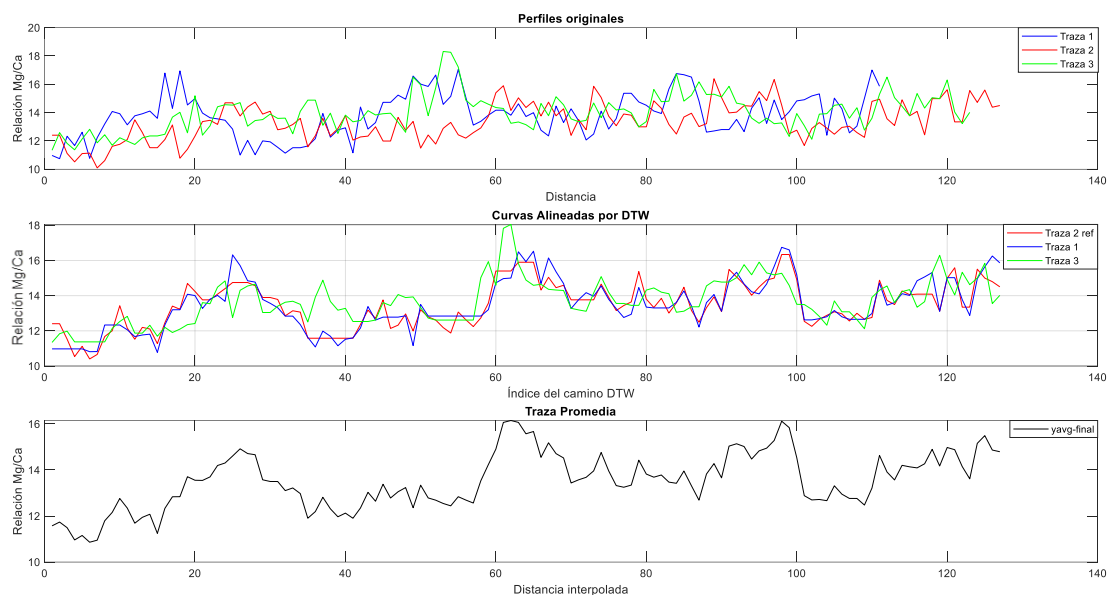


Figura 56. Resultados tras aplicar el DTW a la muestra LAN100.

