

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades



Determinación de metales en pisos hechos de estuco por medio de la Espectroscopía de Absorción atómica, como indicadores arqueológicos de actividad humana en el sitio arqueológico La Corona, Petén.

Trabajo de graduación presentado por Luis Pedro Solano Vasquez para optar al grado académico de Licenciado en Química

Guatemala,

2023



UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ciencias y Humanidades



Determinación de metales en pisos hechos de estuco por medio de la Espectroscopía de Absorción atómica, como indicadores arqueológicos de actividad humana en el sitio arqueológico La Corona, Petén.

Trabajo de graduación presentado por Luis Pedro Solano Vasquez para optar al grado académico de Licenciado en Química

Guatemala,

2023

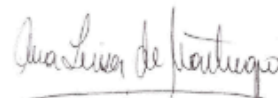


Vo. Bo.:

(f)   
MSc. Andrea María del Rosario Sandoval Molina  
Asesor

Tribunal Examinador:

(f)   
MSc. Andrea María del Rosario Sandoval Molina  
Asesor

(f)   
Licda. Ana Luisa Mendizábal Sole  
Revisor

(f)   
M.A. Irma Patricia Orellana Catalán  
Directora  
Departamento de Química

Fecha de aprobación: Guatemala, 02 de junio de 2023



## ÍNDICE

LISTADO DE CUADROS .....	VII
LISTADO DE FIGURAS .....	IX
RESUMEN.....	XI
ABSTRACT .....	XII
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. OBJETIVOS .....	4
III. JUSTIFICACIÓN .....	6
IV. MARCO DE REFERENCIA .....	8
A. Antecedentes.....	8
B. Marco teórico .....	18
V. METODOLOGÍA.....	30
A. Tipo de investigación.....	30
B. Variables .....	32
C. Muestreo .....	33
D. Instrumento .....	34
E. Metodología .....	35
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	43
A. Resultados de verificación de pruebas.....	43
B. Resultados de análisis de muestras originales de piso hecho a base de estuco .....	52
VI. CONCLUSIONES .....	56
VII. RECOMENDACIONES.....	58
VIII. BIBLIOGRAFÍA .....	59
IX. ANEXOS .....	64

## LISTADO DE CUADROS

Cuadro No. 1 Clasificación de las variables por su naturaleza, nivel de medición, relación, determinación, indicador y escala de medición.....	32
Cuadro No. 2 Porcentaje de recuperación (%R) de metales para prueba No.1. ....	44
Cuadro No. 3 Concentraciones proporcionadas por el equipo para pruebas piloto No.2 .....	45
Cuadro No. 4 Identificación de pruebas piloto No.2. ....	45
Cuadro No. 5 Porcentaje de recuperación (%R) para prueba No.3. ....	46
Cuadro No. 6 Porcentaje de recuperación (%R) y coeficiente de variación (%CV) para prueba No.4, como medida de repetibilidad. ....	48
Cuadro No. 7 Porcentaje de recuperación (%R) y coeficiente de variación (%CV) para prueba No.4, como medida de reproducibilidad. ....	49
Cuadro No. 8 Resumen de resultados de verificación como medida de repetibilidad, para porcentajes de recuperación en método de digestión total, prueba No.4.....	51
Cuadro No. 9 Resumen de resultados de verificación como medida de reproducibilidad, para porcentajes de recuperación en método de digestión total, prueba No.4.....	51
Cuadro No. 10 Concentraciones promedio de metales por cada 0.25g de estuco. ....	53
Cuadro No. 11 Desviaciones estándar de concentraciones de metales por cada 0.25g de estuco. ....	54
Cuadro No. 12 Elaboración de matrices artificiales para prueba No.1.....	77
Cuadro No. 13 Elaboración de controles estadísticos para prueba No.1 (ppm). ....	77
Cuadro No. 14 Datos obtenidos de concentraciones de metales (ppm) para calcular el límite de detección para prueba No.1. ....	78
Cuadro No. 15 Concentración proporcionada por el equipo para prueba No.1 (ppm). ....	78
Cuadro No. 16 Corrección de concentración recuperada de metales para prueba No.1 (ppm). ....	79
Cuadro No. 17 Elaboración de matrices artificiales para pruebas piloto No.2. ....	79
Cuadro No. 18 Elaboración de controles estadísticos para pruebas piloto No.2 (ppm).....	80
Cuadro No. 19 Elaboración de controles estadísticos para prueba No.3 (ppm). ....	80
Cuadro No. 20 Concentración proporcionada por el equipo para prueba No.3 (ppm). ....	81

Cuadro No. 21 Elaboración de matrices artificiales y controles estadísticos para prueba No.4 (ppm). .....	81
Cuadro No. 22 Lectura de blancos de matriz para límite de detección en prueba No.4 en términos de repetibilidad (ppm). .....	82
Cuadro No. 23 Resultados proporcionados por el equipo para prueba No.4 en términos de repetibilidad (ppm). .....	83
Cuadro No. 24 Concentraciones corregidas por blancos de matriz para prueba No.4 en términos de repetibilidad (ppm). .....	83
Cuadro No. 25 Lectura de blancos de matriz para límite de detección en prueba No.4 en términos de reproducibilidad (ppm). .....	84
Cuadro No. 26 Resultados proporcionados por el equipo para prueba No.4 en términos de reproducibilidad (ppm). .....	85
Cuadro No. 27 Concentraciones corregidas por blancos de matriz para prueba No.4 en términos de reproducibilidad (ppm). .....	85
Cuadro No. 28 Resumen de resultados de verificación como medida de repetibilidad, para porcentajes de recuperación en método de digestión total, prueba No.4. ....	86
Cuadro No. 29 Resumen de resultados de verificación como medida de reproducibilidad, para porcentajes de recuperación en método de digestión total, prueba No.4. ....	87

## LISTADO DE FIGURAS

Figura No. 1 Mapa de calor de distribución de sitio arqueológico La Corona .....	20
Figura No. 2 Mapa del Grupo 14S-I "El Caballito" con las excavaciones efectuadas en la Temporada 2019 .....	21
Figura No. 3 Mapa del Grupo Mapa de las unidades efectuadas en la Estructura 14S-10 del Grupo 14S-1: "El Caballito" durante la Temporada 2022.....	22
Figura No. 4 Diagrama óptico de absorción atómica .....	26
Figura No. 5 Representación del rango lineal de trabajo para hierro en la prueba No.1 (ppm). .....	64
Figura No. 6 Representación del rango lineal de trabajo para cobre en la prueba No.1 (ppm). .....	65
Figura No. 7 Representación del rango lineal de trabajo para manganeso en la prueba No.1 (ppm). .....	65
Figura No. 8 Representación del rango lineal de trabajo para zinc en la prueba No.1 (ppm). .....	66
Figura No. 9 Representación del rango lineal de trabajo para plomo en la prueba No.1 (ppm). .....	66
Figura No. 10 Representación del rango lineal de trabajo para hierro en las pruebas piloto No.2 y prueba No.3 (ppm). .....	67
Figura No. 11 Representación del rango lineal de trabajo para cobre en las pruebas piloto No.2 y prueba No.3 (ppm). .....	67
Figura No. 12 Representación del rango lineal de trabajo para manganeso en las pruebas piloto No.2 y prueba No.3 (ppm). .....	68
Figura No. 13 Representación del rango lineal de trabajo para zinc en las pruebas piloto No.2 y prueba No.3 (ppm). .....	68
Figura No. 14 Representación del rango lineal de trabajo para plomo en las pruebas piloto No.2 prueba No.3 (ppm). .....	69
Figura No. 15 Representación del rango lineal de trabajo para hierro en la prueba No.4 como medida de repetibilidad (ppm). .....	69
Figura No. 16 Representación del rango lineal de trabajo para cobre en la prueba No.4 como medida de repetibilidad (ppm). .....	70
Figura No. 17 Representación del rango lineal de trabajo para manganeso en la prueba No.4 como medida de repetibilidad (ppm). .....	70

Figura No. 18 Representación del rango lineal de trabajo para zinc en la prueba No.4 como medida de repetibilidad (ppm) .....	71
Figura No. 19 Representación del rango lineal de trabajo para plomo en la prueba No.4 como medida de repetibilidad (ppm) .....	71
Figura No. 20 Representación del rango lineal de trabajo para hierro en la prueba No.4 como medida de reproducibilidad (ppm).....	72
Figura No. 21 Representación del rango lineal de trabajo para cobre en la prueba No.4 como medida de reproducibilidad (ppm).....	72
Figura No. 22 Representación del rango lineal de trabajo para manganeso en la prueba No.4 como medida de reproducibilidad (ppm).....	73
Figura No. 23 Representación del rango lineal de trabajo para zinc en la prueba No.4 como medida de reproducibilidad (ppm).....	73
Figura No. 24 Representación del rango lineal de trabajo para plomo en la prueba No.4 como medida de reproducibilidad (ppm).....	74
Figura No. 25 Representación del rango lineal de trabajo para hierro en la lectura de muestras originales (ppm).....	74
Figura No. 26 Representación del rango lineal de trabajo para cobre en la lectura de muestras originales (ppm).....	75
Figura No. 27 Representación del rango lineal de trabajo para manganeso en la lectura de muestras originales (ppm).....	75
Figura No. 28 Representación del rango lineal de trabajo para zinc en la lectura de muestras originales (ppm). .....	76
Figura No. 29 Representación del rango lineal de trabajo para plomo en la lectura de muestras originales (ppm).....	76

## RESUMEN

La determinación de los metales en muestras de piso, en un contexto arqueológico es una herramienta muy útil para los arqueólogos, para entender cómo se comportó en el pasado alguna civilización en determinada región geográfica, dependiendo de qué tanta es la cantidad de metal que se encuentre de forma total o disponible según la finalidad de estudio. Las metodologías más utilizadas para realizar estos análisis son la digestión ácida y la digestión total de la matriz. El objetivo de esta investigación es determinar la cantidad de hierro (Fe), cobre (Cu), manganeso (Mn), zinc (Zn) y plomo (Pb) disponibles y totales, así como su distribución en muestras de piso hecho a base de estuco del Sitio Arqueológico La Corona, en una estructura con nombre 14S-10 perteneciente a una plaza dentro de un área geográfica denominada “Grupo Caballito”, utilizando la espectroscopía de absorción atómica. Para ello se realizaron diversas pruebas que buscaron verificar un método analítico parcialmente, para determinar cuál fue la prueba confiable y apta para ser verificada, y de esta forma analizar las muestras originales. No fue posible realizar la verificación del método analítico de digestión ácida para determinar la cantidad de metales en forma disponible en las muestras artificiales ya que el método para las distintas pruebas realizadas no cumplió con los parámetros de verificación en esta investigación, y a consecuencia de ello, no fue posible analizar las muestras originales bajo estas condiciones. Mientras que, si fue posible realizar una verificación parcial del método analítico de digestión total, para determinar la cantidad de metales en forma total en las muestras artificiales, gracias a su mejora en cuanto a la recuperación y variabilidad de los resultados presentados en las muestras artificiales, este fue el método seleccionado para determinar de los metales en el contexto arqueológico. La verificación del método analítico es el principal paso para poder completar un registro químico que pueda relacionarse con el arqueológico, bajo condiciones que permitan extraer los minerales en la forma que interese a los investigadores. Por lo que se recomienda realizar previamente una verificación parcial de cualquier método analítico propuesto para asegurarse que los resultados encontrados a la hora de digerir muestras arqueológicas correspondan al objeto de estudio.

## ABSTRACT

The determination of metals in floor samples in an archaeological context is a very useful tool for archaeologists to understand how a civilization behaved in the past in a certain geographical region, depending on how much metal is found in total or available form according to the purpose of study. The most used methodologies to perform these analyses are acid digestion and total matrix digestion. The objective of this research is to determine the amount of available and total iron (Fe), copper (Cu), manganese (Mn), zinc (Zn) and lead (Pb), as well as their distribution in stucco floor samples from La Corona Archaeological Site, in a structure named 14S-10 belonging to a plaza within a geographic area called "Grupo Caballito", using atomic absorption spectroscopy. For this purpose, several tests were carried out to partially verify an analytical method, in order to determine which was the reliable and suitable test to be verified, and thus analyze the original samples. It was not possible to verify the acid digestion analytical method to determine the amount of metals in available form in the artificial samples, since the method for the different tests performed did not meet the verification parameters in this research, and as a result, it was not possible to analyze the original samples under these conditions. However, it was possible to perform a partial verification of the analytical method of total digestion, to determine the amount of metals in total form in the artificial samples, thanks to its improvement in terms of recovery and variability of the results presented in the artificial samples, this was the method selected to determine the metals in the archaeological context. The verification of the analytical method is the main step to be able to complete a chemical record that can be related to the archaeological one, under conditions that allow to extract the minerals in the form that interests the researchers. It is therefore recommended that a partial verification of any proposed analytical method be carried out beforehand to ensure that the results found when digesting archaeological samples correspond to the object of study.

# I. INTRODUCCIÓN

La ciencia de la Arqueometría es una ciencia multidisciplinaria en la cual sus estudios siguen siendo novedosos por la información que la química le aporta a la arqueología, ésta última que siempre se encuentra en constante desarrollo en cuanto a mejoras en sus técnicas. Existen muchas técnicas analíticas para el estudio de materiales arqueológicos que cuentan desde estudios de prospección geofísica y prospección espacial hasta análisis fisicoquímicos en suelos. Gracias a una amplia y fuerte gama de instrumentación química que existe, los análisis fisicoquímicos resultan de gran valor para correlacionar elementos metálicos con actividades humanas del pasado (Artiolo, 2010).

En cuanto a la parte práctica, es importante mencionar que los comienzos de los análisis de materiales de carácter arqueológico/artística data del siglo 18. En el año 1720 la rama de la geología comenzó a realizar aportes al análisis de materiales de dicho carácter, por ejemplo, el análisis de un fragmento de roca de Stonehenge, Reino Unido. Así como el análisis para determinación de origen de mármoles y cerámicas en Santorini, Grecia (LARQUEOC, 2008).

Se debe de tener claro que la información que es posible recuperar en un contexto arqueológico es mínima, el objetivo de realizar técnicas de prospección arqueológica es maximizar la posibilidad de recabar la mayor información posible en espacios tridimensionales. Los reconocimientos de superficie son un aspecto importante para realizar trabajos de prospección, estos reconocimientos se encuentran en  $\text{km}^2$ , algunos arqueólogos describen que las excavaciones están en el orden de centenas de  $\text{m}^2$  en donde es posible excavar, ese espacio entre los  $\text{km}^2$  y las centenas de  $\text{m}^2$  está ocupado por las técnicas de prospección arqueológica que conecta la información proporcionada por algunas aproximaciones al estudio de los sitios arqueológicos (Barba, 2007).

La fotografía aérea es una aproximación que siempre está para realizar estos estudios y que con el tiempo se pudo disponer de imágenes satelitales con mejores resoluciones espaciales y espectrales, ambos recursos útiles para los propósitos necesarios. La prospección arqueológica ocupa recursos como mapas geológicos, edafológicos y topográficos, valiosos para conocer diversas condiciones ambientales de la superficie del sitio arqueológico a estudiar. Condiciones que son indispensables de conocer para que el levantamiento topográfico del terreno sea efectivo, ya sea con teodolitos u otros (Barba, 2007).

A los mayas se les facilitaba la fabricación y uso revestimiento de superficies con estuco, debido a esto este tipo de material ha sido y será la prioridad de elección para los arqueólogos en los trabajos de campo, especialmente cuando se tiene como objetivo determinar rastros de actividades humanas. Es acá donde los arqueólogos cuando realizan prospecciones buscan facilitar análisis fisicoquímico y poder contar con más

información de la manera en que vivía la sociedad dentro de un sitio arqueológico (Mayoral, Victorino; Cerillo, Enrique y Celestino, Sebastian, 2009).

Algunos estudios en Guatemala han mostrado resultados de análisis de minerales en suelos dentro de un contexto arqueológico. Sin embargo, para matrices de suelo hechas a base de estuco, no se ha reportado alguna verificación de un método en donde se utilice una matriz con la composición exacta respecto a la matriz original de referencia, para extraer algunos elementos metálicos mediante algún tipo de digestión de matriz. Se registran muchos estudios importantes en el país, como: un estudio reciente en el que se presentaron resultados de un enfoque multielemental de las actividades auxiliares amparaban la corte real maya del centro de La Corona (750-9000) d.e. (Lamoureux-St-Hilaire, 2018a), un estudio de (Inomata et al., 2001 & Terry et al., 2004), en el cual se exploró las actividades de una ciudad abandonada de Aguateca, en el norte de Guatemala, lograron encontrar evidencia de altos niveles de hierro en los suelos, lo que sugiere que las superficies estaban pintadas de rojo con hematita.

Existen muchas técnicas analíticas para extraer y determinar los metales en los diferentes tipos de suelo en un contexto arqueológico. Un medio eficaz de extraer residuos antropogénicos de un sedimento es una extracción ácida relativamente suave que no esté dominada por el componente mineral del sedimento, pero que sea suficiente para extraer los iones incorporados (Middleton, 2004). Por su parte, en algunos casos se realiza una digestión total, la proporciona la composición elemental total del sedimento, que suele estar dominada por la fracción mineral del sedimento, los cuales, al ser extraídos pueden alterar al componente antropogénico como tal, particularmente en sedimentos con un alto contenido de arcilla, el cual es un componente importante en los revestimientos de pisos en las comunidades mayas.

Durante la Temporada (2022), las excavaciones sobre la estructura 14S-10 fueron realizadas por la estudiante Fátima Muralles del departamento de Arqueología de la Universidad del Valle de Guatemala, con el objetivo de definir su funcionalidad y tomar muestras de piso para efectuar un mapeo geoquímico para definir áreas de actividad dentro de la estructura. En total, se estima que se logró excavar al menos el 50% de la Estructura 14S-10. Como resultado, se lograron identificar al menos tres etapas constructivas del edificio (Muralles, 2022).

Esta investigación busca adaptar el método de digestión total de la matriz bajo ciertas condiciones y lograr recuperar metales en concentraciones añadidas a una matriz artificial estandarizada. Además, busca obtener una tendencia clara en la recuperación de cada metal para evidenciar si los resultados son repetibles en las muestras originales. Los resultados proporcionados por este método presentaron coeficientes de variación bajos para los porcentajes de recuperación de cada metal en las 10 muestras analizadas.

La recomendación principal de esta investigación es realizar previamente una verificación parcial de un método analítico que busque estandarizar una matriz artificial en la cual se logren realizar extracciones de minerales, para luego bajo las mismas condiciones, obtener resultados de las muestras originales.

Por lo que esta investigación plantea que debe de elegirse con precaución un método con las características que al objeto de estudio compete. Utilizando este método, los arqueólogos podrán acudir, a un bajo costo, a este método para analizar muestras de piso hecho a base de estuco, en distintos estudios de investigación.

## II. OBJETIVOS

### A. General

Realizar una determinación de la cantidad de los metales disponibles, totales, así como su distribución en muestras de piso hecho a base de estuco del sitio arqueológico La Corona, en una estructura con nombre 14S-10 perteneciente a una Plaza dentro de un área geográfica denominada “Grupo Caballito”, utilizando la espectroscopía de absorción atómica.

### B. Específicos

1. Estandarizar la composición de una matriz artificial hecha en similitud a la matriz hecha a base de estuco original.

2. Lograr una extracción adecuada de hierro, cobre, manganeso, zinc y plomo estándar añadidos en matrices artificiales, a través de la digestión ácida y digestión total de la matriz.

3. Determinar la concentración de hierro, cobre, manganeso, zinc y plomo estándar disponibles en matrices artificiales, utilizando el método de digestión ácida de la matriz, a través de la espectrometría de absorción atómica.

4. Determinar la concentración de hierro, cobre, manganeso, zinc y plomo estándar totales en matrices artificiales, utilizando el método de digestión total de la matriz, a través de la espectrometría de absorción atómica

5. Determinar el porcentaje de recuperación total y disponible de hierro, cobre, manganeso, zinc y plomo estándar añadidos a matrices artificiales, utilizando el método de digestión ácida de la matriz y el método de digestión total de la matriz.

6. Verificar la precisión en la recuperación total y disponible de hierro, cobre, manganeso, zinc y plomo estándar añadidos a matrices artificiales, utilizando el método digestión ácida y digestión total de la matriz.

7. Verificar la linealidad de la recuperación total y disponible de hierro, cobre, manganeso, zinc y plomo estándar añadidos a matrices artificiales, utilizando el método de una digestión ácida y digestión total de la matriz.

8. Verificar el límite de detección de hierro, cobre, manganeso, zinc y plomo en matrices artificiales, utilizando el método digestión ácida y digestión total de la matriz.

9. Determinar la concentración de metales totales y disponibles en las muestras de la estructura 14S-10 del grupo Caballito, excavadas dentro del sitio Arqueológico La Corona, Petén; por el departamento de Arqueología de la Universidad del Valle de Guatemala.

### III. JUSTIFICACIÓN

Las actividades humanas tienen un impacto en el área en donde ocurren, de forma extensiva e intensiva. Los impactos extensivos refieren a actividades como el movimiento de tierras y cultivos agrícolas, mientras que los impactos intensivos comprenden a muchas actividades que tienen lugar dentro de un área relativamente restringida, dígame patios, áreas de paso, entre otras, creando un sedimento antropogénico profundamente impactado sobre la superficie, pero localizable dentro de lo que la arqueología y la química pueden hacer (Middleton, 2004). Las actividades que generan un impacto intensivo, dependiendo de la ubicación geográfica, van desde preparar y cocinar alimentos, depósito de residuos hasta actividades de carácter ritual, artesano, etcétera.

La arqueología tiene colaboración con la química desde hace siglos, los arqueólogos cuentan con esa herramienta científica para poder interpretar qué tipo de actividades se han desarrollado en determinado sitio. La mayoría de los estudios arqueológicos sobre los palacios del Clásico Maya se centran en los aspectos suntuarios, políticos y rituales de las cortes reales, por lo que este estudio al tener carácter multifacético de distintos elementos le permite al sitio arqueológico La Corona brindar información del pasado con el análisis de metales traza

Las actividades que el ser humano realiza sobre el suelo, a lo largo de los años van modificando la composición química del mismo. Situación que es muy valioso investigar con ayuda de la química para contextualizar cualquier pormenor. Para el contexto de las comunidades mesoamericanas no es la excepción, pues en su mayor parte, los suelos, estaban cubiertos por piso estucado, el cual está compuesto por un alto contenido de carbonato de calcio, aluminio, magnesio y hierro. Componentes que son extraíbles del suelo para conocer sus concentraciones, así como útiles para fijar a otros en el suelo. (Parnell, Jacob; R. Terry y P. Sheets, 2002) (Vieira, 2012).

Los suelos hechos a base de estuco son bastante susceptibles a degradarse y a perder credibilidad en su información de aporte si sufren o se les da un tratamiento inadecuado. En consecuencia, en este estudio es necesario realizar una destrucción oxidativa de la matriz de la muestra, siempre y cuando la técnica de extracción cumpla con el objetivo de destrucción de la matriz que cada método busca para extraer al analito. Por lo que se utilizará una extracción ácida suave y una digestión total de la muestra. (LeCount et al., 2016).

Espectrofotometría de Absorción Atómica es la técnica que se encuentra más al alcance en cuanto a costos y disponibilidad para este proyecto al contar con un espectrofotómetro calibrado y certificado dentro de la Universidad del Valle de Guatemala. Una de las limitantes de esta técnica es precisamente que, por ser una técnica de absorción, sus curvas de calibrado sólo son lineales en un corto rango de

concentración y el método de adición de metales estándar a matrices artificiales debe ser dentro de estos rangos para poder registrar lecturas. Por lo que esta técnica será útil para detectar los metales extraídos de la matriz fortificada.

Este trabajo presenta los resultados de cantidades de hierro, cobre, manganeso, zinc y plomo que podrán darle un enfoque multielemental a las actividades auxiliares que sostenía la población que solía residir con mayor frecuencia en la Plaza 2 de la antigua corte real maya de La Corona, que con apoyo del método de muestreo adecuado, extracción eficiente y la espectroscopía de absorción atómica, se complementa el registro arquitectónico y artefactual, documentando aspectos elusivos de las funciones económicas y auxiliares del Sitio Arqueológico La Corona (Vieira, 2012).

Este estudio cuenta con la finalidad de consolidar un mejor apoyo del Análisis Instrumental en la Universidad del Valle de Guatemala, hacia la arqueología gracias a que brindará los resultados de los metales a analizar de manera precisa, confiable y de un costo gratuito para el departamento de Arqueología, lo que permite a dicho departamento, no recurrir a la necesidad de apoyarse de los servicios de laboratorios en el exterior que representan un alto costo económico.

## IV. MARCO DE REFERENCIA

### A. ANTECEDENTES

#### 1. Arqueometría

La Arqueometría es una disciplina enfocada en la utilización de técnicas de carácter físico y químico para analizar materiales arqueológicos, dichas técnicas hacen posible recolectar nueva información acerca del origen de los materiales arqueológicos y diversas características de estos, dicha información brinda técnicas de manufactura utilizadas en la antigüedad, intercambio de materiales entre áreas, entre otras (Artiolo, 2010). En los últimos 20 años aproximadamente, esta rama de la ciencia se ha convertido en una disciplina tanto fundamental para la obtención de datos en arqueología como un complemento para el estudio de las civilizaciones antiguas, experimentando cada vez más un gran desarrollo y extendiéndose su uso a todo tipo de estudios en cuanto a periodos de la historia.

Es una ciencia bastante versátil ya que participan profesionales de distintas ramas como física, química, matemáticas, geología, historia, arqueología, sociología, entre otras. Y permite fomentar las investigaciones multidisciplinarias, lo cual deja huella de diversas perspectivas acerca de un fenómeno científico a estudiar (Renfrew & Bahn, 2012).

Esta ciencia hace posible obtener conocimiento acerca de las actividades de los antepasados, con énfasis en los aspectos culturales, económicos, sociales y tecnológicos de los pueblos antiguos de hace miles de años, es información bastante valiosa la que la arqueometría brinda al proveer información acerca de la composición de los patrimonios arqueológicos en todo el mundo. Por supuesto para llegar a tener esa información se requiere de conocimientos y técnicas analíticas para la determinación de elementos químicos en los materiales arqueológicos (Renfrew & Bahn, 2012).

La arqueometría es como antes mencionada, bastante versátil en cuanto a ramas de la ciencia en conjunto, pero lo es propiamente porque se tienen varios ámbitos en los cuales esta ciencia puede clasificarse:

- 1.- Análisis físico-químico de materiales arqueológicos:
- 2.- Estudios de datación.
- 3.- Estudios paleoambientales.
- 4.- Prospección geofísica y teledetección espacial.

(Artiolo, 2010).

## 2. Técnicas utilizadas en arqueometría y consideraciones importantes

Muchos métodos y/o técnicas son utilizadas para la aplicación de la arqueometría, los especialistas en esta ciencia deciden el método a utilizar en función de ciertos factores. Como: el tipo de material que se pretende analizar, disposición de los equipos en el área de trabajo, conocimiento personal de las técnicas usadas, versatilidad de las técnicas, corrientes que favorecen el uso de una determinada técnica, entre otros según criterio de cada analista.

Resultaría irónico que los factores por los que los analistas se rigen no se relacionen directamente con los ámbitos en los que la arqueometría se clasifica, como se describió con anterioridad en la sección de la definición de lo que es la arqueometría, los cuales son:

1. Análisis fisicoquímico de materiales arqueológicos
2. Estudios de datación.
3. Estudios paleoambientales.
4. Prospección geofísica y teledetección espacial.

(Guirao, 2015).

En el análisis fisicoquímico de materiales, con énfasis en los materiales cerámicos, es el ámbito con más auge en esta ciencia. En cuanto a las técnicas en sí pertenecientes a este ámbito, la Microscopía Electrónica de Barrido es bastante utilizada gracias a su versatilidad, ya que permite la observación microscópica y el análisis químico cuando el equipo tiene acoplado un EDS (Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X), aquí la relación de los factores mencionados con el campo de aplicación (Guirao, 2015).

El investigador, antes de llevar a cabo cualquier análisis arqueométrico deberá tener en cuenta varios aspectos en relación con la elección de la técnica adecuada, dígase el tipo de material arqueológico, las incógnitas o cuestiones que se pretenden resolver con el estudio arqueométrico, la adecuación de las técnicas al objeto de estudio. Pues no todas las técnicas miden lo mismo, y por tanto no todas son capacitadas para resolver las investigaciones (Guirao, 2015).

Dado que el análisis físico-químico de materiales arqueológicos es el campo de aplicación que más le interesa a los especialistas en arqueometría, se describen los puntos más importantes de las aportaciones a la arqueología, como lo son: creación de grupos de referencia cerámicos, estudios de proveniencia: la determinación del lugar del que proceden las materias primas usadas en la elaboración del objeto arqueológico, aspectos tecnológicos, relacionados con el proceso de elaboración y uso del material, estudios de conservación y restauración de patrimonios y autenticación de materiales arqueológicos relacionados con el arte, entre otras (Guirao, 2015).

En cuanto a las técnicas de análisis químicos, existe una versatilidad bastante alta, que va desde:

- a. Técnicas basadas en la emisión de rayos X sobre la muestra a analizar:
  - 1) Fluorescencia de Rayos X o (XRF).
  - 2) Microscopio Electrónico de barrido con espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS).
  - 3) Microscopio Electrónico de transmisión (TEM-EDS).
  
- b. Técnicas basadas en la incandescencia o espectroscopía, en el que se analiza la interacción entre la radiación electromagnética y el objeto analizado:
  - 1) Espectrometría de Absorción atómica (AAS), analiza la muestra en estado gaseoso. Es una de las técnicas más empleadas dado su aplicación a todo tipo de materiales.
  - 2) Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Opera la muestra líquida que posteriormente se nebuliza.
  - 3) Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), es el espectrómetro de masas que detecta los iones de los elementos químicos.
  - 4) Espectrometría de plasma por inducción láser (LIBS), los átomos son ionizados mediante el calentamiento de la superficie de la muestra, por lo que se utiliza en pastas cerámicas.
  
- c. Técnicas basadas en la medición de la incidencia de haces de iones sobre las muestras:
  - 1) Emisión de Rayos X inducida por partículas (PIXE)
  - 2) Emisión de Rayos Gamma inducida por partículas (PIGE)
  - 3) Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIM)
  
- d. Técnicas basadas en la medición de la radiactividad a partir de una estimulación con neutrones. La más empleada es:
  - 1) Análisis por activación neutrónica (NAA).
  
- e. Técnicas basadas en la espectrometría molecular en la que interactúan moléculas con ondas electromagnéticas o haces de partículas, aplicándose tanto a materiales orgánicos como inorgánicos:
  - 1) Espectroscopía de Raman (RA)
  - 2) Espectroscopía de Infrarrojos (FTIR).

f. Técnicas de análisis mineralógico-cristalográfico:

- 1) Difracción de Rayos X (XRD), es la técnica más empleada en la caracterización mineralógica de materiales arqueológicos cristalinos.
- 2) Microscopía petrográfica, identifica minerales, su forma, tamaño, alteraciones de la muestra, etc.

g. Técnicas de análisis térmico:

- 1) Análisis termogravimetría (TG).
- 2) Análisis térmico diferencial (DTA).
- 3) Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- 4) Análisis dilatométrico (TMA).

(Guirao, 2015).

Otro tema interesante es la manera en que la etnoarqueología ayuda a relacionar los resultados de los análisis de los metales traza con los procesos de incorporación. Los estudios etnoarqueológicos permiten establecer conexiones directas entre el comportamiento y los residuos arqueológicos recuperables de dicho comportamiento. Por lo tanto, estos estudios son indispensables para la interpretación arqueológica de los elementos químicos. Sin embargo, el uso de la etnoarqueología contemporánea como modelo para entender el pasado puede crear dificultades interpretativas porque no permite inferir las diferencias entre la mesoamérica contemporánea y la antigua (Hutson & Terry, 2006).

### 3. Historia de la arqueometría

En cuanto a la identidad de la palabra arqueometría, por varios años se han realizado cambios en cuanto a su definición por dos motivos:

a. Debido a los contenidos que la engloban:

Alrededor del mundo han sucedido innovaciones en cuanto a contenido, por ejemplo, resulta importante conocer que los congresos internacionales de arqueometría han abierto sus puertas a los análisis de los biomateriales desde 1996. Otro ejemplo en donde se pueden observar muchos cambios es en el número de trabajos presentados en los congresos de arqueometría españoles en 8 congresos, presentando más de 60 investigaciones desde el primer congreso en 1995 hasta el octavo en 2009.

b. A los diversos rechazos por haberse considerado insuficientemente específica y vaga.

(Ruiz et al., 2007)

Los primeros libros que hablan acerca de la arqueometría tienen su fundamento en el análisis fisicoquímico de los materiales ya que la revista fundada en 1958 por el *Research Laboratory of Archeology and the History of Art* de la universidad de Oxford, *Archaeometry*, responsable de darle el giro al desarrollo de la definición de la disciplina científica y de decidir predominar el uso del término arqueometría relacionándolo con análisis cuantitativo de materiales (Ruiz et al., 2007).

La Petrografía, ciencia que describe las rocas (RAE, s.f.) mediante el análisis microscópico de las superficies pulidas de las rocas con fundamento en índices de refracción, tuvo sus inicios con estudios importantes como la caracterización de la cerámica de la región de Pecos, México. Gracias a que estos avances y a la simultaneidad con los importantes desarrollos de la física y la química en el siglo 19 con el descubrimiento de rayos X en 1895 y la radiactividad en 1896, se posibilitó la aplicación de dichos descubrimientos al campo de la arqueología (LARQUEOC, 2008).

Existe un punto clave de identificar el desarrollo de la arqueometría entre 1930 y 1970, dicho punto es la aparición cada vez mayor de las técnicas de medición instrumental aplicada por medio de la espectrometría de emisión óptica. Esta técnica, tomando como referencia los inicios de la segunda guerra mundial, fue precursora para el desarrollo de la espectroscopía de absorción atómica en 1955, es de suma importancia en la actualidad, fue implementada por Alan Walsh (década de 1950); también de los primeros análisis de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía por Harry Bowman en 1966. Desarrollos que pocos años más tarde en la década de los 70 comenzó el complemento de los métodos de análisis con la estandarización de materiales informáticos con el objetivo de facilitar la precisión de estos (Vieira, 2012).

Hasta en la década de 1970 se observó un crecimiento significativo en la implementación de los laboratorios con objeto de dedicación a la arqueometría y vinculaciones con museos y sitios arqueológicos: como el Australian Institute of Nuclear Science and Engineering, el Laboratorio de Arqueometría Demokritos en Grecia. Dicho avance bastante es notorio respecto a 40 años atrás, ya que en la década de 1930 solo se realizaban estudios con intereses personales con una excepción particular en la creación del laboratorio del museo de Berlín, Alemania, que lastimosamente desertó pronto luego de la primera guerra mundial. Todos estos avances de implementación nunca tuvieron una visión a pequeña escala, lo cual innovó mucho en el campo, lo que permitió la formación de primeras sociedades de Arqueometría (Vieira, 2012).

En cuanto a las investigaciones en el continente americano, desde su fundación hasta 2010, según la Revista *Archaeometry* se publicaron 454 investigaciones, encabezando el listado el país de Estados Unidos con el 80% de todas las investigaciones, siempre con colaboraciones del viejo mundo, Europa. En el resto de América, Canadá y México son los países que cuentan con más trabajos (Vidal, 2007).

#### 4. Prospección arqueológica

La prospección arqueológica consiste en una exploración y análisis de una determinada porción de territorio con la finalidad de realizar evaluaciones de la actividad humana del pasado y con ello poder darle validez en un contexto histórico al sitio de estudio sin alterar el contexto arqueológico. Esto porque al ser una determinada porción de territorio permite obtener datos de alta resolución acerca de la distribución de elementos arqueológicos.

Se puede entender a este término como un análogo a la medicina a la hora de realizar estudios previos a una intervención quirúrgica. La prospección arqueológica tiene un alcance tan alto al grado de poder aportar al descubrimiento de ciudades enteras. Esto con el diseño y planificación adecuadas de acuerdo con una serie de criterios según el sitio arqueológico a estudiar (Mayoral, Victorino; Cerillo, Enrique y Celestino, Sebastian, 2009).

No menos importante otro recurso que la prospección arqueológica utiliza es la realización de un registro de los materiales arqueológicos que se encuentran distribuidos en la superficie de interés, ya que son indicadores de actividad humana a pesar de no estar dispersados exactamente donde fueron depositados. Es por ello por lo que emplear técnicas de muestreo que hagan posible saber en qué parte hay una cantidad más significativa de los materiales arqueológicos y luego integrarlos en la interpretación del resto de las variables de estudio (Barba, 2007).

Teniendo en cuenta las formas en que se puede recabar información de las superficies, la prospección arqueológica hace uso de técnicas geofísicas como magnética, eléctrica y perforaciones que penetran las superficies que brindan información de lo que hay debajo de ellas. Estos fenómenos físicos permiten ir construyendo hipótesis en una secuencia lógica de aproximación a un sitio arqueológico. Estas técnicas producen algunas anomalías que informan, mediante mapas de calor u otros recursos, acerca de la presencia de alteraciones antrópicas que son causadas por el movimiento de tierra o de otros materiales de construcción debidos a las necesidades. Para luego tomar decisiones consistentes acerca de cómo se tomarán las muestras a analizar en los laboratorios (Barba, 2007).

Una situación importante que destacar es que los análisis químicos que se realizan no son análisis propiamente de suelos, las muestras que se utilizan para los estudios son de pisos o superficies de ocupación que cuentan con un significado antropológico gracias a las modificaciones del trabajo humano para ceder a un propósito (Barba, Luis; A. Ortiz y L. Manzanilla, 2007).

Es posible inferir luego que el suelo en un sentido es el medio para el arte de los arqueólogos. Así como también se puede inferir que un suelo contiene y oculta, pero también constituye el objeto de la búsqueda arqueológica. El suelo no se remueve simplemente, sino también debe estudiarse y entenderse. Entonces, básicamente dicho arte para los arqueólogos consiste en examinar color, consistencia, textura, tipo de rocas y mediciones microscópicas de estas partículas, gracias a la erosión causada por la perturbación humana, acumulación de sal, saturación de agua, y deslizamientos (Parnell, Nelson & Terry, 2002, pp.20-23).

Con el paso de los años, las investigaciones de la química en relación con los suelos de sitios arqueológicos han presentado mejoras en la capacidad de interpretación en contexto con las actividades humanas realizadas en el pasado. Una ciencia tan amplia y antigua como la química permite saber que los antepasados dejan rastros químicos que en consecuencia son reflejo de sus actividades cotidianas (Barba, Luis; A. Ortiz y L. Manzanilla, 2007).

Es evidente la gran evolución que se ha desarrollado en esta ciencia ya que, en el pasado, dichos rastros químicos solamente podían ser comprendidos por medio de análisis de artefactos físicos, es por ello por lo que surgió el análisis químico de los suelos como información complementaria/adicional en la arqueología y sus técnicas de prospección.

Es complicado concluir y llegar a definir y generalizar que un elemento químico estrictamente represente alguna determinada actividad humana realizada en el pasado, claramente depende de las tradiciones de cada población antigua, pero es necesario realizar estudios de prospección en distintos sitios arqueológicos para poder perfeccionar la relación entre las actividades pasadas y los rastros químicos del suelo. (Vieira, 2012).

## 5. Algunas características de suelos hechos a base de estuco

Es importante describir las características de un suelo hecho a base de estuco sobre el que esta investigación tiene objeto y la forma en que se prepara en la industria. En la región maya, los suelos hechos a base de estuco son superficies ideales para extraer residuos químicos, ya que a menudo están compuestos de yeso a base de cal ( $\text{CaCO}_3$ ) el cual no es más que un revestimiento calcáreo que atrapa y conserva una variedad de compuestos químicos durante períodos muy largos (LeCount et al., 2016).

Los suelos hechos a base de estuco, o más bien, los restos de las paredes y sitios donde se encuentran los materiales hechos a base de cal tienen una procedencia de sustratos de caliza magnética, roca que se compone de 3 minerales principales: magnetita, calcita y dolomita, con concentraciones naturalmente elevadas de calcio, magnesio y estroncio. Los revoques de cal se componen de un aglutinante, el cual puede

ser arcilla, cal o yeso, un agregado que puede ser arena o piedra triturada y aditivos, dígase cenizas vegetales o volcánicas, todo esto combinado en proporciones variables según su destino de aplicación. (LeCount et al., 2016).

El estuco es un material hecho a base de cal que se prepara a partir de la descomposición de la piedra caliza por medio de un proceso de descomposición. La cal es producida a partir de la calcinación de la piedra caliza, la cual es básicamente Carbonato de Calcio,  $\text{CaCO}_3$ . Cuando se calienta a unos 800-900 °C el carbonato de calcio es descompuesto en dióxido de carbono y cal viva. Con la adición de agua, un proceso llamado proceso denominado hidratación, da lugar a un producto conocido como hidróxido de calcio de cal apagada, que recibe el nombre de estuco (Barba, Luis y Córdova, 1999).

La exposición al aire permite la evaporación del agua y la adsorción del dióxido de carbono, lo que endurece el material hasta convertirlo en una masa sólida (LeCount et al., 2016). Investigaciones arqueológicas han revelado que el estuco se empleaba en la construcción de edificios, como capa protectora para algunos suelos y techos de patios y plazas, y especialmente para los caminos en toda la región maya (Barba, 2007). El término “estuco” se ha utilizado para emplear en la arqueología una designación de manera genérica los materiales a base de cal, ya sea para la construcción de pisos, aplanados, morteros o para otros como fines constructivos o decorativos.