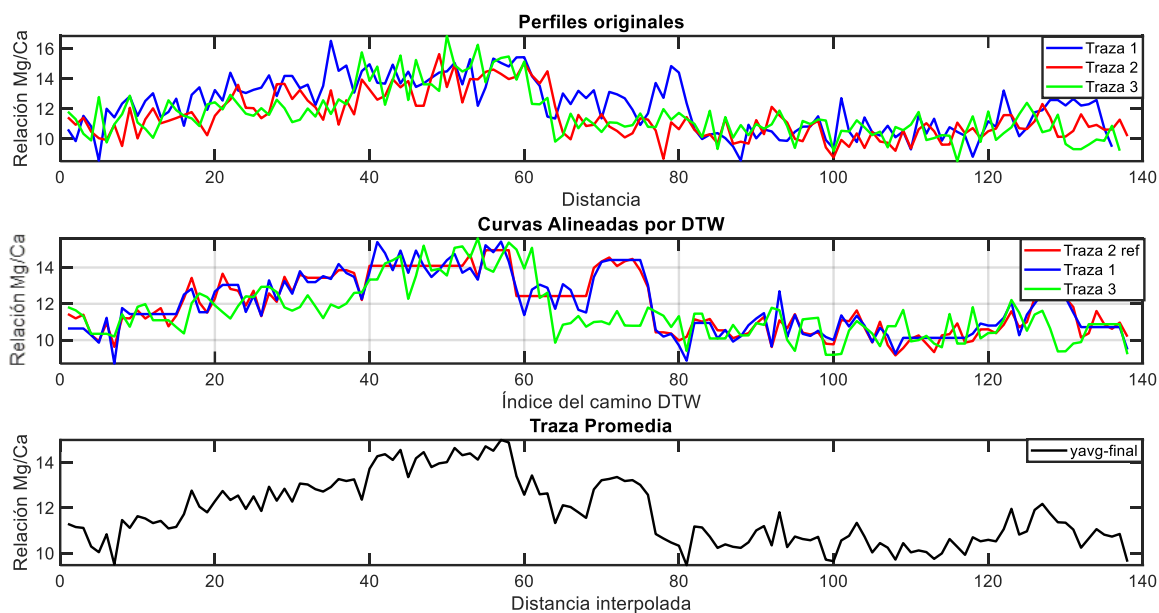


Figura 57. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra LAN237.

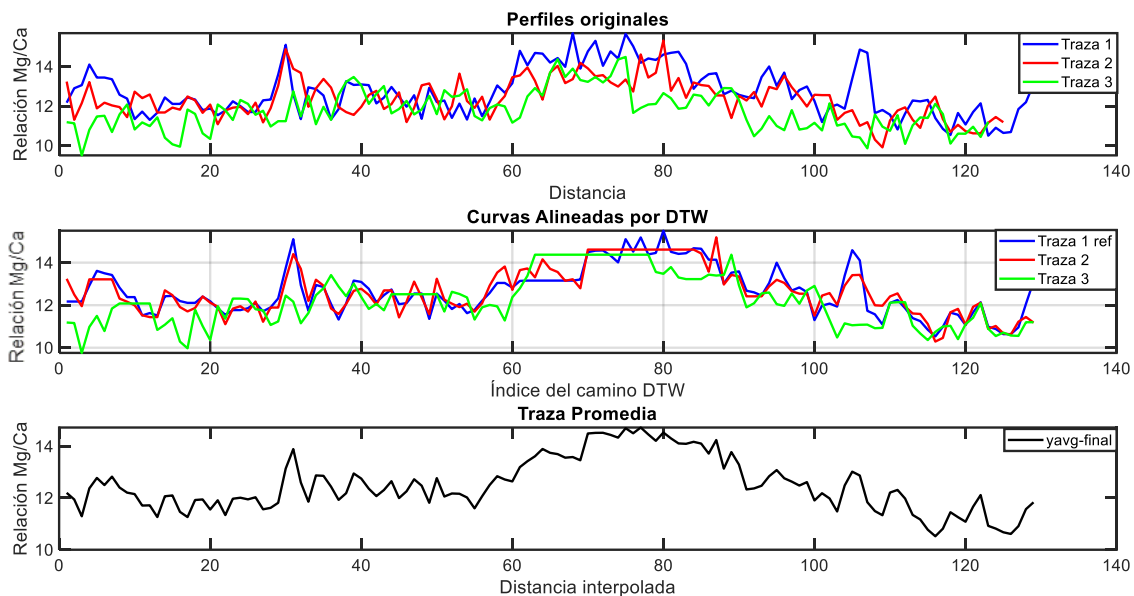


Figura 58. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra ARQ1.