Aunque las muestras pueden secarse al aire antes de procesarlas, no es estrictamente necesario. La formación ocasional de moho no ha tenido ningún efecto aparente sobre las concentraciones elementales medidas. Los revestimientos de estuco en los sitios mayas permanecieron mucho tiempo en contacto con revestimientos u objetos de cerámica (compuesta principalmente por arcilla). En los sedimentos arcillosos, la humedad residual puede representar hasta el 2% de la masa de la muestra. Por lo que antes de prepararlas para un análisis químico, las muestras de origen arqueológico deben secarse en horno durante al menos 48 h a 105°C. Esto elimina la humedad residual, que puede tener un efecto sustancial en la masa de la muestra.

## 6. Materiales en un contexto arqueológico

Previo a plasmar la información de los materiales arqueológicos a estudiar en este trabajo, es importante mencionar que el elemento que por naturaleza presenta una sensibilidad, persistencia y existencia en muchos lugares, es el fósforo (P), muchos de los rastros químicos en cuanto a los elementos naturales en sí, no poseen las características del fósforo. (Holliday & Gartner, 2007).

Es importante conocer el tipo de material que es capaz de incrustarse en el suelo, se puede hablar de elementos denominados traza los principales indicadores de diferente tipo de actividad humana, responsables

de desempeñar un papel fisiológico fundamental, o bien de carácter tóxico potencial, como: hierro (Fe), Yodo (I), Flúor (F), Cobre (Cu) , Molibdeno (Mo), Manganeso (M) (Hutson & Terry, 2006).

En los últimos 10 años ha aumentado la inclinación hacia los análisis de metales como el cobre (Cu) , Hierro (Fe), el mercurio (Hg), Níquel (Ni), manganeso (Mn) , Plomo (Pb) y Zinc (Zn). La determinación de las concentraciones de metales traza proporciona resultados interpretables en suelos asociados con antiguos asentamientos. Los metales se absorben o precipitan muy fácilmente en las superficies minerales de los suelos que se encuentran comúnmente en los sitios arqueológicos mayas. Muchas especies iónicas de carácter metálico permanecen estables en los suelos alcalinos durante largos periodos mediante adsorción de iones en superficies de arcilla, así como también óxidos insolubles, sulfatos, o carbonatos (Hutson & Terry, 2006) (Parnell, Nelson & Terry, 2002, pp.20-23).

A partir de, estudios arqueológicos y químicos han mostrado que la concentración de hierro (Fe) en los suelos se ha encontrado asociada a áreas de procesamiento de agave o de carnicería de animales, que indican zonas de cocina (Parnell, Nelson & Terry, 2002, pp.20-23). En la antigüedad el óxido de hierro,  $Fe_2O_3$ , y ocre de hierro,  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  se utilizaban en los pigmentos para pinturas. El cinabrio (sulfuro de mercurio, HgS) es un mineral de color rojo brillante utilizado por los mayas como pintura decorativa o tinte para ceremoniales, como entierros o escondites. Otros minerales utilizados como pigmentos eran la pirolusita (dióxido de manganeso,  $MnO_2$ ) para los negros, la malaquita (carbonato de cobre,  $2Cu_2CO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ) para los verdes, y la azurita (carbonato de cobre,  $2Cu_2CO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ) (Parnell, Nelson & Terry, 2002, pp.20-23).

## 7. Estudios de metales en la arqueología mesoamericana

Se mencionaron algunas de las actividades arqueológicas de los metales traza en los suelos, sin embargo, es útil para discusión posterior describir un poco más a detalle las actividades y la información de interés para obtener conclusiones arqueológicas. Un estudio (Inomata et al., 2001 & Terry et al., 2004), exploró las actividades de una ciudad abandonada de Aguateca, en el norte de Guatemala. El equipo realizó una toma de muestras de los espacios interiores del piso en todo el grupo del palacio y se realizó el análisis de los sedimentos. Lograron encontrar evidencia de altos niveles de hierro en los suelos, lo que sugiere que las superficies estaban pintadas de rojo con hematita.

Este estudio también comprende al fósforo, el cual es otro elemento importante para considerar en los análisis químicos en la arqueología. Los bajos niveles de fosfato en determinado sitio sugieren que los alimentos se preparaban en ese lugar y posiblemente se consumían en otro lugar. La sala norte según los análisis contenía cerámica utilitaria, concentraciones de fósforo muy elevadas y niveles bajos de metales, lo que sugiere actividades de almacenamiento o preparación de alimentos. La sala sur contenía piezas de

mosaico de espejos de piritita, bajo fósforo, y altos niveles de metales (en especial Fe, Cu, Mn, Pb, y Zn), lo que sugiere una producción artesanal (Inomata et al., 2001 & Terry et al., 2004).

Otro estudio descrito por Cook et al. (2006), examinó los patrones químicos del suelo alrededor de las residencias y talleres cerca del grupo de palacio en la ciudad de Cancuén, Guatemala. En este estudio se utilizó ácido nítrico con digestión por microondas junto con espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) para caracterizar los metales pesados y elementos de tierras raras. Encontraron enriquecimiento de mercurio en varias superficies ocupacionales, indicando la presencia de cinabrio (HgS) sulfuro de mercurio rojo, y los niveles más altos de mercurio se encontraron asociados a depósitos especiales, tales como entierros humanos. Este estudio sugiere que el mercurio a su vez se ha utilizado en otras actividades, como la producción artesanal.

En un estudio realizado en uno de los patios del sitio arqueológico Piedras Negras, Guatemala se encontró una correlación alta entre cadmio (Cd), cobre (Cu), manganeso (Mn) y bario (Ba). Los valores más altos de estos se encontraron asociados a depósitos donde los materiales orgánicos habrían sido continuamente barridos. Por lo tanto, estos 4 metales están muy asociados a los recursos orgánicos utilizados por su civilización como alimento o como parte de su producción artesanal, en este estudio se describe a la producción artesanal a la vez que se utiliza para relacionar cualquier tipo de residuos químicos, como la pintura de cerámica, decoraciones corporales, o aplicación de pigmentos con finalidad de ritual (Parnell, Nelson & Terry, 2002, pp.20-23).

En este mismo estudio se comprenden otros 4 metales: hierro (Fe), mercurio (Hg), plomo (Pb) y zinc (Zn). Para el hierro, en un patio encontraron que esa zona contenía un importante depósito cultural que incluía artefactos de diagnósticos de posibles actividades de taller depositados como un basurero al estar los residuos juntos, demostrando un posible barrido. En otra región encontraron una concentración menor de hierro, probablemente se haya atribuido a actividades de preparación de alimentos. Así mismo encontraron concentraciones de plomo que si bien este elemento no está asociado a la alimentación, sino a actividades con pigmentos, en esa región gracias a un posible barrido y acumulación de residuos de plomo confirmaron una producción artesanal (Parnell, Nelson & Terry, 2002, pp.20-23).

Una investigación realizada por Coronel et al. (2015), reportó un análisis geoquímico para sodio (Na), potasio (K), hierro (Fe), mercurio (Hg), manganeso (Mn), zinc (Zn) y cobre (Cu), además realizar análisis estadísticos que pudieran dilucidar mejor los patrones de P y oligoelementos dentro de plazas céntricas y de fácil acceso a las ruinas mayas de Cobá, Yucatán México. Las plazas estudiadas favorecieron al intercambio de mercados.

Una cuantificación de metales por espectroscopía de Absorción atómica en piedra caliza de la mina del estado de Hidalgo, México reporta concentraciones de níquel (Ni), cromo (Cr), hierro (Fe), zinc (Zn), cobre (Cu) y plomo (Pb) en diferentes tipos de piedra caliza, para evaluar si estos elementos metálicos en las muestras cumplen con los límites establecidos por (USP, 2017) y de esta manera determinar qué tipo de piedra caliza es apta para ser materia prima para la industria (Sánchez, 2018).

## B. MARCO TEÓRICO

### 1. La incorporación, un proceso importante

Todo estudio de material arqueológico requiere un proceso natural previo al cual se le denomina incorporación, es un proceso en el que residuos de actividad humana toman permanencia en superficies ocupacionales. Dos de los análisis más versátiles de los materiales arqueológicos son el análisis de fosfatos y de metales pesados se realizan con la espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente para detectar residuos de actividades antiguas incorporados a las superficies vivas (Holliday & Gartner, 2007).

La arqueometría trabaja en conjunto con la geoquímica, son ramas muy complementarias ya que la geoquímica permite describir cómo los suelos y sedimentos arqueológicos demuestran que una amplia serie de residuos químicos inorgánicos se conservan como óxidos, sulfuros y carbonatos insolubles en superficies Mayas. Esto resulta posible gracias a que diferentes actividades humanas resultan en la deposición de compuestos químicos específicos en las superficies de actividad. A través de procesos de intercambio catiónico, adsorción y complejización, los componentes químicos de los de los residuos de la actividad se convierten en una parte permanente del registro arqueológico (LeCount et al., 2016).

Previo a mencionar la forma en que los metales se incorporan al suelo y las diversas técnicas que se utilizan para los análisis fisicoquímicos de los mismos es importante mencionar que la interpretación de los residuos químicos en los suelos depende de la consideración de dos procesos, la meteorización y la incorporación. La meteorización o erosión se refiere al cambio del material de origen de los suelos a lo largo del tiempo, es importante considerarlo ya que es muy probable que los suelos de cada estructura hayan sido sometidos a diferentes procesos de meteorización (Hutson & Terry, 2006).

La incorporación se refiere al proceso por el cual los residuos de la actividad humana se albergan en las superficies habitadas. Muchas actividades generan residuos líquidos y/o sólidos que se depositan en las superficies sobre las que se desarrollan las actividades. Algunos de estos residuos pueden incorporarse en el sedimento de la superficie, ya sea por el tamaño extremadamente pequeño de algunos residuos físicos o de sus subproductos. A menos que el sedimento esté muy lixiviado, perturbado o alterado de alguna otra forma,

los residuos incorporados en las superficies se conservan y pueden ser detectados químicamente e identificarse.

Existen muchas técnicas más para realizar este tipo de estudios, pero gracias a su tecnología, el análisis de fosfatos y el análisis de metales pesados mediante (ICP-MS) es un método consistente y robusto para detectar de manera simultánea residuos de actividades antiguas incorporados a las superficies ocupadas. Para fines de la investigación, la comprensión de los procesos por los que los residuos se incorporan a los suelos es crucial para la interpretación de los elementos traza. La espectroscopía de absorción atómica es una alternativa útil y accesible para metales comunes (Hutson & Terry, 2006).

## 2. Conceptos importantes de suelos

Se debe de acompañar una descripción de los análisis químicos en los suelos con objeto de complemento con la arqueología, se debe de definir lo que es un suelo. Existen varias formas de definir de manera coloquial al propio término en sí. La primera hace referencia a una superficie firme por la cual podemos caminar, realizar obras de construcción, lugares de desarrollo de vegetación, etc. La segunda es la forma que la edafología y pedología denominan a un cuerpo natural, formado a través de pedogénesis y compuesto por materia orgánica, e inorgánica (Álvarez, 2021).

La principal finalidad de realizar análisis químicos en los suelos es ofrecer otra forma de interpretar el registro sedimentario de los sitios arqueológicos. Estos análisis son bastante útiles para abrir un espacio de pensamiento con relación a los materiales arqueológicos, ya que dichos registros no son más que el resultado de una compleja asamblea de actores, compuesta por todos los componentes del sitio (Álvarez, 2021).

Los análisis de suelos permiten aportar información contextual del pasado, así como también es útil para el devenir de la investigación arqueológica. En el camino de denominar y entender a las cosas, puede ser utilizado en diferentes programas de investigación, como por ejemplo en la ecología histórica, la arqueología del paisaje y cualquier otra corriente que se encuentre interesada en las relaciones entre el ambiente y los grupos humanos en largos ciclos de tiempo.

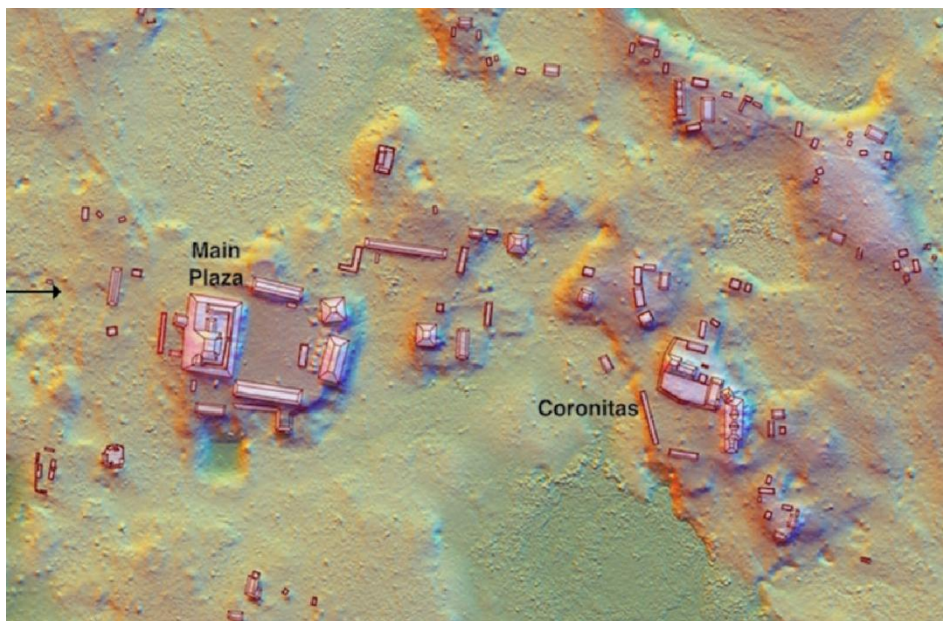
Es prudente realizar una dimensión y entendimiento de que los sedimentos que observamos en las excavaciones arqueológicas no son una masa homogénea y uniforme, sino que se encuentran compuestos por diferentes materiales, que poseen sus propios nombres y disposiciones, diversos orígenes y transformaciones. Así como también es importante destacar que, en la labor de la arqueología, los materiales no son recolectados flotando en el aire, sino que son desenterrados y recuperados en una sucesión sedimentaria, la cual no debe de ser obviada en las descripciones e interpretaciones arqueológicas (Dubois, 2009).

### 3. Área de estudio y excavación realizada por departamento de Arqueología

La Corona fue un centro maya clásico de tamaño modesto ubicado en el borde occidental de las tierras altas kársticas centrales de las tierras bajas mayas del sur, en el noroeste de Petén, Guatemala (Canuto y Barrientos, 2011). Este sitio arqueológico se desarrolló por primera vez durante el Período Clásico Temprano (350-600 d.C.), y alcanzó su apogeo durante el Período Clásico Tardío (600-830 d.C.), fue abandonada por su civilización hacia el año 900 d.C. (Canuto, Barrientos, Bustamante, 2017; Lamoureux-St-Hilaire, 2018a; Parris, 2016).

El palacio de La Corona ocupa el lado oeste de la Plaza Mayor, como se muestra en la Figura No.1. Se construyó en cinco grandes fases, mide  $80 \times 55$  m y de 7 a 11 m de altura. Este palacio real era el corazón político de La Corona. De los cuatro grupos arquitectónicos que rodean el palacio de La Corona (noreste, sureste, suroeste y noroeste), tres estaban compuestos por edificios de mampostería con bóveda de ménsula; el Grupo Noroeste con sus elaborados grupos vecinos indica que albergó actividades clave para el apoyo de la casa real y el funcionamiento del régimen de La Corona. Mientras tanto, sólo el grupo del noroeste incluía una mezcla de edificios de mampostería y semiperforados. La mayoría de los estudios arqueológicos sobre los palacios del Clásico Maya se centran en los aspectos suntuarios, políticos y rituales de las cortes reales. Sin embargo, ninguna de estas actividades ceremoniales o de representación ceremoniales habría sido posible sin espacios auxiliares dedicados a la de las comidas (Lamoureux-St-Hilaire, 2018a).

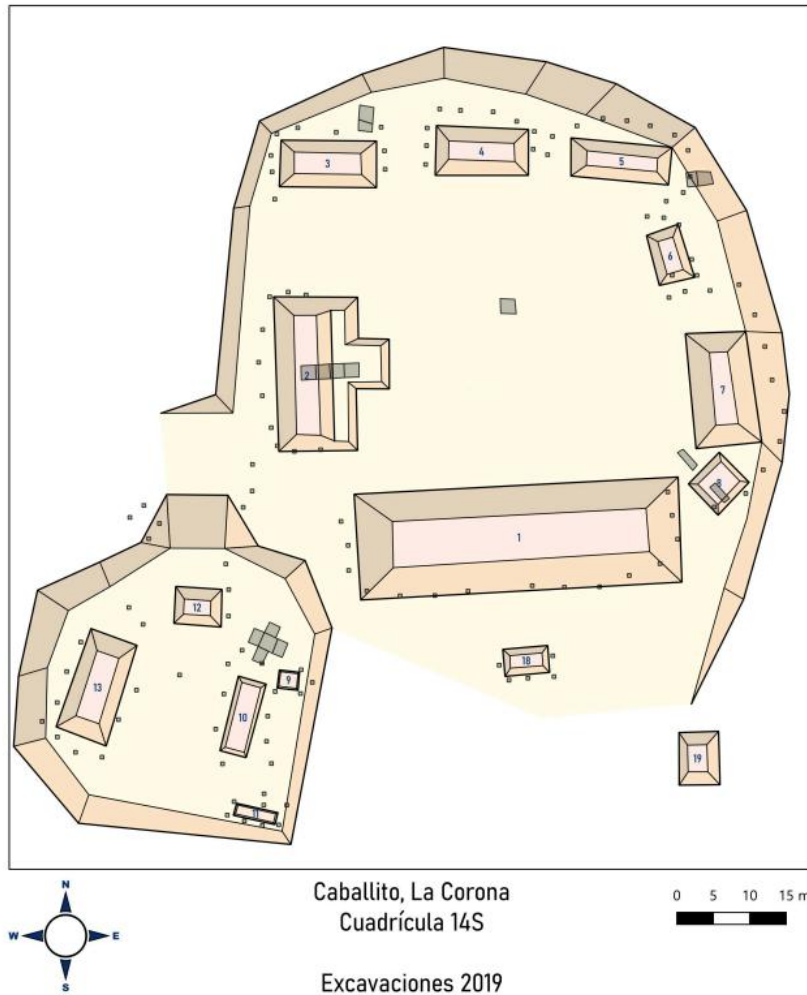
Figura No. 1 Mapa de calor de distribución de sitio arqueológico La Corona



(Lamoureux-St-Hilaire, 2018a).

El Grupo 14S-I, también conocido como “Caballito” se encuentra ubicado al sureste del sitio La Corona, aproximadamente a 600 m al sureste del Grupo Coronitas y a 1.05 km en línea recta desde la Plaza Central (Pontaza y González 2013). En el año 2011 se definió que el grupo estaba conformado por 13 montículos dispuestos en dos plazas (Pontaza 2012) (Figura No.2). Durante esta temporada se realizaron 14 unidades de excavación con el objetivo de definir la temporalidad del grupo y la funcionalidad de la Estructura 14S-1, en la Plaza 1 o A.

Figura No. 2 Mapa del Grupo 14S-I "El Caballito" con las excavaciones efectuadas en la Temporada 2019.



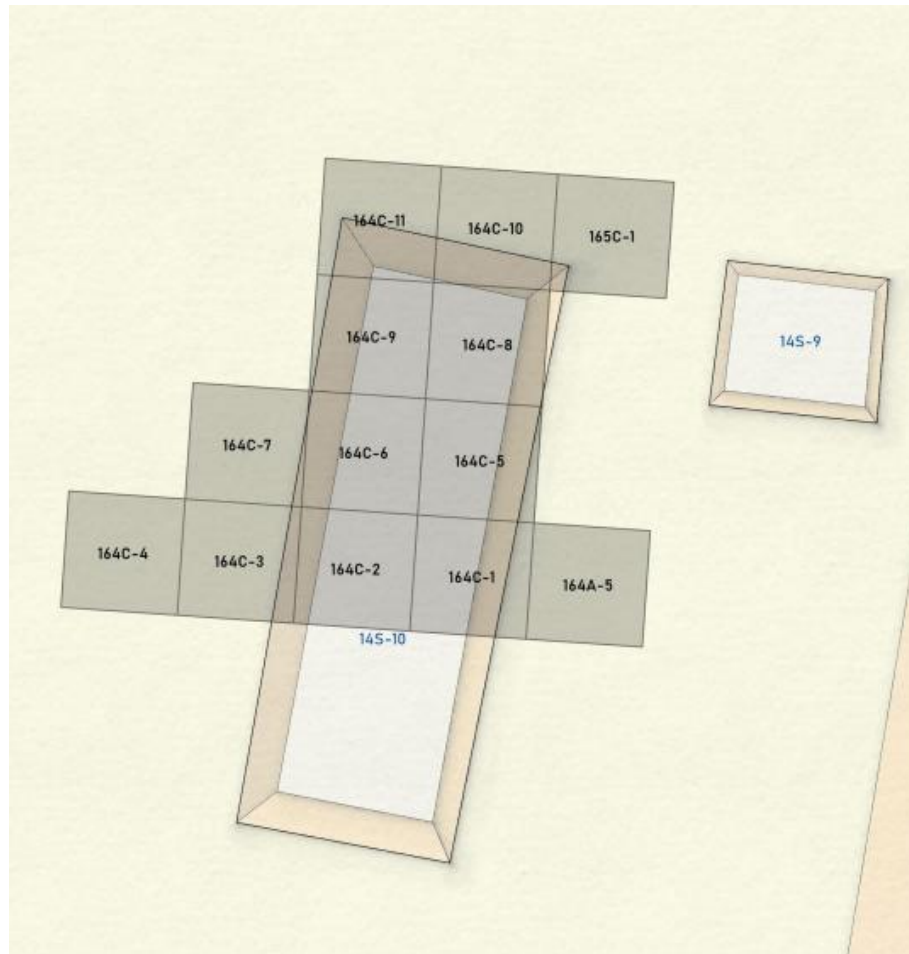
(Muralles, 2022).

Estas excavaciones se realizaron con el objetivo de definir los rasgos arquitectónicos de las últimas etapas ocupacionales de la Estructura 14S-10, tales como pisos y muros, para así poder interpretar su funcionalidad. Esta operación constó de 12 unidades de 2 x 2 m en la mitad norte de la estructura (Muralles, 2022).

La suboperación CR164C (Figura No.3) está conformada por las unidades efectuadas sobre la plataforma de la Estructura 14S-10. En total, se realizaron 11 unidades a lo largo de la mitad norte de la estructura, con el objetivo de exponer la arquitectura de esta y encontrar el nivel de piso para muestrear y efectuar el mapeo geoquímico (Murales, 2022).

Cada una de las unidades excavadas, según su ubicación geográfica, contó con distintos niveles estratigráficos correspondientes a diferente tipo de material en el suelo excavado, así como distintos lotes para poder ubicar las unidades a estudiar en la región de la plaza No.2. De acuerdo con esta prospección arqueológica realizada, fue posible argumentar que las excavaciones en la Estructura 14S-10 en la Plaza 2 del Grupo 14S-1 “Caballito”, reflejan una estructura doméstica asociada a una élite secundaria del Clásico Tardío (Murales, 2022).

Figura No. 3 Mapa del Grupo Mapa de las unidades efectuadas en la Estructura 14S-10 del Grupo 14S-1: “El Caballito” durante la Temporada 2022.



(Murales, 2022).

#### 4. Métodos utilizados para la extracción de metales para análisis disponibles y totales

Los residuos específicos y las condiciones en las que se forman e incorporan los metales a los sedimentos son, sin duda, los factores más importantes de cualquier análisis de residuos de actividad química antropogénica arqueológica. Los suelos, en un contexto arqueológico generalmente se convierten en objeto de interés para la química, y cuando se habla de buscar analizar componentes minerales de estos, es pertinente retirar la humedad del medio que interfiere sustancialmente en la masa de la muestra de suelo, pues los sedimentos arcillosos, la humedad residual puede representar hasta el 2% de la masa de la muestra, es por ello que los arqueólogos comúnmente solicitan que cuando se lleven a cabo estos análisis, las muestras pueden secarse al aire antes de procesarlas (Middleton, 2004).

No se han reportado casos de formación de moho sobre las concentraciones medidas, de igual forma, siempre es recomendable realizar el proceso de secado, preferiblemente en un horno alrededor de 3 horas a 105°C. Algunos de estos elementos pueden ser muy útiles para identificar variaciones en el material parental y diferenciar entre procesos antropogénicos y geoquímicos, y por lo tanto son extremadamente importantes en la interpretación de residuos de actividad química (Parnell, Nelson & Terry, 2002, pp.20-23).

Existen muchas técnicas analíticas para extraer y determinar los metales en los diferentes tipos de suelo en un contexto arqueológico. Un medio común de extraer residuos antropogénicos de un sedimento es una extracción ácida relativamente suave que no esté dominada por el componente mineral del sedimento, pero que sea suficiente para extraer los iones incorporados (Middleton, 2004). Puede suceder que los procedimientos de extracción extremadamente suaves no logren manifestar algunas características significativas de los residuos de actividad química antropogénica.

Un estudio geoquímico de suelos en el sitio Preclásico de Xtobo, en Yucatán, México, realizado por (Anderson, Bair & Terry, 2012) reportó una prospección geoquímica de fósforo y metales traza para determinar si el grupo maya que habitó en el sitio pudo haber practicado funciones comerciales, en conjunto con la determinación de la ubicación de importantes rasgos asociados con distintas actividades como eliminación de alimentos, talleres y utilización de pigmentos dentro de la estructura principal de la plaza central.

El estudio realizado en el sitio Preclásico Xtobo, en Yucatán, México realizó una comparación de los análisis de elementos digeridos con ácido nítrico/perclórico y demuestran que ambos métodos aportan información importante sobre las antiguas zonas de actividad humana (Parnell, Nelson & Terry, 2002, pp.20-23). Sin embargo, el aumento proporcional de elementos antropogénicos en muestras procedentes de zonas de actividad humana conocida es mayor en los procedimientos de extracción que en el procedimiento de digestión ácida mixta (Anderson, Bair & Terry, 2012). El procedimiento de extracción para los metales en

este estudio fue el método DTPA por medio de una determinación de concentración de hierro (Fe), cobre (Cu), manganeso (Mn), zinc (Zn) y plomo (Pb) utilizando un espectrómetro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) lo cual plus para ahorrar tiempo, se reportó que es menos peligroso que los procedimientos de digestión ácida mixta.

La investigación realizada por Coronel et al. (2015), de igual manera realizó un procedimiento de extracción a través del método DTPA para las muestras de suelo utilizando un espectrómetro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), además, se utilizó una solución de DTPA como blanco y se analizó una muestra de suelo de control con cada corrida. Uno de los parámetros a evaluar de este estudio fueron las desviaciones estándar relativas para los elementos extraíbles DTPA del suelo de control analítico. Y se planteó que el análisis repetido de la muestra estándar de suelo muestra la alta reproducibilidad de los resultados obtenidos.

En esta misma investigación se reporta un análisis elemental total de metales en suelos y tierras mediante fluorescencia de rayos X portátil (pXRF), el cual es un método que presenta ventajas e inconvenientes en el análisis geoquímico de actividades antiguas. Es un instrumento sumamente costoso, hablándose entre \$20.000 y \$40.000 dólares, pero el análisis es bastante rápido y sencillo de realizar que la digestión ácida combinada con la determinación espectrométrica de las concentraciones de elementos (Coronel et al., 2015).

Una digestión total de la matriz mide la concentración química total, incluidas las sustancias químicas que se fijan de forma natural en el entramado de las arcillas, mientras que las sustancias químicas antropogénicas probablemente se encontrarán adsorbidas en la superficie de las partículas del suelo. Un análisis de estas características argumenta que la fracción extraíble de los analitos brindaría mejores capacidades interpretativas (Parnell, Nelson & Terry, 2002, pp.20-23).

La digestión total, por su parte, proporciona la composición elemental total del sedimento, que suele estar dominada por la fracción mineral del sedimento. Si bien la composición total de un sedimento tiene una calidad absoluta satisfactoria, al estar menos preocupada sobre la eficiencia de la extracción, los componentes minerales de un sedimento pueden alterar al componente antropogénico como tal, particularmente en sedimentos con un alto contenido de arcilla, el cual es un componente importante en los revestimientos de pisos en las comunidades mayas (Middleton, 2004) (Sánchez, 2018).

Un segundo punto es que las metodologías empleadas en cualquier estudio, en particular el protocolo de extracción/digestión, deben seleccionarse en función poder responder a preguntas específicas de la investigación, así como también tener la capacidad de adaptarse al carácter de los sedimentos investigados.

Un procedimiento de extracción/digestión que no se adapte bien a la pregunta puede producir resultados sin sentido o de baja calidad.

## 5. Espectroscopía de absorción atómica

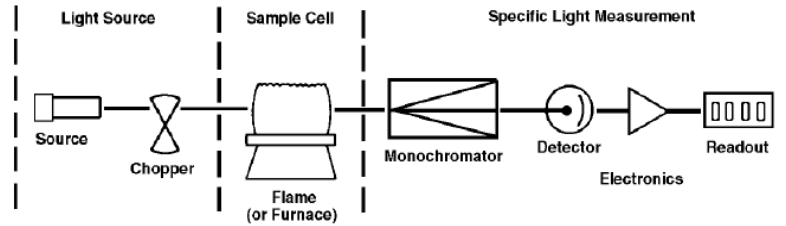
La espectroscopia atómica ha dado lugar a tres técnicas de uso analítico analíticas: la emisión atómica, la absorción y la fluorescencia atómica. Se debe de comprender que los electrones en los átomos constituyen parte importante del funcionamiento de esta técnica analítica. Los electrones ocupan posiciones orbitales de forma ordenada y predecible. La configuración electrónica más estable y de menor energía de un átomo, conocida como estado básico, es la configuración orbital normal para un átomo. Si se aplica una energía de la magnitud adecuada a un átomo, la energía será absorbida por el átomo, y un electrón externo será promovido a una configuración menos estable o estado excitado (Skoog, 2004).

La cantidad de interés en las mediciones de absorción atómica es la cantidad de luz en la longitud de onda de resonancia que se absorbe cuando la luz atraviesa una nube de átomos. A medida que aumenta el número de átomos en la trayectoria de la luz, la cantidad de luz absorbida aumenta de forma predecible. El uso de fuentes de luz especiales y la cuidadosa selección de la longitud de onda permiten la determinación cuantitativa específica de elementos individuales en presencia de otros (Skoog, 2004).

La nube de átomos necesaria para las mediciones de absorción atómica se produce suministrando suficiente energía térmica a la muestra para disociar los compuestos químicos en átomos libres. La aspiración de una solución de la muestra en una llama alineada en el haz de luz es útil para este fin. En las condiciones adecuadas de la llama, la mayoría de los átomos de la llama, permanecerán en su forma de estado básico y serán capaces de absorber la luz en la longitud de onda analítica de una lámpara. La facilidad y rapidez con la que se pueden realizar determinaciones precisas y exactas con esta técnica han hecho de la absorción atómica uno de los métodos más populares para la determinación de metales (Skoog, 2004).

El proceso de absorción atómica se ilustra en la Figura No.2 en el cual la luz en la longitud de onda de resonancia de intensidad inicial,  $I_0$ , se enfoca en la célula de la llama que contiene átomos en estado sólido. La intensidad inicial de la luz se reduce en una cantidad determinada por la concentración de átomos en la célula de llama. A continuación, la luz se dirige al detector donde se mide la intensidad reducida. La cantidad de luz absorbida se determina comparando  $I$  con  $I_0$  (Skoog, 2004).

Figura No. 4 Diagrama óptico de absorción atómica



(Skoog, 2004).

Se utilizan varios términos relacionados para definir la cantidad de absorción de luz que ha que se ha producido. La transmitancia se define como la relación entre la intensidad final y la intensidad inicial. La transmitancia es una indicación de la fracción de luz inicial que atraviesa la célula de la llama para caer en el detector. El porcentaje de transmisión es simplemente la transmitancia expresada en términos porcentuales.

$$%T = \frac{I}{I_0} * 100$$

El porcentaje de absorción es el complemento del porcentaje de transmisión que define el porcentaje de la intensidad luminosa inicial que se absorbe en la llama.

$$%A = 100 - \%T \quad \text{o} \quad A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

La absorbancia es el término más disciplinado para caracterizar la absorción de la luz en la espectrofotometría de absorción, ya que sigue una relación lineal con la concentración. La ley de Beer define esta relación:

$$A = abc$$

En donde:

- B. A es la absorbancia
- C. a es el coeficiente de absorción, una constante que característica de la especie absorbente a una determinada longitud de onda
- D. b es la longitud de la trayectoria de la luz interceptada por la especie absorbente en la célula de absorción
- E. c es la concentración de la especie absorbente.

(Skoog, 2004).

Es importante mencionar a los atomizadores de llama ya que son el corazón de los espectrofotómetros de absorción atómica, son aquellos que se encargan de mezclar la muestra con un agente oxidante y con un combustible para posteriormente, generar una llama en el quemador. Los agentes oxidantes más utilizados son: aire, óxido nitroso y oxígeno, mientras que los combustibles que se emplean son; acetileno, hidrógeno o gas natural. La muestra ingresa por un tubo capilar y luego pasa por una cámara en

donde se genera la nebulización de la muestra. Posteriormente se da el proceso de desolvatación para mezclar nuestro aerosol con el combustible. Finalmente, las gotas más finas llegan a la cabeza del quemador en donde se produce la llama (Skoog, 2004).

Por supuesto no todo resulta tan perfecto, siempre existe presencia de inconvenientes los cuales en química analítica se denominan interferencias. Son aquellas sustancias que generan errores en el proceso de absorción atómica, directamente con la determinación de los analitos. Son errores sistemáticos porque causan:

- La formación de compuestos poco volátiles es gracias a la ionización que afecta el número de electrones en contacto con la llama, esto sucede ya que los aniones y cationes hacen que se formen compuestos volátiles con el analito, disminuyendo la velocidad y efectividad de la atomización. Dicha formación se puede eliminar aumentando la temperatura, utilizando agentes liberadores que reaccionan con la interferencia (como  $Sr^{+2}$  y  $La^{+3}$ ), también utilizando agentes protectores (como el EDTA) que evitan la formación de compuestos estables con el analito a estudiar (Skoog, 2004)

- Las reacciones de disociación cumplen con ser interferencia química, pues afectan directamente a la intensidad de las bandas. Las muestras disueltas comúnmente en agua son una desventaja importante en absorción atómica de llama, muchas muestras insolubles en agua requieren tratamiento arduo para ser utilizadas y evitar la interferencia. Esto es gracias a que el analito se pierde por volatilización del aerosol en el humo, así como el contenido de impurezas de los reactivos, para esto debe realizarse un análisis de trazas. Y por supuesto, toda interferencia puede minimizarse teniendo en cuenta siempre que se debe de trabajar en condiciones de trabajo óptimas (IUPAC, 2002).

Las concentraciones elementales suelen registrarse en partes por millón (ppm). Sin embargo, muchos protocolos tradicionales de análisis de sedimentos requieren que las concentraciones elementales se conviertan a mg / g o mg / kg de sedimento. Dado que el objetivo de estos estudios no es diseñar un régimen de enmiendas del suelo, los datos se presentan tal como los registra el instrumento, en ppm de concentraciones elementales (NMX 051, 2001).

## 6. Verificación del método químico analítico

Este apartado tiene como objetivo proveer criterios numéricos que se basan en la estadística para determinar si un método instrumental es real y reproducible para resolver el problema analítico. Existen una lista de los criterios de desempeño cuantitativos de varios instrumentos que se utilizan para este proceso de determinación de metales totales y disponibles. Los cuales son: Controles Estadísticos, Porcentaje de

Recuperación, precisión en términos de repetibilidad y reproducibilidad, linealidad y rango, y límite de detección (Skoog et al., 2015) (Eurachem, 2014).

- A. Controles estadísticos. Son una medida que refiere al establecimiento de una matriz de referencia para poder modificarla, analizarla y determinar, a la hora de incorporar analitos a esta, causas probables de la modificación de esta, así como la eficiencia y recuperación de la sustancia de interés (NMX 051, 2001).
- B. Porcentaje de recuperación. Es la capacidad con la que cuenta un procedimiento analítico para realizar determinaciones cuantitativas de un analito que ha sido adicionado a una muestra o control estadístico, este se expresa como (%R). La NMX-AA-051-SCFI-2001 sugiere que para una verificación parcial de un método analítico Una recuperación del metal añadido si se encuentra dentro 85 % y 115 % respecto a la concentración original, indica que los efectos de matriz no son significativos (NMX 051, 2001).

$$(1) \quad \%R = \frac{\text{Concentración de metal recuperada}}{\text{Concentración de metal añadida}} * 100$$

- C. Precisión. en los datos de análisis es el grado de concordancia entre los datos que se obtienen de la misma manera, este criterio proporciona una medida del error aleatorio o indeterminado de un análisis, algunos de los parámetros dentro de la precisión son la desviación estándar absoluta, relativa, el error estándar de la media, el coeficiente de variación y la varianza. Las dos medidas de precisión más comunes son la "repetibilidad" y la "reproducibilidad" las cuales representan las dos medidas extremas de precisión que pueden obtenerse. (Skoog; Holler y Crouch, 2008) (Eurachem, 2014).

C.1 Repetibilidad. Parámetro que dará una idea del tipo de variabilidad que cabe esperar cuando un método lo realiza un único analista en un solo equipo durante un breve periodo de tiempo, es decir el tipo de variabilidad que cabe esperar entre los resultados cuando una muestra se analizó por duplicado o triplicado (Eurachem, 2014).

C.2 Reproducibilidad. Se habla de reproducibilidad cuando una muestra va a ser analizada por varios laboratorios con fines comparativos. Es posible que alguna medida intermedia sea la más útil en determinados casos; por ejemplo, la precisión en términos de reproducibilidad medida entre distintos analistas, a lo largo de períodos prolongados, dentro de un mismo laboratorio, entre otros (Eurachem, 2014).

- D. Linealidad y rango. En la química, a la hora de trabajar con equipos sofisticados, la linealidad hace referencia a una relación directamente proporcional entre los datos proporcionados por un equipo y los datos de interés de medición como concentraciones dentro de un rango determinado de trabajo. Es un criterio medible ya que se apoya de los coeficientes de correlación (R) que brinda eficacia de linealidad si su valor es mayor a 0.998; y de los intercepto de las rectas, que son valores que deben de ser menores que los datos proporcionados por la muestra sin analito (Christian, 2009).
- E. Límite de detección (LOD): Es la concentración o masa mínima del analito que puede ser detectada con un nivel de confianza conocido, es la concentración más baja del analito o del valor de la propiedad que puede ser detectado con seguridad por el método. Depende de la relación entre la magnitud de la suma de la media de la señal del blanco medida para cada analito ( $\underline{X}_{bl}$ ) y la desviación estándar ( $S_{bl}$ ) por un múltiplo del estadístico (k) de la variación del blanco por errores aleatorios, que para un 95% de confianza k será =3 (Skoog; Holler y Crouch, 2008) (Eurachem, 2014).

$$(2) LOD = \underline{X}_{bl} + kS_{bl}$$

## V. METODOLOGÍA

### A. TIPO DE INVESTIGACIÓN

1. Enfoque: Cuantitativo
2. Tipo: Correlacional
3. Diseño: Experimental
4. Contexto.

La excavación y el estudio de prospección arqueológica fueron realizadas entre los meses de julio y agosto del año 2022 por parte del departamento de Arqueología de la Universidad del Valle de Guatemala. Los análisis químicos fueron realizados por el autor de este trabajo, dentro del laboratorio de instrumentación química avanzada de la Universidad del Valle de Guatemala. Esta investigación tuvo como objetivo validar la extracción de metales añadidos a matrices artificiales hechas en similitud a matrices hechas a base de estuco, utilizando el método de digestión ácida y digestión total de la matriz, para poder tener fiabilidad en extraer y conocer la concentración y distribución de los metales en las muestras propias del sitio Arqueológico La Corona, Petén.

La investigación cuenta con el objetivo de verificar parcialmente metodologías analíticas y definir cuál es la metodología más adecuada para realizar una extracción eficiente de hierro, cobre, manganeso, zinc y plomo de muestras de piso hechas a base de estuco, en un contexto arqueológico. También pretende demostrar que es posible realizar análisis de metales en muestras arqueológicas dentro del país, en la Universidad del Valle de Guatemala, con un bajo costo y rapidez.

Las metodologías de extracción utilizadas en este estudio constan de la adición de dichos metales a matrices artificiales de piso hecho a base de estuco, que bajo condiciones controladas se busca cumplir con los parámetros de verificación en esta investigación.

Cabe resaltar que se busca demostrar que el método de digestión ácida sea capaz de proporcionar concentraciones de hierro, cobre, manganeso, zinc y plomo en forma disponible, ya que metales para este caso se encuentran en forma disponible debido a que no forman parte de la materia prima que es el piso, por lo que se encuentran en la porción soluble de la muestra, por lo que el método descrito en (LeCount et al., 2016) será útil para ese fin.