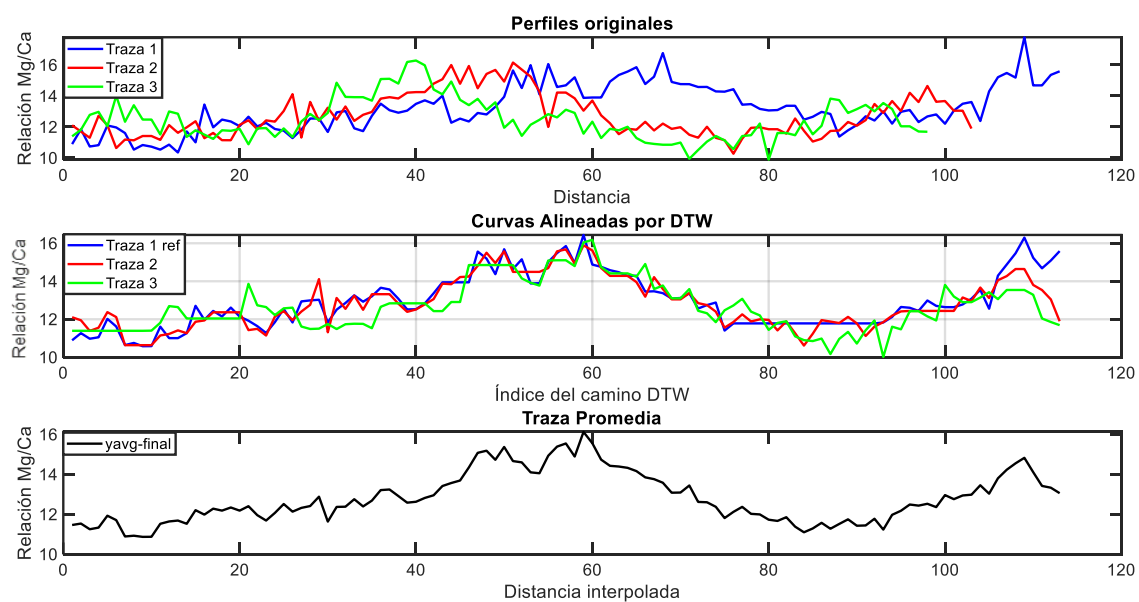


Figura 59. Resultados tras aplicar el DTW y el promedio a la muestra ARQ2.

4.8 Comparativa de resultados

Para realizar una comparativa real, se ha planteado el estudio del coeficiente de correlación lineal de Pearson para validar cuantitativamente la semejanza entre las trazas después de haber aplicado el DTW [32].

Este coeficiente es una medida estadística que indica qué tan relacionadas están dos variables de manera lineal, de forma que el resultado se encuentre comprendido entre 0 y 1. El valor 0 indicaría que no existe semejanza alguna y el valor 1 que los vectores son iguales. Un valor objetivo para considerar que las trazas son semejantes sería para un valor superior a 0.9, valores menores significarían la existencia de diferencias notables siendo trazas que comparten cierta forma. El objetivo de este último estudio es determinar cuál es el mejor proceso para determinar la estación de captura del molusco.

LAN100:

- Coeficiente sin aplicar Virtual Sampling:
 - Traza ref VS Segunda Traza: 0.9299
 - Traza ref VS Tercera Traza: 0.6565
 - Segunda Traza VS Tercera Traza: 0.6238
- Coeficiente aplicando Virtual Sampling:
 - Traza ref VS Segunda Traza: 0.9851
 - Traza ref VS Tercera Traza: 0.9159
 - Segunda Traza VS Tercera Traza: 0.9354

LAN237:

- Coeficiente sin aplicar Virtual Sampling:
 - Traza ref VS Segunda Traza: 0.9592
 - Traza ref VS Tercera Traza: 0.6559
 - Segunda Traza VS Tercera Traza: 0.6573
- Coeficiente aplicando Virtual Sampling:
 - Traza ref VS Segunda Traza: 0.9952
 - Traza ref VS Tercera Traza: 0.9819
 - Segunda Traza VS Tercera Traza: 0.9800

ARQ1:

- Coeficiente sin aplicar Virtual Sampling:
 - o Traza ref VS Segunda Traza: 0.9225
 - o Traza ref VS Tercera Traza: 0.6406
 - o Segunda Traza VS Tercera Traza: 0.6798
- Coeficiente aplicando Virtual Sampling:
 - o Traza ref VS Segunda Traza: 0.9859
 - o Traza ref VS Tercera Traza: 0.8513
 - o Segunda Traza VS Tercera Traza: 0.8346

ARQ2:

- Coeficiente sin aplicar Virtual Sampling:
 - o Traza ref VS Segunda Traza: 0.9071
 - o Traza ref VS Tercera Traza: 0.7274
 - o Segunda Traza VS Tercera Traza: 0.8014
- Coeficiente aplicando Virtual Sampling:
 - o Traza ref VS Segunda Traza: 0.9871
 - o Traza ref VS Tercera Traza: 0.8749
 - o Segunda Traza VS Tercera Traza: 0.9050

Tras observar los resultados comparativos se realizará una tabla que se rellenará con los promedios de las semejanzas entre trazas para cada posibilidad.