Mientras que para el método de digestión total se busca que este sea capaz de proporcionar concentraciones de hierro, cobre, manganeso, zinc y plomo en forma total, es decir se busca encontrar concentraciones de estos metales que también son parte del sedimento y podrían, como se mencionó anteriormente, alterar al componente antropogénico como tal, particularmente en sedimentos con un alto contenido de arcilla, sin embargo, resulta útil cuando se necesita demostrar el contenido de metales de una forma más profunda, por lo que el método para digestión total fue adaptado a esta investigación, tomando las bases descritas en (NMX 051, 2001).

## B. VARIABLES

Cuadro No. 1 Clasificación de las variables por su naturaleza, nivel de medición, relación, determinación.

Variable	Naturaleza	Nivel de medición	Relación	Determinación	Indicador	Escala
Concentración de metales en muestras	Cuantitativa	Intervalo	Independiente	Cantidad de metal por cada gramo de estuco	Método de digestión ácida y total de matriz, por absorción atómica	Ppm a g de metal por g de estuco
Controles	Cuantitativa	Intervalo	Independiente	Concentración conocida de metal en cada matriz artificial	Método de digestión ácida y total de matriz, por absorción atómica	Ppm de metal
Porcentaje de recuperación	Cuantitativa	Intervalo	Dependiente	Recuperación de metal presente en la muestra fortificada	Método de digestión ácida y total de matriz, por absorción atómica	Porcentaje (%)
Límite de detección	Cuantitativa	Intervalo	Dependiente	Concentración mínima de analito en la matriz de una muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada.	$= \underline{X}_{bl} + kS_{bl}$	Ppm de metal
Coefficiente de variación	Cuantitativa	Ordinal	Dependiente	Medida de dispersión de recuperación de metales respecto a la media.	$\frac{s}{x} * 100$	Porcentaje (%)

Indicador y escala de medición.

En donde ( $\underline{X}_{bl}$ ) es la señal del blanco medida para cada analito y la desviación estándar ( $S_{bl}$ ) por un múltiplo del estadístico (k) de la variación del blanco por errores aleatorios, que para un 95% de confianza k será =3 (Skoog, 2004).

- Cabe resaltar que cada variable será medida para la verificación parcial del método analítico para la determinación de metales disponibles y totales.

## C. MUESTREO

1. Población o universo definido. Matrices artificiales con composición similar a la matriz hecha a base de estuco en regiones mayas y muestras de piso hechas a base de estuco, provenientes del sitio arqueológico La Corona.

2. Criterio de inclusión y exclusión de sujetos de estudio. La matriz artificial tuvo una composición completamente de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). A la cual se le añadieron concentraciones de estándares metálicos, bajo el criterio de la construcción de curvas de calibración. La concentración de hierro (Fe) se trabajó dentro del rango de 1.2 ppm a 6 ppm, la concentración de cobre (Cu) se trabajó dentro del rango de 1 ppm a 5 ppm, la concentración de manganeso (Mn) se trabajó dentro del rango de 0.4 ppm a 2 ppm, la concentración de zinc (Zn) se trabajó dentro del rango de 0.2 ppm a 1 ppm y la concentración de plomo (Pb) se trabajó dentro del rango de 4 ppm a 20 ppm.

3. Tipo de muestreo. No se trabajó con ningún tipo de muestreo estadístico en específico. Se prepararon 4 diferentes de pruebas para lograr estandarizar una matriz artificial de estuco capaz de extraer los metales añadidos a la misma:

3.1 Prueba No.1. Utilizando el método de digestión ácida de la matriz, se prepararon 10 matrices artificiales de estuco, elaboradas con carbonato de calcio industrial horneado a 110 grados por 20 minutos, fortificadas con los 5 metales descritos, al mismo nivel de concentración para cada metal dentro del rango establecido en la sección de arriba para cada uno de ellos.

3.2 Prueba No.2. Utilizando el método de digestión ácida de la matriz, se prepararon 5 pruebas piloto en 3 niveles de concentración cada una, inferior, central y superior, dentro del rango establecido por las curvas de calibración para cada metal, dichas pruebas constan de:

- NOTA: Pruebas de la 3.2.1 a la 3.2.4 fueron preparadas con una base de aproximadamente 15 gramos de carbonato de calcio.

3.2.1 Una matriz compuesta por carbonato de calcio grado reactivo horneado a 110 grados por 20 minutos.

3.2.2 Una matriz compuesta de carbonato de calcio grado reactivo secado al ambiente por 12 horas.

3.2.3 Una matriz compuesta por carbonato de calcio grado industrial secado al ambiente por 12 horas

3.2.4 Una matriz compuesta por carbonato de calcio grado industrial horneado a 110 grados por 20 minutos.

3.2.5 Una solución líquida de concentración conocida, añadiendo en primer lugar estándares metálicos, luego carbonato de calcio grado reactivo y medio de disolución.

3.3 Prueba No.3. Utilizando el método de digestión ácida de la matriz, se prepararon 10 soluciones líquidas de concentración conocida conocida, añadiendo en primer lugar carbonato de calcio grado reactivo y luego, estándares metálicos y medio de disolución, en 3 niveles independientes de concentración para cada metal dentro del rango establecido por las curvas de calibración para cada uno de ellos.

3.4 Prueba No.4. Utilizando el método de digestión total de la matriz, se prepararon 10 soluciones líquidas de concentración conocida compuesta por, añadiendo en primer lugar estándares metálicos y luego carbonato de calcio grado industrial, en 3 niveles independientes de concentración para cada metal dentro del rango establecido por las curvas de calibración para cada uno de ellos.

4. Tamaño de muestra. Luego de realizar la verificación parcial de una metodología analítica para extraer los metales de una matriz artificial hecha en similitud a una matriz hecha a base de estuco, se realizaron los análisis de 32 muestras originales de piso, provenientes del sitio arqueológico La Corona.

## D. INSTRUMENTO

Para la obtención de los resultados analíticos se utilizaron como métodos de extracción, la digestión ácida y digestión total de la matriz, por espectrofotometría de absorción atómica, método detallado, aplicado, más no validado en (LeCount et al., 2016), adaptado a distintas condiciones en (Canuto, Barrientos, Bustamante, 2017; Lamoureux-St-Hilaire, 2018a; Parris, 2016) y fundamentado, (Middleton, 2004) para la digestión ácida de la matriz, y un método de digestión total de la matriz adaptado a este trabajo, según los requerimientos descritos en (NMX 051, 2001) y aplicados en (Sánchez, 2018).

Los resultados de los métodos analíticos sirvieron para determinar qué prueba o metodología de extracción fue la más confiable para contar con una recuperación deseada de metales y variabilidad baja. Y poder utilizar el método para extraer y determinar las concentraciones de forma total y disponible que este trabajo pretende mostrar, en las muestras de piso hecho a base de estuco, de origen arqueológico.

## E. METODOLOGÍA

### 1. Selección del método cuantitativo para determinar metales disponibles en piso hecho a base de estuco.

El método cuantitativo para la determinación de metales disponibles en suelos se encuentra descrito en un estudio realizado por miembros de los departamentos de Antropología y arqueología de las Universidades de Alabama, Florida y Washington, titulado “Geochemical characterization of inorganic residues on plaster floors from a Maya palace complex at Actuncan, Belize (LeCount, 2016) método aplicado, más no validado en (LeCount et al., 2016), adaptado a distintas condiciones en (Canuto, Barrientos, Bustamante, 2017; Lamoureux-St-Hilaire, 2018a; Parris, 2016) y fundamentado, (Middleton, 2004). Estudios en los que se detalla una determinación de metales disponibles en distintos rangos de concentración. A diferencia de los métodos descritos a continuación, los estudios que utilizaron una digestión ácida de la matriz no consideran una verificación parcial del método.

El análisis de metales traza publicado en el estudio de (Anderson, Bair & Terry, 2012) se llevó a cabo mediante un procedimiento de extracción de quelatos, utilizando una solución 0,5 M de DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético) bufferada a pH 7,3. En este estudio se analizaron muestras de control de calidad con cada corrida. Los valores reportados se basan en la concentración media de elementos extraíbles en el 10% de las muestras de menor concentración.

Investigaciones (Coronel et al., 2015) (Parnell, Nelson & Terry, 2002, pp.20-23) de igual manera realizaron un procedimiento de extracción a través del método DTPA para las muestras de suelo, utilizando solución DTPA 0.005M bufferada a pH 7.3. Además, se utilizó una solución de DTPA como blanco y se analizó una muestra de suelo de control con cada corrida. Se analizaron muestras de control de calidad con cada corrida. Los valores reportados se basan en la concentración media de elementos extraíbles en el 10% de las muestras de menor concentración. Uno de los parámetros a evaluar de este estudio fueron las desviaciones estándar relativas para los elementos extraíbles DTPA del suelo de control analítico. Y se planteó que el análisis repetido de la muestra estándar de suelo muestra la alta reproducibilidad de los resultados obtenidos.

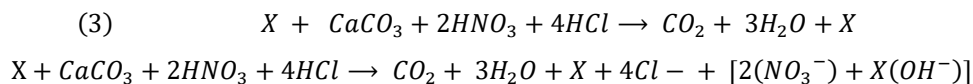
Se seleccionó el método cuantitativo de digestión ácida de la matriz puesto que la matriz artificial a analizar por este método se compone principalmente de carbonato de calcio ya sea grado reactivo o industrial según prueba realizada. El tipo de metales que este método pretende encontrar se manifiestan en forma disponible; y ya que no es un suelo natural, los metales disponibles se encontrarán en forma iónica siempre y cuando la digestión sea suficiente para que el carbonato de calcio digerido genere suficiente agua como

producto de reacción (ver ecuación No.3) y les permita a los metales ser detectados en forma iónica y no retenidos como hidróxidos metálicos.

En su mayoría, en la actualidad, los arqueólogos buscan determinar las cantidades de los metales de forma disponible para solamente representar el componente antropogénico de sus muestras, por lo que este método busca verificarse para determinar las concentraciones de los metales en las muestras originales a analizar, en forma disponible, es por ello por lo que una extracción ácida relativamente suave conservaría las contribuciones antropogénicas década porción de piso.

El método es bastante práctico en cuanto a uso y preparación de reactivos, accesibilidad entre departamentos científicos dentro de la Universidad del valle de Guatemala, pero bastante limitado a delimitar si las concentraciones de los metales obtenidas en la verificación de este son realmente las que permitirán conocer las cantidades en las muestras originales a analizar. Así como también bastante limitado a que se neutralizan el carbonato de calcio presente y no permite analizar los metales en las partículas del suelo.

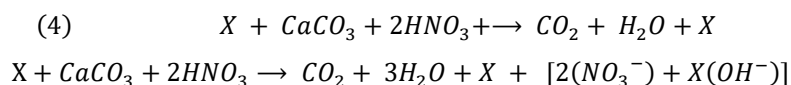
El método de digestión ácida de la matriz consiste en tomar una porción de 1 gramo de carbonato de calcio reactivo o industrial preparado y fortificado a través de alícuotas volumétricas de estándares metálicos según prueba realizada. Luego, se agregan 10 mL de ácido clorhídrico 0.6M y 10 mL de ácido nítrico 0.16M al vaso de precipitados. Luego, se debe de agitar magnéticamente por 30 minutos a una velocidad moderada para evitar salpicaduras de muestra. Cada muestra preparada se filtra a través de papel whatmann No.2 hacia un balón aforado de 25 mL y se lleva a volumen con agua HPLC para ser analizada por el espectrofotómetro (Middleton, 2004).



Este trabajo de investigación sugiere que la reacción que ocurre al momento de realizar una digestión ácida es la que corresponde a la Ecuación No.3.

En donde X refiere a Fe, Cu, Mn o Zn según sea el metal para analizar.

Mientras que también fue seleccionado el método cuantitativo de digestión total de la matriz puesto la matriz artificial a analizar por este método se compone a diferencia de la digestión ácida, únicamente por únicamente carbonato de calcio grado industrial. El tipo de metales que este método pretende encontrar se manifiestan de forma total, es decir, al tampoco ser un suelo natural, se busca que la reacción entre el carbonato de calcio y el ácido nítrico (Ver ecuación No.4) consuma por completo al carbonato dando lugar a la formación total de agua y permitiendo que los iones metálicos puedan ser detectados por el espectrofotómetro.



Este trabajo de investigación sugiere que la reacción que ocurre al momento de realizar una digestión total es la que corresponde a la (Ecuación No.4).

En donde X refiere a Fe, Cu, Mn o Zn según sea el metal para analizar.

La Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos contiene las especificaciones del carbonato de calcio precipitado de uso farmacéutico, el cual, es resultado del proceso químico donde se emplean los diferentes tipos de piedra caliza analizadas para conocer la concentración de cobre, hierro, manganeso, zinc y plomo (USP, 2017).

Este método es igual de simple que la digestión ácida pero no es la principal elección de los arqueólogos a la hora de realizar análisis químicos ya que se corre el riesgo de, por destruir completamente la porción de matriz original, sea afectada la contribución de los metales al suelo antropogénico, sin embargo, es una vía útil para resolver hallazgos cuando sea requerido según objeto de estudio.

El método de digestión total consiste en preparar una solución de ácido nítrico al 10%, luego transferir alícuotas volumétricas de estándares metálicos correspondientes al nivel asignado, pesar aproximadamente 0.25 de muestra de carbonato de calcio grado industrial en cada uno de los beakers y registrar los pesos correspondientes, mezclar manualmente por 30 segundos (Sánchez, 2018). Realizar la digestión añadiendo 2.5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado a cada muestra y calentar dentro de una campana de extracción hasta punto de ebullición, procurando que no se evapore por completo el ácido para contar con medio de disolución para las lecturas. Luego de 5 minutos de calentamiento, agregar 1.125 mL de ácido nítrico concentrado a cada beaker. Repetir el paso anterior 2 veces más para eliminar la materia orgánica. Luego, lavar el vidrio de reloj y los costados del beaker con ácido nítrico concentrado y retirar la muestra del calentamiento. Lavar el vidrio de reloj y los costados del beaker con ácido nítrico concentrado, enjuagar nuevamente el beaker con ácido nítrico concentrado y transferir todo al balón aforado llevando a volumen con ácido nítrico al 10% (v/v) para realizar las lecturas (NMX 051, 2001).

## 2. Estandarización de la matriz artificial hecha en similitud a la matriz hecha a base de estuco.

Previo a iniciar cualquier procedimiento para cada prueba realizada, toda la cristalería fue lavada con una solución de Extran al 3% y agua HPLC. Posterior a esto, se dejó en remojo con ácido clorhídrico 4M por un día antes de su uso, el día de uso se enjuagó con agua HPLC y etanol, para dejarla secar a temperatura ambiente. De esta manera se eliminó la posible contaminación cruzada.

Esta etapa del proceso consistió en estandarizar la composición de la matriz artificial hecha en similitud a una matriz hecha a base de estuco utilizada por los mayas. Con base en estudios arqueológicos anteriores, se concluye que la composición genérica del estuco es alrededor de un 80% de carbonato de calcio y un 20% de arena mezclada con hidróxido de calcio (Barba, Luis y Córdova, 1999). Sin embargo, en este trabajo se decidió homologar la composición a únicamente carbonato de calcio grado industrial o reactivo, adaptado a cada prueba realizada como se describe a continuación, puesto que no se tiene la certeza sobre la composición exacta porcentual de los materiales que componen el suelo arqueológico a analizar, se tomó como referencia al carbonato de calcio grado industrial o grado reactivo según objeto.

## 3. Elaboración de muestras artificiales de matriz hechas en similitud a la matriz hecha a base de estuco.

3.1 Elaboración de matriz artificial para prueba No.1. Se prepararon 10 muestras de matrices artificiales, las cuales contenían una mezcla de aproximadamente 15 g de carbonato de calcio grado industrial y estándares metálicos en forma de solución stock, en un mismo nivel de concentración para cada metal, con volúmenes correspondientes de 0.6 mL para hierro, 0.4 mL para cobre, 0.6 mL para manganeso, 0.46 mL para zinc y 1.6 mL para plomo. Volúmenes correspondientes a 1 mismo nivel de concentración como se muestra en los cuadros No. 12 y No.13 de anexos.

Se homogenizó la mezcla para buscar una consistencia pastosa, se horneó la matriz a 110 a °C por 20 minutos, luego de que se alcanzara la temperatura ambiente, se pulverizó con un mortero y traslado a una bolsa ziploc para ser identificada.

3.2. Estandarización de matriz artificial para pruebas piloto No.2. Se prepararon 5 pruebas piloto, dentro del rango establecido por las curvas de calibración para cada metal, estos fueron añadidos a la matriz de carbonato de calcio grado reactivo o industrial, en forma de solución stock, en 3 niveles de concentración para cada metal (a excepción de la prueba 3.2.5 que solo fue analizada para 1 nivel) nivel inferior, central y superior; con volúmenes correspondientes de 1.3 mL para hierro, 1 mL para cobre, 0.5 mL para manganeso, 0.2 mL para zinc y 4.5 mL para plomo. Volúmenes correspondientes a niveles de concentración como se muestra en los cuadros No.17 y No.18 anexos.

Cabe resaltar que para la prueba 3.2.1 a la prueba 3.2.4 también fueron preparadas con el fin de homogenizar la mezcla para buscar una consistencia pastosa, las cuales se hornearon a 110 a °C por 20 minutos, luego de que se alcanzaran la temperatura ambiente, se pulverizaron con un mortero y trasladaron a una bolsa ziploc para ser identificadas. Mientras que la prueba 3.2.5 fue realizada añadiendo en primer lugar volúmenes de estándares metálicos y luego una porción de carbonato de calcio grado reactivo con el fin de conocer su recuperación, como se muestra en el cuadro No. 18 de anexos.

3.2.1 Se preparó una matriz compuesta por aproximadamente 15 g de carbonato de calcio grado reactivo y estándares metálicos, horneada a 110 grados por 20 minutos.

3.2.2 Se preparó una matriz compuesta por aproximadamente 15 g de carbonato de calcio grado reactivo y estándares metálicos, secada al ambiente por 12 horas.

3.2.3 Se preparó una matriz compuesta por aproximadamente 15 g de carbonato de calcio grado industrial y estándares metálicos secado al ambiente por 12 horas.

3.2.4 Se preparó una matriz compuesta por aproximadamente 15 g de carbonato de calcio grado industrial horneado a 110 grados por 20 minutos.

3.2.5 Se preparó una solución líquida de concentración conocida añadiendo en primer lugar estándares metálicos, luego carbonato de calcio grado reactivo y medio de disolución (HNO<sub>3</sub> 0.16M y HCl 0.6M)

3.3 Estandarización de matriz artificial para prueba No.3. Se prepararon 10 matrices artificiales en las cuales, en primer lugar, se pesó alrededor de 1 g de CaCO<sub>3</sub> para cada una, luego se añadieron los volúmenes correspondientes de estándares metálicos y medio de disolución para tener 3 niveles de concentración para cada uno, dentro del rango establecido por las curvas de calibración, haciendo diluciones simples, como se muestra en el cuadro No. 19 de anexos.

3.4. Estandarización de matriz artificial para prueba No.4. Se prepararon 10 soluciones líquidas de concentración conocida añadiendo en primer lugar estándares metálicos y luego alrededor de 0.25 g de carbonato de calcio grado industrial a cada solución, en 3 niveles de concentración para cada metal, dentro del rango establecido por las curvas de calibración para cada uno de ellos, como se muestra en el cuadro No.21 de anexos.

#### 4. Lectura de estándares y preparación de blancos de matriz y matrices artificiales.

Previo a analizar las muestras de matrices artificiales, para todas las pruebas descritas con anterioridad, se construyeron curvas de calibración en intervalo de 5 concentraciones para cada uno de los metales (Ver cuadros del No.5 al No.29 en la sección de anexos). La concentración de hierro (Fe) se trabajó dentro del rango de 1.2 ppm a 6 ppm, la concentración de cobre (Cu) se trabajó dentro del rango de 1 ppm a 5 ppm, la concentración de manganeso (Mn) se trabajó dentro del rango de 0.4 ppm a 2 ppm, la concentración de zinc (Zn) se trabajó dentro del rango de 0.2 ppm a 1 ppm y la concentración de plomo (Pb) se trabajó dentro del rango de 4 ppm a 20 ppm.

Una vez que las matrices artificiales hayan sido preparadas, para la prueba No.1 se prepararon 10 matrices artificiales sin estándares metálicos, denominadas blancos de matriz, compuestas por aproximadamente 15 g de carbonato de calcio grado industrial homogenizadas con 4 mL de agua destilada para formar una pasta, horneadas a 110 grados por 20 minutos, pulverizadas y trasladadas a bolsas ziploc para ser identificadas; con el fin de corregir las concentraciones detectadas en las matrices artificiales fortificadas, evaluar si la recuperación es aceptable y determinar si el método a verificar es capaz de detectar metales disponibles en la matriz utilizada, las matrices artificiales sufrieron una digestión ácida, fueron filtradas y llevadas a volumen con agua HPLC para ser leídas por absorción atómica.

Para las pruebas piloto de la 3.2.1 a la 3.2.5 no se realizaron preparaciones ni lecturas de blancos de matriz debido a que únicamente fueron pruebas piloto en las que se buscaba determinar una tendencia de concentraciones detectables. Sin embargo, cada matriz fue evaluada a través del método de digestión ácida para dicho fin. Por lo que, si no cuenta con concentraciones considerablemente aceptables dentro de ninguno de los tres niveles para cada prueba, al realizar correcciones de concentración a través de un blanco, al ser valores muy bajos no fuese posible verificar la metodología para extraer posteriormente los metales de las muestras originales de piso.

De igual manera para la prueba No.3 al ser una prueba más rápida en cuanto a su preparación, no se prepararon blancos de matriz para evaluar en un principio la recuperación de cada metal. Ya que, si se obtienen porcentajes de recuperación muy bajos y sin una tendencia clara al contar con tres niveles de concentración para las 10 muestras, al realizar correcciones de concentración a través de un blanco, no fuese posible verificar la metodología para extraer posteriormente los metales de las muestras originales de piso. Sin embargo, el método fue evaluado a través de la digestión ácida de la matriz para dicho fin.

Mientras para la prueba No.4 al ser una prueba también rápida en cuanto a su preparación, se prepararon 10 matrices artificiales sin estándares metálicos, denominadas blancos de matriz, compuestas por

aproximadamente 0.25 g de carbonato de calcio grado industrial sin estándares metálicos, utilizando el método de digestión total, con el fin de corregir las concentraciones detectadas en las matrices artificiales fortificadas, evaluar si la recuperación total es aceptable y determinar si el método a verificar es capaz de detectar metales disponibles en la matriz utilizada (Ver cuadro No.17, 18 y 19 de anexos).

## 5. Verificación del método analítico.

Esta etapa consistió en el procedimiento a seguir para la verificación de los métodos analíticos de digestión ácida y digestión total de la matriz por espectrofotometría de absorción atómica. El equipo utilizado para desarrollar los métodos fue el espectrofotómetro Perkin-Elmer Pinaacle 900F en el Laboratorio de Instrumentación Química Avanzada de la Universidad del Valle de Guatemala. Para el método analítico de digestión ácida de la matriz fueron analizadas las matrices artificiales correspondientes a la prueba No.1, el grupo de pruebas piloto No.2 y la prueba No.3 con el fin de conocer la concentración recuperada de cada metal en forma disponible en las matrices y determinar si es confiable realizar una verificación parcial de las mismas a través de la evaluación del porcentaje de recuperación encontrado y analizar las muestras originales de piso.

Para el método analítico de digestión total de la matriz fueron analizadas las matrices correspondientes a la prueba No.4 con el fin de conocer la concentración recuperada de cada metal en forma total en las matrices y determinar si era confiable realizar una verificación parcial de las mismas a través de la evaluación del porcentaje de recuperación encontrado, la precisión y las concentraciones recuperadas, para poder analizar las muestras originales de piso.

En cualquiera de los casos, siendo efectiva la recuperación, se buscó contar con al menos 10 repeticiones para las lecturas de blanco de matriz por cada metal y evaluar el límite de detección para las concentraciones reportadas siguiendo la ecuación No.2. Con esto se deseó probar el porcentaje de recuperación del método corrigiendo la concentración proporcionada por el equipo menos la concentración proporcionada por el blanco de matriz, sobre la concentración añadida según corresponda a los niveles de concentración en cada prueba.

Además, se planteó un modelo en el que se evaluó la precisión del método seleccionado a través de la variabilidad promedio de las concentraciones y el porcentaje de recuperación de 10 repeticiones de muestras artificiales fortificadas con los 5 metales, en 3 niveles independientes de concentración para cada uno de ellos. Con esto se buscó evaluar la precisión en términos de repetibilidad, la precisión en términos de reproducibilidad se midió utilizando un esquema similar al de repetibilidad, con la diferencia de que este parámetro se evaluó realizando el mismo procedimiento en un día diferente de trabajo. Los factores estadísticos establecidos en esta investigación para medir la precisión fueron el porcentaje de recuperación,

promedio, desviación estándar, coeficiente de variación el cual debe de ser menor al 10% para cada metal para poder tener confiabilidad (Skoog, 2004), entre otros.

## 6. Preparación de muestras de piso del sitio Arqueológico La Corona.

Esta etapa consistió en la descripción de una forma adecuada de almacenar y el proceso que se realizó luego de la entrega de muestras al departamento de química, por parte del departamento de arqueología.

### a. Toma de muestras.

El departamento de arqueología de la Universidad del Valle de Guatemala fue el responsable de la toma de muestras de piso en el sitio arqueológico La Corona en el año 2022. La toma de muestras se dividió en distintas unidades de excavación, como se detalló en la sección No. de marco teórico. Un total de 32 muestras fueron entregadas al responsable de este trabajo para comenzar el proyecto.

### b. Secado de muestras y codificación.

Todas las muestras debidamente identificadas se colocaron en recipientes caseros de aluminio para realizar el proceso de secado y eliminar la humedad, el secado se realizó para todas las muestras a una temperatura de 105 grados Celsius por 3 horas. Todas las muestras fueron pulverizadas con morteros independientes previamente lavados con etanol y agua destilada. Se tomó una porción de cada una de ellas a manera que quedase un testigo original y acorde a la codificación asignada para cada muestra por el departamento de arqueología, se almacenaron en bolsas ziploc debidamente identificadas. (Ver en Cuadro No.7 de discusión).

### c. Análisis de muestras.

Todas las muestras fueron sometidas a una digestión total de la matriz (Ver inciso No. 1 de metodología). Para posteriormente ser filtradas a través de papel whatmann de 150 mm a tubos de ensayo. Se realizó la calibración de los metales a analizar como se muestra en los cuadros No.25 a No.29 de anexos. Luego, se realizaron las lecturas de los 5 metales en el espectrofotómetro de absorción atómica en triplicado para cada muestra y se realizó el cálculo de desviación estándar y promedio para cada una de ellas.

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### A. RESULTADOS DE VERIFICACIÓN DE PRUEBAS.

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante la verificación de los métodos de extracción de metales en una matriz artificial de estuco a base de carbonato de calcio, para determinar la concentración disponible y total de Hierro (Fe), Cobre (Cu), manganeso (Mn), Zinc (Zn) y Plomo (Pb) en dicha matriz, con el objetivo de verificar si fue posible extraer los metales de la matriz descrita y establecer un método para extraer los metales de las muestras de piso hecho a base de estuco, provenientes del sitio Arqueológico La Corona, Petén. Los parámetros evaluados fueron: controles estadísticos, límite de detección, rango Lineal de trabajo, porcentaje de recuperación y precisión, por medio de repetibilidad y reproducibilidad. (Consultar información obtenida para los cálculos en los Cuadros No. de la sección de anexos).

#### 1. Resultados de matrices artificiales para prueba No.1.

De acuerdo con la estandarización de la composición de la matriz artificial de estuco para esta prueba y la digestión ácida de las muestras, descritas en la sección No.1 de Metodología, se presentan los resultados de la extracción de los metales en forma disponible dentro de dicha matriz. Los parámetros evaluados fueron: controles estadísticos, límite de detección, rango lineal de trabajo y porcentaje de recuperación.

Los controles estadísticos fueron preparados de manera que cada metal fuese fortificado a la misma concentración para los 10 ensayos independientes. El límite de detección fue obtenido por medio de una relación de la determinación de la desviación estándar y el promedio de la concentración de los 5 metales en el blanco de matriz estandarizado para esta prueba. El límite de detección para el Hierro fue de 0.787 ppm, para el cobre no fue detectable, para el Manganeso de 0.329 ppm, para el Zinc de 0.114 ppm y para el Plomo no fue detectable, lo que significa que el carbonato de calcio utilizado en esta prueba podría contener plomo en cantidades muy pequeñas no detectables para absorción atómica.

El porcentaje de recuperación se calculó a través de 10 ensayos independientes que pretenden recuperar las concentraciones añadidas según se describió, de manera que las concentraciones conocidas se encontraran dentro del rango lineal de trabajo para metal: Fe (1.2 ppm - 6 ppm,  $R^2 = 0.993935$ ), Cu (1 ppm - 5 ppm,  $R^2 = 0.996333$ ), Mn (1.6 ppm - 2 ppm,  $R^2 = 0.992039$ ), Zn (0.2 ppm - 1 ppm,  $R^2 = 0.990097$ ), Pb (4 ppm - 20 ppm,  $R^2 = 0.998049$ ). A través de una relación entre la concentración corregida de metales y la concentración añadida en un principio; teniendo así un porcentaje de recuperación promedio, como se muestra en el Cuadro No.2, para el hierro no fue detectable, para el cobre, no fue detectable, para el Manganeso de 22.96%, para el zinc de 3.50% y para el plomo, no detectable. Lo que significa que el

carbonato de calcio utilizado para esta prueba no permitió que el Fe, Cu y Pb en las matrices fortificadas ni en los blancos de matriz fueran detectables para el equipo. Por lo que el porcentaje de recuperación no fue posible calcularlo para dichos metales.

Cuadro No. 2 Porcentaje de recuperación (%R) de metales para prueba No.1.

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
1	No detectable	No detectable	33.69	3.89	No detectable
2	No detectable	No detectable	36.93	3.17	No detectable
3	No detectable	No detectable	32.58	3.89	No detectable
4	No detectable	No detectable	23.95	0.30	No detectable
5	No detectable	No detectable	22.48	1.10	No detectable
6	No detectable	No detectable	25.67	1.18	No detectable
7	No detectable	No detectable	23.28	2.37	No detectable
8	No detectable	No detectable	21.81	2.93	No detectable
9	No detectable	No detectable	26.46	4.37	No detectable
10	No detectable	No detectable	22.79	11.78	No detectable
Promedio	No detectable	No detectable	26.96	3.50	No detectable

Se observó que el hierro, cobre y plomo no son elementos detectables para el método en la concentración añadida y digestión correspondiente, por lo que esta investigación sugiere que esos metales seguramente hayan quedado en forma de hidróxidos metálicos (compuestos intermediarios insolubles) dentro de la reacción (Ver ecuación No.4) en la cual el carbonato de calcio no se disuelve por completo, lo que ocasiona que los hidróxidos metálicos compitan en el proceso con nitratos metálicos (compuestos intermediarios insolubles) para dar como lugar a los iones detectables. Se omite la evaluación de la precisión en cualquier término ya que los resultados obtenidos no reflejan porcentajes de recuperación aptos ni una variabilidad constante para que el método pueda ser verificado (Pollard et al., 2007).

## 2. Resultados de matrices artificiales para pruebas piloto No.2

De acuerdo con la estandarización de la composición de la matriz artificial de estuco para estas pruebas y la digestión ácida de las muestras, descritas en la sección No.1 de Metodología, se presentan los resultados de la extracción de los metales en forma disponible para las 5 pruebas piloto. Los parámetros evaluados fueron: controles estadísticos, rango lineal de trabajo y porcentaje de recuperación.

Los controles estadísticos para las pruebas de 3.2.1 a la prueba 3.2.4 fueron preparados de manera que cada matriz artificial sea fortificada en 3 niveles independientes de concentración para los 3 ensayos por cada metal de forma independiente, como se muestra en el Cuadro No.3. Mientras que la prueba 3.2.5 fue determinada a un solo nivel de concentración. El porcentaje de recuperación se calculó a través de 3 ensayos

independientes por prueba que pretenden recuperar las concentraciones añadidas según se describió, de manera que las concentraciones conocidas se encontraran dentro del rango lineal de trabajo para metal: Fe (1.2 ppm - 6 ppm,  $R^2 = 0.995610$ ), Cu (1 ppm - 5 ppm,  $R^2 = 0.996377$ ), Mn (1.6 ppm - 2 ppm,  $R^2 = 0.990004$ ), Zn (0.2 ppm - 1 ppm,  $R^2 = 0.992234$ ), Pb (4 ppm - 20 ppm,  $R^2 = 0.998293$ ).

Cuadro No. 3 Concentraciones proporcionadas por el equipo para pruebas piloto No.2.

<b>Prueba No.3.2.1</b>					
<b>Nivel</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb(ppm)</b>
1	0.238	No detectable	0.064	0.025	No detectable
2	0.365	No detectable	0.152	0.059	No detectable
3	0.368	No detectable	0.236	0.080	No detectable
<b>Prueba No.3.2.2</b>					
1	0.321	No detectable	0.1270	0.0610	No detectable
2	0.414	No detectable	0.1970	0.2180	No detectable
3	0.646	No detectable	0.2160	0.2330	No detectable
<b>Prueba No.3.2.3</b>					
1	0.351	No detectable	0.565	0.055	No detectable
2	0.370	No detectable	0.610	0.068	No detectable
3	0.385	No detectable	0.812	0.119	No detectable
<b>Prueba No.3.2.4</b>					
1	0.337	No detectable	0.547	0.070	No detectable
2	0.356	No detectable	0.654	0.095	No detectable
3	0.382	No detectable	0.853	0.128	No detectable
<b>Prueba No.3.2.5</b>					
1	0.3040	5.4361	4.1850	1.3050	26.2300

Cuadro No. 4 Identificación de pruebas piloto No.2.

<b>Prueba 3.2.1</b>	<b>Prueba 3.2.2</b>	<b>Prueba 3.2.3</b>	<b>Prueba 3.2.4</b>	<b>Prueba 3.2.5</b>
Se preparó una matriz compuesta por aproximadamente 15 g de carbonato de calcio grado reactivo y estándares metálicos, horneada a 110 grados por 20 minutos.	Se preparó una matriz compuesta por aproximadamente 15 g de carbonato de calcio grado reactivo y estándares metálicos, secada al ambiente por 12 horas	Se preparó una matriz compuesta por aproximadamente 15 g de carbonato de calcio grado industrial y estándares metálicos secado al ambiente por 12 horas	Se preparó una matriz compuesta por aproximadamente 15 g de carbonato de calcio grado industrial horneado a 110 grados por 20 minutos.	Se preparó una solución líquida de concentración conocida añadiendo en primer lugar estándares metálicos, luego carbonato de calcio grado reactivo y medio de disolución (HNO <sub>3</sub> 0.16M y HCl 0.6M)

El límite de detección no fue calculado ya que no se prepararon blancos de matriz debido a que las concentraciones recuperadas para cada nivel para el cobre y plomo resultaron no detectables y para el hierro, manganeso y zinc fueron considerablemente bajas y sin ninguna tendencia como se esperaba para determinar en qué nivel si podría haber sido posible una buena recuperación. Por lo que se omite la evaluación de la precisión en cualquier medida ya que los resultados obtenidos no reflejan porcentajes de recuperación aptos ni una variabilidad constante para que el método pueda ser verificado (Pollard et al., 2007).

Al momento, es posible observar que utilizando una matriz de carbonato de calcio ya sea grado industrial o reactivo preparada en condiciones de una determinada temperatura y tiempo de secado, resulta

en que ciertos metales no sean detectables o bien reportan concentraciones recuperadas con valores muy bajos. Por lo que se buscaron alternativas para estandarizar una composición de matriz artificial que sea capaz de demostrar alguna tendencia clara.

### 3. Resultados de matrices artificiales para prueba No.3

De acuerdo con la estandarización de la composición de la matriz artificial de estuco para esta prueba y la digestión ácida de las muestras, descritas en la sección No.1 de Metodología, se presentan los resultados de la extracción de los metales en forma disponible dentro de dicha matriz. Los parámetros evaluados fueron: controles estadísticos, rango lineal de trabajo y porcentaje de recuperación.

El porcentaje de recuperación se calculó a través de 10 ensayos en 3 niveles independientes que pretenden recuperar las concentraciones añadidas de cada metal según se describió en la sección C de metodología, de manera que las concentraciones conocidas se encontraran dentro del rango lineal de trabajo para metal: Fe (1.2 ppm - 6 ppm,  $R^2 = 0.999326$ ), Cu (1 ppm - 5 ppm,  $R^2 = 0.992964$ ), Mn (1.6 ppm - 2 ppm,  $R^2 = 0.991671$ ), Zn (0.2 ppm - 1 ppm,  $R^2 = 0.997424$ ), Pb (4 ppm - 20 ppm,  $R^2 = 0.996376$ ). A través de una relación entre la concentración proporcionada por el equipo y la concentración añadida en cada nivel; teniendo así un porcentaje de recuperación promedio, como se muestra en el Cuadro No.5. Para el hierro de 0.65%, para el cobre, no detectable, para el manganeso de 52.66%, para el zinc de 22.98% y para el plomo, no detectable. Lo que significa que el carbonato de calcio utilizado para esta prueba no permitió que el Cu y Pb en las matrices fortificadas matriz fueran detectables para el equipo. Por lo que el porcentaje de recuperación se observa que presenta valores sin una tendencia clara y con una variabilidad poco confiable.

Cuadro No. 5 Porcentaje de recuperación (%R) para prueba No.3.

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
1	0.50	No detectable	26.58	7.81	No detectable
2	0.50	No detectable	20.63	6.41	No detectable
3	0.67	No detectable	22.04	5.78	No detectable
4	1.64	No detectable	61.31	15.38	No detectable
5	0.44	No detectable	59.79	12.63	No detectable
6	0.89	No detectable	63.69	16.50	No detectable
7	0.61	No detectable	63.36	19.63	No detectable
8	0.43	No detectable	66.72	30.24	No detectable
9	0.33	No detectable	73.66	22.68	No detectable
10	0.50	No detectable	68.85	26.61	No detectable
Promedio	0.65	No detectable	52.66	22.98	No detectable

El límite de detección no fue calculado ya que no se prepararon blancos de matriz debido a que las concentraciones recuperadas para cada nivel para el cobre y plomo resultaron no detectables y para el hierro, manganeso y zinc fueron considerablemente bajas y sin ninguna tendencia como se esperaba para determinar

en qué nivel si podría haber sido posible una buena recuperación. Por lo que se omite la evaluación de la precisión en cualquier medida ya que los resultados obtenidos no reflejan porcentajes de recuperación aptos ni una variabilidad aceptable para que el método pueda ser verificado (Pollard et al., 2007).

Este método planteaba la determinación de la cantidad de metales disponibles en las muestras de matriz artificial de estuco. Por lo que no se requirió de una digestión completa de la matriz, puesto que fueron utilizados ácidos diluidos, HCl 0.60M y HNO<sub>3</sub> 0.16M. Se observa que al utilizar el método de digestión ácida siempre resultó algún metal no detectable o recuperado fuera de lo esperado para cada nivel. Los métodos que utilizan una extracción o digestión ácida presentan algunos problemas que distintos estudios reportan, ya que los ácidos diluidos son neutralizados por el carbonato de calcio y los ácidos fuertes disuelven el carbonato cálcico, liberando los metales que están naturalmente adsorbidos en las partículas del suelo (Anderson, Bair & Terry, 2012).

Aunque para fines investigativos en la arqueología generalmente se busca reportar concentraciones de metales en muestras en forma disponible, a lo largo de este trabajo de investigación no se obtuvieron buenos resultados bajo estas condiciones. Por lo que deben de buscarse alternativas para determinación de metales disponibles con una metodología no ácida por problemas de neutralización. Por lo que, para fines prácticos, se estableció que para este trabajo de investigación se trabajaría con el método de digestión total y demostrar si es capaz de presentar resultados confiables y ser el método con el que se realizaría la extracción de las muestras originales (Parnell, Nelson & Terry, 2002, pp.20-23).

#### 4. Resultados de matrices artificiales para prueba No.4

De acuerdo con la estandarización de la composición de la matriz artificial de estuco para esta prueba y la digestión total de las muestras, descritas en la Metodología, se presentan los resultados de la extracción de los metales en forma total dentro de dicha matriz. Los parámetros evaluados fueron: controles estadísticos, límite de detección, rango lineal de trabajo, precisión en términos de repetibilidad y reproducibilidad, y porcentaje de recuperación.

En arqueometría, los metales son medidos en forma disponible ya que estos no forman parte de la materia prima, únicamente se encuentran en la porción soluble de las muestras. Sin embargo, los resultados para validar los métodos mencionados, en forma disponible, no resultan efectivos y confiables. Entonces se sugirió una determinación total de los metales y por lo tanto para las muestras reales, se reportaron las concentraciones de cada metal en relación con la digestión completa de la muestra.