	LAN100	LAN237	ARQ1	ARQ2	PROMEDIO RESULTANTE
Sin VS	0.7367	0.7574	0.7476	0.8119	3.053
Con VS	0.9454	0.9857	0.8910	0.9223	3.744

Con estos resultados se puede sacar la conclusión de que al usar el *Virtual Sampling* para después aplicar el DTW se incrementa un 22% aproximadamente la semejanza entre las trazas. Este valor es realmente importante ya que todas las trazas se encuentran entorno al 0.9, indicando la alta semejanza que existe.

5. Conclusiones y líneas futuras

5.1 Conclusiones

Recordando lo visto en este proyecto, se finaliza este Trabajo Fin de Grado dando el protagonismo a la espectroscopia. Es fascinante como un descubrimiento de hace más de 300 años sigue hoy en día teniendo innumerables aplicaciones en campos tan variados. Profundizando en el campo de la espectroscopia aparece la técnica LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) utilizada para este proyecto. La técnica LIBS se presenta como una gran herramienta que abre las puertas a infinidad de estudios, abarcando campos como la arqueología, pasando por la geología, el sector industrial y a su vez por la medicina y biología. Ha demostrado ser un procedimiento rápido, versátil y no destructivo, capaz de ofrecer una resolución espacial difícilmente alcanzables con otras metodologías más convencionales.

El presente trabajo ha puesto en manifiesto el potencial de la combinación de la técnica LIBS y el algoritmo *Dynamic Tyme Warping* (DTW) como herramientas de análisis en estudios de variabilidad química. La aplicación desarrollada en la que es protagonista el DTW, ha resultado clave para la alineación y comparación de las secuencias extraídas. De este modo se ha facilitado la identificación de patrones coherentes en las trazas, lo que abre la puerta a una determinación más precisa de la estación de captura, objetivo final de este tipo de estudios.

Se han estudiado también el impacto de usar otras trazas como referencia o la interpolación para extender el alcance del trabajo realizado pero los resultados no han sido favorables. Sin embargo, el uso de la interpolación si que llega a ser necesario para igualar las 2 secuencias de trazas alineadas que se reciben tras aplicar el DTW. A su vez, la comparativa de aplicar estas técnicas en ausencia del *Virtual Sampling* con resultados favorables, resulta de gran interés a la hora de tener diferentes técnicas que puedan contrastar la estación de captura. Finalizando, añadir la posibilidad de obtener un valor numérico de semejanza entre trazas constituye un avance significativo, al aportar un criterio objetivo y cuantificable para evaluar la coherencia entre las secuencias.

Para concluir, agradecer al Grupo de Ingeniería Fotónica de la Universidad de Cantabria por las facilidades, recursos y confianza que se han depositado en este Trabajo Fin de Grado que concluye de forma positiva por cumplir satisfactoriamente con los objetivos marcados.

5.2 Líneas futuras

Este proyecto abre las puertas al comienzo de otros desarrollos que enriquezcan el estudio y aporten nuevas perspectivas. Estas líneas futuras se ven reflejadas a continuación:

- Interpolación y trazas de referencia:

Implementar métodos más sofisticados de interpolación podría mejorar la homogeneidad de las trazas y aumentar la fiabilidad de la comparación entre secuencias. En este proyecto la necesidad de utilizar 2 funciones DTW diferentes, lastra la posibilidad de una alineación más precisa, siendo este un campo a mejorar y optimizar.

- Automatización de las trazas:

El desarrollo de un programa que extraiga trazas de forma autónoma y luego valore cuál sería la mejor traza de referencia resultaría muy interesante. Esto podría llegar a evitar grandes desviaciones entre las propias trazas, facilitando la alineación.

- Cuantificación de semejanzas entre trazas:

Permite pasar de una comparación visual y cualitativa a una métrica cuantitativa. Facilita respaldar conclusiones con cifras reproducibles en lugar de depender de interpretaciones subjetivas. A su vez, permite establecer un umbral de semejanza.

- Aplicación del DTW para comparar secuencias Mg/Ca con $\delta^{18}\text{O}$:

Ésta es la línea futura más importante, extendiendo el uso del DTW para comparar trazas de Mg/Ca obtenidas vía LIBS con las de isótopos de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$). Este método ha sido utilizado por Niklas en el siguiente *paper* [27].

6. Bibliografía

- [1] RAE. (2024). *Espectroscopía*. [En línea]
<https://dle.rae.es/espectroscop%C3%ADa>
- [2] **A.Pickover, Clifford. (2021).** *El libro de la Física*.
- [3] Wikipedia. *Espectroscopía*. [En línea] 30 de agosto de 2024.
<https://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopía>.
- [4] Una Energía. *Dispersión de la luz*. [En línea]
<https://unaenergia.com/dispersion-de-la-luz/>.
- [5] Wikipedia. *Historia de la espectroscopía*. [En línea] 16 de enero de 2025.
https://es.wikipedia.org/wiki/Historia_de_la_espectroscopía.
- [6] Wikipedia. *Lineas de Fraunhofer*. [En línea] 7 de marzo de 2024.
https://es.wikipedia.org/wiki/L%C3%ADneas_de_Fraunhofer.
- [7] L'Astronòmica de Sabadell. *Joseph von Fraunhofer, padre de la espectroscopía*. [En línea]
https://astrosabadell.org/pdf/es/bio/homes/Fraunhofer_es.pdf.
- [8] **Augusto Nieto, Cesar. (2012).** *El Tamiz. Descubriendo el Sol(Sin enviar misiones espaciales)*. [En línea] 9 de diciembre de 2012.
<https://eltamiz.com/elcedazo/2012/12/09/descubriendo-el-sol-sin-enviar-misiones-espaciales/>.
- [9] **Antonio. (2011).** *Divulgadores. Bunsen y Kirchhoff*. [En línea] 4 de enero de 2011. <https://divulgadores.com/bunsen-y-kirchhoff/>.
- [10] **Sánchez, Javier. (2013).** *El físico Loco. Ley de Kirchhoff de la radiación térmica*. [En línea] marzo de 2013.
<https://elfisicoloco.blogspot.com/2013/03/ley-de-kirchhoff.html>.
- [11] Antares instrumentación. *¿Qué es la Espectroscopía?* [En línea]
<https://www.ataresinstrumentacion.com/que-es-espectroscopía-instrumentacion-tecnicas/>.
- [12] **Pérez, Guillermo.** *Espectrometría. Espectrometría de emisión*. [En línea]
https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_emisin.

- [13] **de Paz, Rebeca. (2022).** Youtube. *Absorción y emisión atómica*. [En línea] 2022. <https://www.youtube.com/watch?v=YYTLoV-hMEM>.
- [14] **Pérez, Guillermo.** Espectrometría. *Espectrometría de absorción*. [En línea] https://www.espectrometria.com/espectrometra_de_absorcin.
- [15] Shutterstock. *Absorción y espectro de emisiones de oxígeno*. [En línea] [Absorción y espectro de emisiones de: vector de stock \(libre de regalías\) 1800627583 | Shutterstock](#)
- [16] Wikipedia. *Espectroscopía de plasma inducido por láser*. [En línea] 3 de agosto de 2024.
https://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopía_de_plasma_inducido_por_l%C3%A1ser.
- [17] **Paulés Ferrer, Daniel. (2020).** Universidad de Zaragoza. *Aplicación de espectrometría de descomposición inducida por láser (LIBS) para la caracterización de muestras complejas*. [En línea].
<https://zagan.unizar.es/record/89277/files/TESIS-2020-058.pdf>
- [18] **Gautier, Céline, Fichet, Pascal, Menut, Denis y Dubessy, Jean. (2006).** *Applications of the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in the collinear beam geometry to the elemental analysis of different materials*. [En línea].
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0584854706000267>
- [19] ESingeniería. *El Umbral de Ablación: Aplicaciones clave en la Industria*. [En línea]
https://es.wikipedia.org/wiki/Ablaci%C3%B3n_l%C3%A1serhttps://esingenieria.net/el-umbral-de-ablacion-aplicaciones-clave-en-la-industria/
- [20] Wikipedia. *Ablación láser*. [En línea] 19 de enero de 2025.
https://es.wikipedia.org/wiki/Ablaci%C3%B3n_l%C3%A1ser
- [21] Universidad de Zaragoza. *Espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS): una técnica emergente en la química analítica*. [En línea] 30 de abril 2010.
- [22] **Anzano, Jesús.** Universidad de Zaragoza. *Espectroscopía de descomposición inducida por láser, LIBS*. [En línea]
<https://personal.unizar.es/anzano/wp-content/uploads/documentos1/LIBS.pdf>