El porcentaje de recuperación se calculó a través de 10 ensayos en 3 niveles independientes (Nivel inferior, corridas 1,2 y 3; para el nivel central, corridas 4,5, 6 y 7; y para el nivel superior las corridas 8, 9 y 10) que pretenden recuperar las concentraciones añadidas de cada metal según se describió en la sección

No.1 de metodología, de manera que las concentraciones conocidas se encontraran dentro del rango lineal de trabajo para metal, como medida de repetibilidad: Fe (1.2 ppm - 6 ppm,  $R^2 = 0.998709$ ), Cu (1 ppm - 5 ppm,  $R^2 = 0.995097$ ), Mn (1.6 ppm - 2 ppm,  $R^2 = 0.990527$ ), Zn (0.2 ppm - 1 ppm,  $R^2 = 0.997940$ ), Pb (4 ppm - 20 ppm,  $R^2 = 0.995800$ ), y como medida de reproducibilidad Fe (1.2 ppm - 6 ppm,  $R^2 = 0.0.999254$ ), Cu (1 ppm - 5 ppm,  $R^2 = 0.994820$ ), Mn (1.6 ppm - 2 ppm,  $R^2 = 0.0.993396$ ), Zn (0.2 ppm - 1 ppm,  $R^2 = 0.997851$ ), Pb (4 ppm - 20 ppm,  $R^2 = 0.996621$ ).

Cuadro No. 6 Porcentaje de recuperación (%R) y coeficiente de variación (%CV) para prueba No.4, como medida de repetibilidad.

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
1	40.4	87.3	51.1	85.4	54.3
2	24.9	73.9	43.5	83.9	54.7
3	22.3	72.1	41.0	83.3	59.2
4	29.0	89.1	51.5	75.9	78.6
5	30.1	87.3	45.6	71.5	80.0
6	24.4	89.0	52.9	72.8	80.1
7	28.8	88.0	50.9	73.7	77.4
8	34.7	82.0	56.2	65.3	75.4
9	37.1	82.8	56.6	61.8	82.1
10	33.2	80.6	59.3	64.2	77.8
%CV Promedio entre niveles	16.022	4.326	6.961	2.193	3.601

A través de una relación entre la concentración proporcionada por el equipo corregida por los blancos de matriz (Límite de detección, LOD) y la concentración añadida en cada nivel; se obtuvieron coeficientes de variación en términos de repetibilidad del porcentaje de recuperación entre niveles independientes, como se muestra en el Cuadro No.6, para el hierro de 16.022%, para el cobre de 4.326%, para el Manganeso de 6.961 %, para el zinc de 2.193% y para el plomo de 3.369%. De acuerdo con el parámetro de coeficiente de variación establecido en esta investigación ( $CV < 10\%$ ) y el Cuadro No.6, el dato correspondiente al hierro para este parámetro se encuentra fuera del límite establecido. Por lo que se realizó una Prueba Q de Dixon para verificar si los datos de porcentaje de recuperación para este metal, según el Cuadro No.6: 34.69 %, 37.1 % y 40.1 % son valores atípicos que puedan descartarse del grupo de datos (Skoog, 2004).

Cuadro No. 7 Porcentaje de recuperación (%R) y coeficiente de variación (%CV) para prueba No.4, como medida de reproducibilidad.

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe(ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn(ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
1	21.0	86.5	66.3	95.8	74.1
2	29.9	86.8	54.3	85.8	75.0
3	24.5	84.1	50.7	80.4	69.6
4	28.2	89.7	56.1	66.2	76.3
5	31.7	89.0	48.4	63.9	81.0
6	25.6	88.5	53.6	59.5	77.2
7	27.3	85.9	52.6	63.1	75.4
8	31.7	79.4	43.5	59.8	76.9
9	29.6	78.8	43.2	57.3	76.2
10	32.8	74.7	36.7	53.0	72.5
%CV Promedio entre niveles	10.691	2.318	9.885	6.484	3.419

A través de una relación entre la concentración proporcionada por el equipo corregida por los blancos de matriz (Límite de detección, LOD) y la concentración añadida en cada nivel; se obtuvieron coeficientes de variación en términos de reproducibilidad del porcentaje de recuperación entre niveles independientes, como se muestra en el Cuadro No.7, para el hierro de 10.691%, para el cobre de 2.318%, para el manganeso de 9.885%, para el zinc de 6.484% y para el plomo de 3.235%. De acuerdo con el parámetro de coeficiente de variación establecido en esta investigación ( $CV < 10\%$ ) y el Cuadro No.7, los coeficientes de variación de los 5 metales evaluados se encuentran dentro del límite establecido en esta investigación (Skoog, 2004).

a. Prueba Q de Dixon realizada:

%Recuperación de Fe	$X_n - X_{n-1}$	$X_n - X_1$	Estadístico ( $Q_{exp}$ )	Estadístico ( $Q_{esp}$ ) esperado, $\alpha = 0.05$	Criterio de aceptación
34.69	1.51	18.08	0.084	0.466	$Q_{exp} \leq Q_{esp}$ , no se rechaza
37.09	2.40	18.08	0.133	0.466	$Q_{exp} \leq Q_{esp}$ , no se rechaza
40.41	3.32	18.08	0.184	0.466	$Q_{exp} \leq Q_{esp}$ , no se rechaza

b. Ecuación No.5 Prueba Q de Dixon para un conjunto de 10 datos:

$$Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$$

En donde:

- $X_n$  =Dato sospechoso de ser atípico
- $X_{n-1}$  = dato vecino anterior según orden de mayor a menor en los 10 grupos de datos
- $X_1$  = Dato más pequeño del grupo de datos
- $X_n - X_1$  = Rango de datos

(Anderson et al., 2016).

En el Cuadro No.7 se muestran los resultados de la prueba Q de Dixon realizada para los porcentajes de recuperación del hierro como medida de repetibilidad. Se planteó la hipótesis de que cada dato evaluado será atípico del grupo de 10 repeticiones y debe de eliminarse del grupo de datos, siempre y cuando el valor ( $Q_{exp}$ ) calculado para cada uno de los datos evaluados sea mayor al valor Q esperado ( $Q_{esp}$ ).

Al comparar los 3 valores calculados con el estadístico Q esperado para un conjunto de 10 datos:  $Q = 0.466$  con  $\alpha = 0.05$ , se observa que los 3 valores calculados son inferiores al Q esperado. Por lo que se rechazan las hipótesis planteadas y se conservan los 10 datos para la recuperación del hierro como medida de repetibilidad (Anderson et al., 2016).

Cuadro No. 8 Resumen de resultados de verificación como medida de repetibilidad, para porcentajes de recuperación en método de digestión total, prueba No.4.

<b>Nivel 1 (Matrices 1-3)</b>					
<b>Parámetro</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
X	29.214	77.766	45.204	84.194	56.064
SD	9.780	8.275	5.266	1.069	2.724
%CV	33.478	10.641	11.651	1.270	4.858
<b>Nivel 2 (Matrices 4-7)</b>					
X	28.070	88.372	50.222	73.484	79.015
SD	2.509	0.864	3.163	1.847	1.278
%CV	8.940	0.978	6.298	2.513	1.617
<b>Nivel 3 (Matrices 8-10)</b>					
X	34.982	81.779	57.402	63.750	78.456
SD	1.976	1.112	1.684	1.782	3.394
%CV	5.648	1.359	2.934	2.795	4.326
<b>Parámetros generales entre niveles</b>					
X	30.755	82.639	50.943	73.810	71.178
SD	4.755	3.417	3.371	1.566	2.465
%CV	16.022	4.326	6.961	2.193	3.601

Cuadro No. 9 Resumen de resultados de verificación como medida de reproducibilidad, para porcentajes de recuperación en método de digestión total, prueba No.4.

<b>Nivel 1 (Matrices 1-3)</b>					
<b>Parámetro</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
X	25.131	85.803	57.111	87.319	72.906
SD	4.493	1.492	8.141	7.821	2.860
%CV	17.877	1.739	14.255	8.957	3.923
<b>Nivel 2 (Matrices 4-7)</b>					
X	28.219	88.293	52.653	63.172	77.453
SD	2.578	1.688	3.180	2.785	2.458
%CV	9.136	1.912	6.040	4.408	3.174
<b>Nivel 3 (Matrices 8-10)</b>					
X	31.360	77.637	41.159	56.690	75.189
SD	1.587	2.565	3.852	3.451	2.376
%CV	5.061	3.304	9.360	6.087	3.160
<b>Parámetros generales entre niveles</b>					
X	28.236	83.911	50.308	69.060	75.183
SD	2.886	1.915	5.058	4.686	2.565
%CV	10.691	2.318	9.885	6.484	3.419

Los porcentajes de recuperación para ambas medidas de precisión, a pesar de no presentar promedios de porcentajes de recuperación tan altos en los niveles de análisis, el coeficiente de variación

independiente por cada uno de los metales, a excepción del hierro, se encuentran dentro del límite establecido ( $CV < 10\%$ ) (Skoog, 2004).

La precisión para este método sí se logró evaluar para ambas medidas: repetibilidad y reproducibilidad ya que se observa que los porcentajes de recuperación en cada nivel son constantes. Se observa una mejora considerable en la recuperación de los metales respecto a las pruebas realizadas con la digestión ácida, así como una ligera variación entre cada nivel en cada uno de los metales, pero acorde a la tendencia que se busca, los resultados son aptos para que la metodología pueda ser verificada parcialmente.

Los resultados mencionados indican que los controles estadísticos utilizados para esta prueba fueron efectivos para extraer los metales de la matriz utilizada a través del método de digestión total de la matriz. Además, la linealidad del método cumple con los parámetros establecidos en esta investigación ya que el coeficiente de correlación en las curvas de calibración de Fe, Cu, Mn, Zn y Pb para ambas medidas de precisión fue arriba de 0.998 según las figuras de la No.15 a la No.24.

## B. RESULTADOS DE ANÁLISIS DE MUESTRAS ORIGINALES DE PISO HECHO A BASE DE ESTUCO

Se verificó parcialmente y se definió que el método para realizar la extracción de los metales sería el de la digestión total, demostrando así que se reportaron las concentraciones de cada metal en relación con la digestión completa de la muestra.

Utilizando el método de digestión total de la matriz se prepararon las 32 muestras de piso hecho a base de estuco en triplicado para obtener un promedio de la concentración y una desviación estándar de cada metal en cada muestra. En el Cuadro No.10 se muestra el promedio de la concentración de Fe, Cu, Mn, Zn y Pb totales en partes por millón (ppm) por cada 0.25 gramos de estuco analizado.

Las muestras demostraron que el cobre y el plomo no fueron detectados (ND) dentro del rango establecido y la capacidad del equipo, seguramente esté presente el elemento en concentraciones mucho más pequeñas que con equipos como ICP-MS u horno de grafito podría detectarse. Para el hierro fue necesario realizar una dilución de muestra ya que se encontraban fuera del rango lineal de trabajo, se obtuvo una concentración mínima detectable de 2.203 ppm y una concentración máxima de 5.874 ppm. Además, se obtuvieron concentraciones detectables para manganeso en concentración mínima de 0.043 ppm y una máxima de 1.684 ppm, y zinc en una concentración mínima de 0.094 ppm y una máxima de 0.317 ppm. Lo que significa que es posible que el Fe, Mn y Zn sean de origen antropogénico para este sitio.

Los resultados obtenidos para las muestras excavadas por el departamento de arqueología, en comparación con el estudio reciente publicado por (Canuto, Barrientos, Bustamante, 2017; Lamoureux-St-Hilaire, 2018a; Parris, 2016) en el sitio arqueológico La Corona; para el hierro obtuvieron que un rango de concentración de 2.62 ppm a 167.03 ppm, para el cobre, un rango de concentración de 0 ppm a 3.04 ppm, para el manganeso, un rango de concentración de 2.23 ppm a 53.41 ppm, para el zinc, un rango de concentración de 0 ppm a 1.25 ppm y para el plomo, un rango de concentración de 0 ppm a 0.28 ppm.

La diferencia principal entre este estudio y el trabajo de investigación presente es que en este estudio publicado los análisis fueron realizados sobre muestras del palacio real del sitio arqueológico La corona, en donde fácilmente se pudieran encontrar metales en concentraciones considerablemente altas de origen antropogénico. Mientras que en el presente trabajo de investigación los análisis se realizaron sobre una estructura en la periferia del sitio arqueológico, lo que sugiere que se encontrarán cantidades de metales en menor proporción al ser un área en su mayor parte, designada al paso peatonal y estadia.

Cuadro No. 10 Concentraciones promedio de metales por cada 0.25g de estuco.

# Muestra identificada por arqueólogos	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
CR164C-2-2-3	4.844	ND	0.482	0.131	ND
CR164C-2-2-3	4.621	ND	0.607	0.265	ND
CR164C-2-2-3	5.456	ND	0.923	0.317	ND
CR164C-2-2-3	5.754	ND	0.434	0.146	ND
CR164C-2-1-1	5.364	ND	0.511	0.105	ND
CR164C-2-1-1	4.649	ND	0.679	0.12	ND
CR164C-2-2-3	5.294	ND	0.616	0.135	ND
CR164C-2-2-3	5.324	ND	0.727	0.133	ND
CR164C-2-2-3	4.700	ND	0.864	0.155	ND
CR164C-2-1-1	5.874	ND	1.203	0.144	ND
CR164C-2-1-1	3.852	ND	1.684	0.108	ND
CR164C-2-1-1	4.757	ND	0.676	0.089	ND
CR164C-1-2-3	5.426	ND	0.995	0.114	ND
CR164C-1-2-3	3.960	ND	0.65	0.088	ND
CR164C-1-2-3	5.838	ND	1.039	0.107	ND
CR164C-1-2-4	5.217	ND	0.517	0.094	ND
CR164C-1-2-4	5.901	ND	0.842	0.102	ND
CR164C-5-2-2	3.880	ND	0.261	0.122	ND

Continuación de Cuadro No.10 Concentraciones promedio de metales por cada 0.25g de estuco.

Muestra identificada por arqueólogos	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
CR164C- 5-2-2	4.510	ND	0.349	0.13	ND
CR164C-6-1-1	5.286	ND	0.252	0.089	ND
CR164C-6-1-1	3.071	ND	0.257	0.078	ND
CR164C-6-1-1	3.951	ND	0.396	0.101	ND
CR164C-6-1-1	4.986	ND	0.455	0.165	ND
CR164C-6-1-1	5.647	ND	0.308	0.094	ND
CR164C-6-2-2	5.587	ND	0.344	0.11	ND
CR164C-6-2-2	4.875	ND	0.259	0.097	ND
CR164C-6-2-2	3.433	ND	0.148	0.091	ND
CR164C-6-2-2	2.747	ND	0.121	0.092	ND
CR164C-6-2-2	2.203	ND	0.124	0.105	ND
CR164C-6-2-2	5.475	ND	0.056	0.075	ND
CR164C-6-2-2	4.144	ND	0.214	0.111	ND
CR164C-9-2-2	2.718	ND	0.043	0.102	ND

Cuadro No. 11 Desviaciones estándar de concentraciones de metales por cada 0.25g de estuco.

Muestra identificada por arqueólogos	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
CR164C-2-2-3	0.0194	ND	0.0114	0.0537	ND
CR164C-2-2-3	0.0271	ND	0.0018	0.0130	ND
CR164C-2-2-3	0.1062	ND	0.0064	0.0056	ND
CR164C-2-2-3	0.0785	ND	0.0031	0.0156	ND
CR164C-2-1-1	0.0131	ND	0.0036	0.0124	ND
CR164C-2-1-1	0.0322	ND	0.0090	0.0101	ND
CR164C-2-2-3	0.0411	ND	0.0085	0.0168	ND
CR164C-2-2-3	0.0226	ND	0.0063	0.0261	ND
CR164C-2-2-3	0.0169	ND	0.0022	0.0045	ND
CR164C-2-1-1	0.0202	ND	0.0030	0.0213	ND
CR164C-2-1-1	0.0027	ND	0.0144	0.0127	ND
CR164C-2-1-1	0.0244	ND	0.0052	0.0095	ND
CR164C-1-2-3	0.0293	ND	0.0105	0.0165	ND
CR164C-1-2-3	0.0098	ND	0.0019	0.0090	ND
CR164C-1-2-3	0.0075	ND	0.0042	0.0163	ND
CR164C-1-2-4	0.0231	ND	0.0022	0.0195	ND
CR164C-1-2-4	0.0395	ND	0.0040	0.0173	ND

Continuación de cuadro No.11 Desviaciones estándar de concentraciones de metales por cada 0.25g de estuco

<b>Muestra identificada por arqueólogos</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
CR164C-5-2-2	0.0531	ND	0.0053	0.0099	ND
CR164C- 5-2-2	0.0121	ND	0.0050	0.0164	ND
CR164C-6-1-1	0.0362	ND	0.0058	0.0221	ND
CR164C-6-1-1	0.0387	ND	0.0007	0.0171	ND
CR164C-6-1-1	0.0620	ND	0.0025	0.0086	ND
CR164C-6-1-1	0.0144	ND	0.0078	0.0075	ND
CR164C-6-1-1	0.0390	ND	0.0027	0.0042	ND
CR164C-6-2-2	0.0439	ND	0.0048	0.0085	ND
CR164C-6-2-2	0.0291	ND	0.0061	0.0113	ND
CR164C-6-2-2	0.0192	ND	0.0029	0.0061	ND
CR164C-6-2-2	0.0143	ND	0.0014	0.0104	ND
CR164C-6-2-2	0.0148	ND	0.0033	0.0066	ND
CR164C-6-2-2	0.0434	ND	0.0013	0.0199	ND
CR164C-6-2-2	0.0524	ND	0.0002	0.0199	ND
CR164C-9-2-2	0.0073	ND	0.0035	0.0201	ND

## VI. CONCLUSIONES

Para la prueba No.1, el hierro, cobre y plomo no fueron elementos detectables. Se omitió la evaluación de la precisión en cualquier medida ya que los resultados obtenidos no reflejaron porcentajes de recuperación aptos ni una variabilidad aceptable para que el método pueda ser verificado bajo las condiciones de esta prueba.

Para las pruebas piloto No.2, las concentraciones recuperadas para cada nivel de análisis resultaron no detectables para el cobre y plomo; para el hierro, manganeso y zinc fueron considerablemente bajas con una variabilidad poco aceptable. Se omitió la evaluación de la precisión en cualquier medida para cada una de las pruebas piloto ya que los resultados obtenidos no reflejaron porcentajes de recuperación aptos ni una variabilidad aceptable para que el método pueda ser verificado bajo las condiciones de estas pruebas.

Para la prueba No.3, a pesar de haber obtenido un porcentaje de recuperación promedio para el hierro de 0.65%, para el manganeso de 52.66% y para el zinc de 22.98%, para el cobre y plomo no detectable. Se omite la evaluación de la precisión en cualquier medida ya que los resultados obtenidos no reflejan porcentajes de recuperación aptos ni una variabilidad aceptable para que el método pueda ser verificado.

Al utilizar el método de digestión ácida siempre resultó algún metal no detectable o recuperado fuera de lo esperado para cada nivel. Los métodos que utilizan una extracción o digestión ácida presentan algunos problemas que distintos estudios reportan, ya que los ácidos diluidos son neutralizados por el carbonato de calcio y los ácidos fuertes disuelven el carbonato cálcico, liberando los metales que están naturalmente adsorbidos en las partículas del suelo. Por lo que no fue posible analizar las muestras de origen arqueológico mediante una digestión ácida.

Para la prueba No.4. Se observó una mejora considerable en la recuperación de los metales respecto a las pruebas realizadas con la digestión ácida, se observa una ligera variación entre cada nivel en cada uno de los metales, pero los resultados fueron confiables y con una variabilidad aceptable para verificar parcialmente la metodología de digestión total para esta prueba y estandarizar la composición de la matriz artificial de estuco. Se obtuvieron coeficientes de variación del porcentaje de recuperación como medida de repetibilidad entre niveles independientes, para el hierro de 16.022%, para el cobre de 4.326%, para el Manganeso de 6.961 %, para el zinc de 2.193% y para el plomo de 3.369%.

Como medida de reproducibilidad, se obtuvieron un coeficiente de variación del porcentaje de recuperación entre niveles independientes, para el hierro de 10.691%, para el cobre de 2.318%, para el Manganeso de 9.885%, para el zinc de 6.484% y para el plomo de 3.235%.

Utilizando el método de digestión total de la matriz se prepararon las 32 muestras de piso hecho a base de estuco en triplicado para obtener un promedio y desviación estándar de la concentración de cada metal en cada muestra. Se obtuvo una concentración mínima detectable de 2.203 ppm y una concentración máxima de 5.901 ppm. Además, se reportaron concentraciones detectables para manganeso en concentración mínima de 0.043 ppm y una máxima de 1.684 ppm, y zinc en una concentración mínima de 0.094 ppm y una máxima de 0.317 ppm. Lo que significa que es posible que el Fe, Mn y Zn sean de origen antropogénico para este sitio.

Los resultados obtenidos para las muestras excavadas por el departamento de arqueología, en comparación con el estudio reciente publicado por (Canuto, Barrientos, Bustamante, 2017; Lamoureux-St-Hilaire, 2018a; Parris, 2016) en el sitio arqueológico La Corona; reportan rangos de concentraciones de Fe, Cu, Mn, Zn y Pb considerablemente mayores respecto a los reportados en el presente trabajo. Puesto que el estudio publicado fue realizado sobre el palacio real del sitio arqueológico La corona, en donde fácilmente se pudieran encontrar metales en concentraciones considerablemente altas de origen antropogénico. Mientras que en el presente trabajo de investigación los análisis se realizaron sobre una estructura en la periferia del sitio arqueológico, lo que sugiere que se encontrarán cantidades de metales en menor proporción al ser un área en su mayor parte, designada al paso peatonal y estadia.