- [23] Antares Instrumentación. *LIBS: Espectroscopía de plasma inducido por láser*. [En línea] <https://www.ataresinstrumentacion.com/libs/>
- [24] **Fortes Román, Francisco Javier. (2007).** Universidad de Malaga. *TÉCNICAS LÁSER PARA EL ANÁLISIS Y DIAGNÓSTICO DE BIENES DE INTERÉS PATRIMONIAL: ESTUDIO DE MATERIALES DE LA CATEDRAL DE MÁLAGA Y DE COLECCIONES DEL MUSEO ARQUEOLÓGICO PROVINCIA*. [En línea]
- [25] **Gutiérrez-Zugasti, Igor, García-Escárzaga, Asier, Martín Chivelet, Javier y González-Morales, Manuel. (2015).** *Determination of sea surface temperatures using oxygen isotope ratios from *Phorcus lineatus* (Da Costa, 1778) in northern Spain : Implications for paleoclimate and archaeological studies*. [En línea].
<https://docta.ucm.es/entities/publication/f1e7edee-5d72-451b-ad82-389cecebb0cc>
- [26] **Mirapeix, Jesús, Arniz-Mateos, Rosa, Gutiérrez Zugasti, Igor, García Escárzaga, Asier, López-Higuera, José Miguel y Cobo, Adolfo. (2025).** *Virtual sampling: Archaeological implications of a new technique for elemental mapping of Mg/Ca ratios in marine mollusc shells*. [En línea].
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0305440324001912?via%3Dihub>
- [27] **Hausmann, Niklas, Surge, Donna y Briz i Godino, Ivan. (2024).** *Confirmation of Mg/Ca ratios as palaeothermometers in Atlantic limpet shells* [En línea]. <https://seafront-project.com/PDFs/Hausmann-et-al.-2024.pdf>
- [28] Ionos, (2023). *Dynamic Time Warping: cómo funciona el algoritmo*. [En línea] <https://www.ionos.es/digitalguide/paginas-web/desarrollo-web/dynamic-time-warping/>
- [29] Datum Digital Marketing. (2024). *¿Qué es y para qué sirven los algoritmos Backtracking?* [En línea]. <https://datumdigitalmarketing.com/noticias/que-es-y-para-que-sirven-los-algoritmos-backtracking-o-retroceso>
- [30] **Paulín Fuentes, Jorge Mauricio, y otros. (2017).** Universidad Autónoma del Estado de México. *Reseña sobre espectroscopía de rompimiento inducida por láser*. [En línea] 9 de junio de 2017.
<https://www.redalyc.org/journal/104/10454952006/html/>.
- [31] **Pereda Iglesias, Rodrigo. (2025).** Universidad de Cantabria. *Dynamic Time Warping*. [En línea] 6 de septiembre de 2025.
<https://github.com/RodrigoPereda/Dynamic-Tyme-Warping>

[32] MathWorks. *corr*.

<https://es.mathworks.com/help/releases/R2024b/stats/corr.html?overloa=corr+false>