La importancia de validar un método analítico consta de que un laboratorio de análisis cumpla con los requisitos descritos por determinado órgano rector para garantizar la calidad, confiabilidad y robustez de los resultados presentados. Los estudios realizados (LeCount, 2016), (LeCount et al., 2016), (Canuto, Barrientos, Bustamante, 2017; Lamoureux-St-Hilaire, 2018a; Parris, 2016) y (Middleton, 2004) que utilizan una digestión ácida de la matriz no reportan ningún parámetro de verificación que respalde la metodología. Sin embargo, otras metodologías que utilizan DTPA reportan concentraciones disponibles de metales a través de la evaluación de muestras control, por lo que son metodologías replicables y eficientes. (Anderson, Bair & Terry, 2012) (Parnell, Nelson & Terry, 2002, pp.20-23).

## VII. RECOMENDACIONES

Verificar una metodología analítica para determinar metales disponibles en estuco que no sea ácida debido a la neutralización de los ácidos diluidos. Para asegurar que los resultados obtenidos sean de ideal registro arqueológico.

Realizar una verificación con más parámetros para una metodología de determinación total de metales en estuco

Utilizar el método de determinación total adaptado a esta investigación como alternativa al método de determinación disponible para estuco.

Realizar una verificación completa del método de determinación disponible de DTPA reportado por (Anderson, Bair & Terry, 2012) y (Parnell, Nelson & Terry, 2002, p.20-23) ya que no requiere de una digestión ácida.

Realizar pruebas para determinar el porcentaje de recuperación de metales en estucos artificiales utilizando carbonato de calcio grado industrial, horneado sin la adición de metales hasta luego de ello. De esta manera se podría determinar si la temperatura es un factor determinante en la recuperación de metales en matrices hechas en similitud a una matriz a base de estuco.

## VIII. BIBLIOGRAFÍA

- Alvarez, M. 2021. *Suelos, estratos, cosas*. Revista del Museo de Antropología 14 (2): 93-102.
- ANDERSON, R. G. W. 2000: «The archaeology of chemistry». In: HOLMES, F. L., y LEVERE, T. H. (eds.), *Instruments and experimentation in the History of Chemistry*. Cambridge (Mass.) and London: MIT Press, pp. 55-34.
- Anderson, D. S., D. A. Bair, and R. E. Terry. 2012. *Soil Geochemical Analyses at the Preclassic Site of Xtobo, Yucatan, Mexico, Ancient Mesoamerica*. 23: 365-377.
- Anderson, D., Sweeney, D., Williams, T., Camm, J. y Cochran, J. 2016. *Estadística para negocios y economía*. 12ª edición. México: Cengage Learning
- (2001). *ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA EN AGUAS NATURALES, POTABLES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS - MÉTODO DE PRUEBA*. (NMX-AA-051-SCFI-2001).
- Artiolo G. 2010. “*Scientific Methods and Cultural Heritage: An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*”. Oxford University Press, United States.
- Barba, L., 2007. *Chemical residues in lime-plastered archaeological floors*. *Geoarchaeology* 22 (4), 439–452.
- Barba, Luis; Ortiz, A; Manzanilla, L. 2007. Commoner Ritual at Teotihuacan, Central México. *Commoner Ritual and ideology in Ancient Mesoamerica*. Nancy Gonlin y Jon Lohse (eds). *University Press of Colorado*. 55-82
- Barba, Luis y J. Córdova. (1999). Estudios energéticos de la producción de cal en tiempos teotihuacanos y sus implicaciones. *Latin American Antiquity*. 10(2) 168-179.

- Benito-Calvo, A., Campaña Lozano, I., Karampaglidis, T. 2015. *Conceptos básicos y métodos en geoarqueología: geomorfología, estratigrafía y sedimentología*. Treballs d'Arqueologia, 20, 41. <https://doi.org/10.5565/rev/tda.45>
- B. Magnusson and U. Örnemark (eds.) Eurachem Guide: *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).”
- Canuto, M. A., & Barrientos, T. 2011. La Corona: *Un acercamiento a las políticas del reino Kaan desde un centro secundario del noroeste del Petén*. *Estudios de Cultura Maya*, 37, 11–43.
- Canuto, M. A., Barrientos, T., & Q., & Bustamante, E. 2017. *Síntesis y conclusiones de la temporada de Campo 2016*. In M. Canuto, T. Q. Barrientos, & E. Bustamante (Eds.), *Proyecto arqueológico La Corona: Informe final, temporada (2016, pp. 377–385)*. Guatemala City: Proyecto Regional Arqueológico La Corona.
- Castiñeira, L. C., Blasi, A., Bonomo, M., Politis, G., & Apolinaire, E. (2014). Modificación antropica del paisaje durante el Holoceno tardío: Las construcciones monticulares en el delta superior del río Paraná, Argentina. *Revista de La Asociacion Geologica Argentina*, 71(1), 33–47.
- Castiñeira, L. C., Costa Angrizani, R., Apolinaire, E., Alvarez, M., Capdepoint, C. I., Blasi, A., Maravilla, L., Mari, F., Zech, M., (2019a). *Recod of late Holocene human ocupation in coastal deposit of the middle Uruguay river*. *Advances in coastal geoacheology in Latinamerica*. Springer. (ISSN 2366-3421).
- Christian, Gary D. 2010. *Química Analítica*. 6ed. Washington: Mc Graw Hill. 838 págs.
- Cook, D.E., Kovacevich, B., Beach, T., Bishop, R.L. 2006. *Deciphering the inorganic chemical record of ancient human activity using ICP-MS: a reconnaissance study of Late Classic soil floors at Cancuén, Guatemala*. *J. Archaeol. Sci.* 33 (5), 628–640.

- Coronel, E., Hutson, S., Magnoni, A., Balzotti, C., Ulmer, A , & Terry, R. 2015. *Geochemical analysis of Late Classic and Post Classic Maya marketplace activities at the Plazas of Cobá, Mexico*. Journal of Field Archaeology, 40, 89-109
- Guirao, D. 15 de febrero de 2015. *Técnicas más usadas en arqueometría*. Arqueometría. Recuperado el 24 de mayo de 2022 de <http://arqueometria.com/tecnicas-mas-usadas-en-arqueometria/>
- Dubois, C. M. F. 2009. Geoarqueología: *Explorando propiedades espaciales y temporales del registro arqueológico*. Perspectivas Actuales En Arqueología Argentina.
- HERAS, M. G. 2003. *Malos tiempos para la lírica. ¿Hay todavía futuro para la arqueología científica en la universidad española?* Complutum, n. 14, p. 7-18.
- Herrera, V; Cuenca, E; Pérez, S. 2009. *Métodos de prospección arqueológica intensiva en el marco de un proyecto regional: el caso de la comarca de La Serena (Badajoz)*. Recuperado de <http://www.iam.csic.es/>.
- Holliday, V. & Gartner, W. 2007. *Methods of soil P analysis in archaeology*. Journal of Archaeological Science, 34, 301-333.
- Hutson, S. & Terry, R. 2006. *Recovering social and cultural dynamics from plaster floors: chemical analyses at ancient Chunchucmil, Yucatan, Mexico*. Journal of Archaeological Science, 33, 391-404.
- Inomata, T., Triadan, D., Ponciano, E., Terry, R.E., Beaubien, H.F., 2001. *In the palace of the fallen king: the royal residential complex at Aguateca, Guatemala*. J. Field Archaeol. 28 (3-4), 287-306.
- Laboratorio de arqueometría del Occidente (LARQUEOC). 2008. En: UGM, R. A. (Ed.). *Historia de la Arqueometría en México*. Disponible en: <http://www.iim.umich.mx/IIMWeb/arqueometria/>.
- LeCount, L. J., Wells, E. C., Jamison, T. R., & Mixter, D. W. 2016. *Geochemical characterization of inorganic residues on plaster floors from a Maya palace complex at Actuncan, Belize*. Journal of Archaeological Science: Reports, 5, 453-464.

- Lamoureux-St-Hilaire, M. 2018a. *Palatial politics: The Classic Maya Royal Court of La Corona, Guatemala (Doctoral Dissertation)*. New Orleans: Tulane University.
- Middleton, W. D. 2004. *Identifying Chemical Activity Residues On Prehistoric House Floors: A Methodology And Rationale For Multi-Elemental Characterization Of a Mild Acid Extract Of Anthropogenic Sediments*, *Archaeometry*, 46(1), 47-65
- Murales, Fátima. 2012. “Capítulo IV. INVESTIGACIONES ARQUEOLÓGICAS EN LA PLAZA 2 DEL GRUPO 14S-I “CABALLITO”, TEMPORADA 2022, editado por F. Murales s, M. Canuto y J. Ponce, pp. 117-136. Universidad del Valle de Guatemala, Guatemala.
- Parris, C. 2016. *Síntesis de la colección de tipos cerámicos de La Corona*. In M. Canuto, T. Barrientos, & E. Bustamante (Eds.), *Proyecto arqueológico La Corona: Informe final, temporada (2015, pp. 253–308)*. Guatemala City: Proyecto Regional Arqueológico La Corona.
- Parnell, S. Terry, R. & Nelson, Z. 2002. *Soil Chemical Analysis Applied as an Interpretive Tool for Ancient Human Activities in Piedras Negras, Guatemala*. *Journal of Archaeological Science*, 29, 379-404.
- Real Academia Española. (s.f.). Petrografía. En *Diccionario de la lengua española*. Recuperado en 06 de mayo de 2022, de <https://dle.rae.es/petrograf%C3%ADa>
- Renfrew Colin, Bahn Paul. 2012. “Arqueología: teorías, métodos y prácticas”. Akal, Madrid.
- Ruiz, I. G. et al. 2007. Arqueometría: cambios y tendencias actuales. *Trabajos de prehistoria*, v. 64, n. 1, p. 23-40, enero/jun.
- Sánchez, Carlos 2011. Cuantificación de metales por espectroscopía de absorción atómica en la piedra caliza para su selección cualitativa. Tesis de Licenciatura, Área de Ingeniería, Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México.
- Skoog, D; Holler, J; Crouch, S. 2004. *Skoog’s analytical chemistry*. Version 1.0 ; [fundamentals of analytical chemistry]. Thomson, Brooks/Cole.
- Skoog, D; Holler, J; Crouch, S. (6a ed). 2008. *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning

- Soil Survey Staff. 2014. *Claves para la Taxonomía de Suelos*. Mdp.Edu.Ar, 339. [https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE\\_DOCUMENTS/nrcs142p2\\_051546.Pdf](https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_051546.Pdf)
- Terry, R.E; Fernández, F.G; Parnell, J.J; Inomata, T. 2004. *The story in the floors: chemical signatures of ancient and modern Maya activities at Aguateca, Guatemala*. J. Archaeol. Sci. 31 (9), 1237–1250.
- Terry, R. E., Nelson, Z., & Parnell, J. J. (2002). *Soil Chemical Analysis Applied as an Interpretive Tool for Ancient Human Activities in Piedras Negras, Guatemala*. Journal of Archaeological Science, 29, 379–404.
- The Perkin-Elmer Corp. 1994. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. c. USA.
- United States Pharmacopeia - National Formulary .2017. *Precipitated Calcium Carbonate (USP40-NF35)*, United States of America.
- Vieira, G. F., & Coelho, L. J. D. 2012. *Archaeometry: a historical look at a developing science*. Revista CPC, 0(13), 107. <https://doi.org/10.11606/ISSN.1980-4466.V0I13P107-133>
- Vidal, S. A. *Desde la otra orilla: presencia de la arqueometría en Latinoamérica y su relación con España*. En: CONGRESO IBERICO DE ARQUEOMETRÍA, 7. 2007. Madrid. Madrid: Universidad Complutense de Madrid/ Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano (Argentina), 2007. P. 52-62. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/18387/1/2008VII%20CIA ArmadaComendadorGarciaLa%20investigacion%20arqueometrica%20sobre%20Ia%20metalurgia%20de%20Galicia.pdf>

## IX. ANEXOS

Figura No. 5 Representación del rango lineal de trabajo para hierro en la prueba No.1 (ppm).

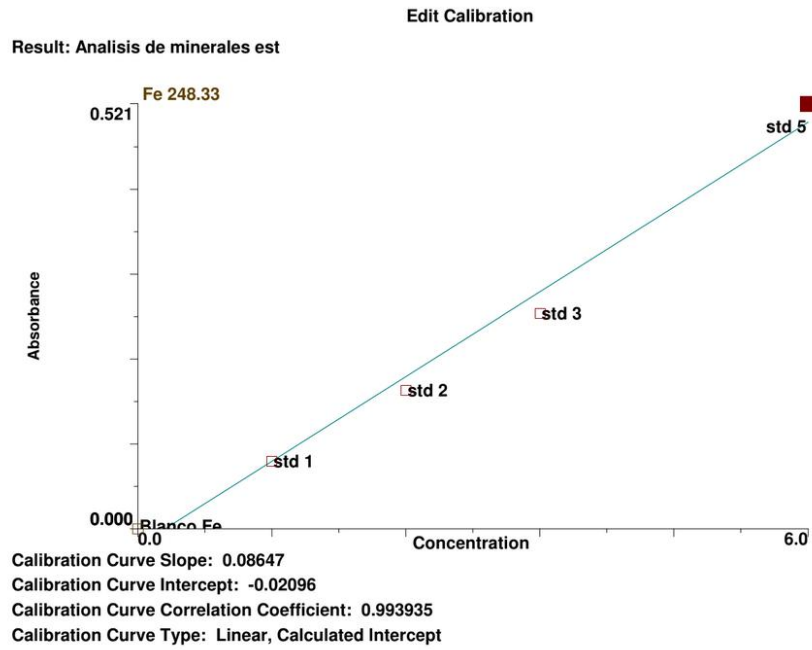


Figura No. 6 Representación del rango lineal de trabajo para cobre en la prueba No.1 (ppm).

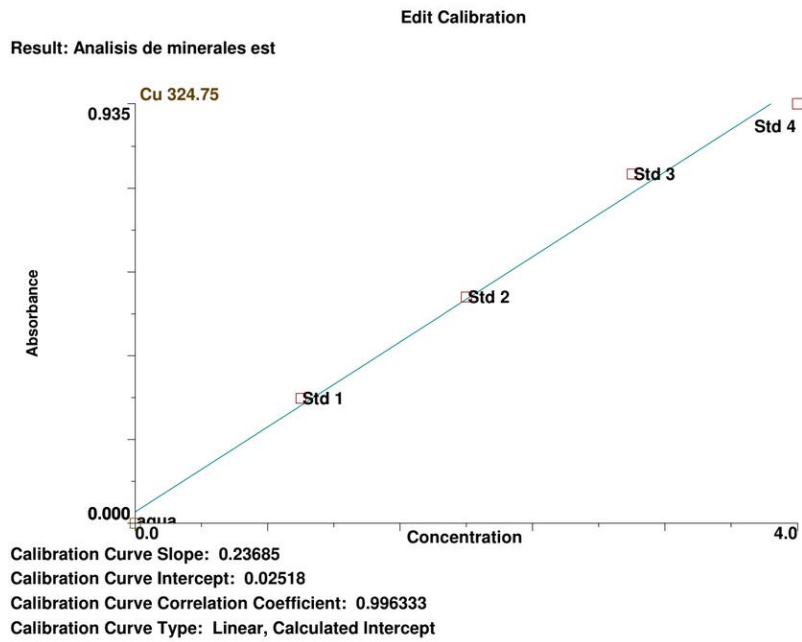


Figura No. 7 Representación del rango lineal de trabajo para manganeso en la prueba No.1 (ppm).

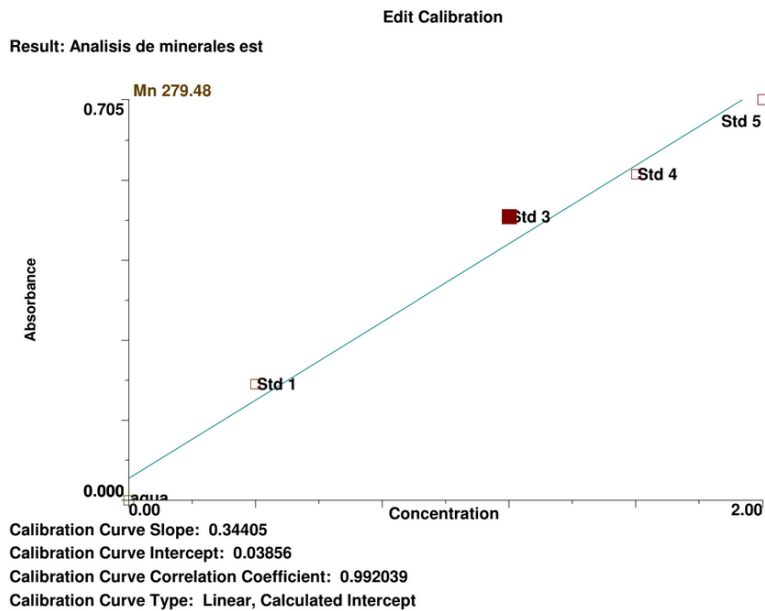


Figura No. 8 Representación del rango lineal de trabajo para zinc en la prueba No.1 (ppm).

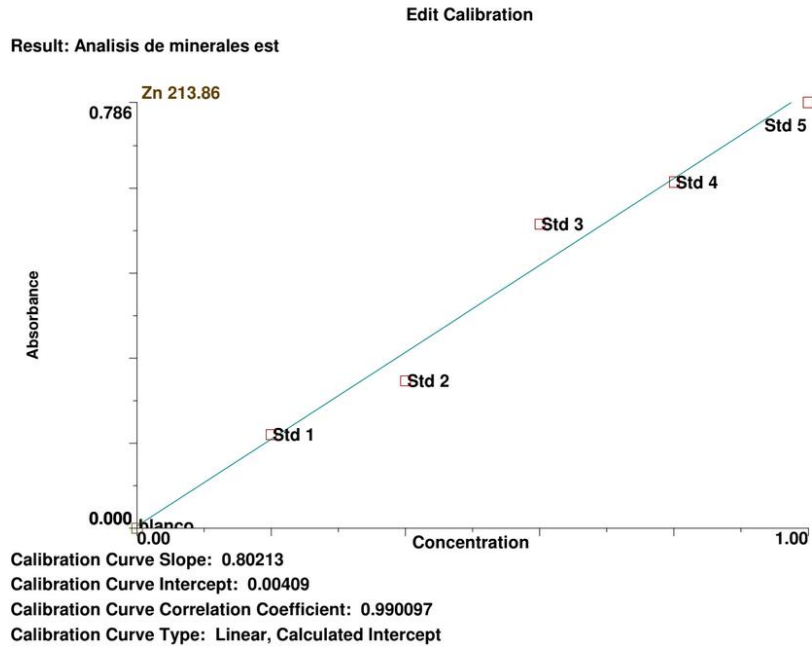


Figura No. 9 Representación del rango lineal de trabajo para plomo en la prueba No.1 (ppm).

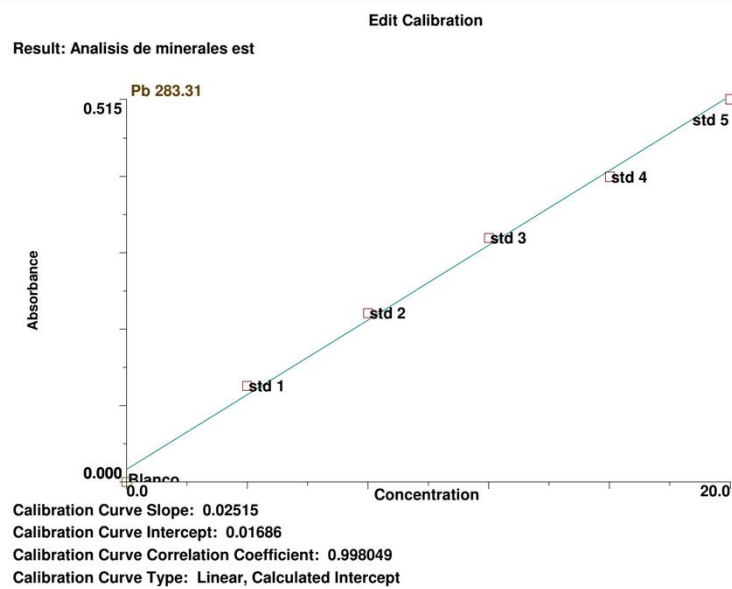


Figura No. 10 Representación del rango lineal de trabajo para hierro en las pruebas piloto No.2 y prueba No.3 (ppm).

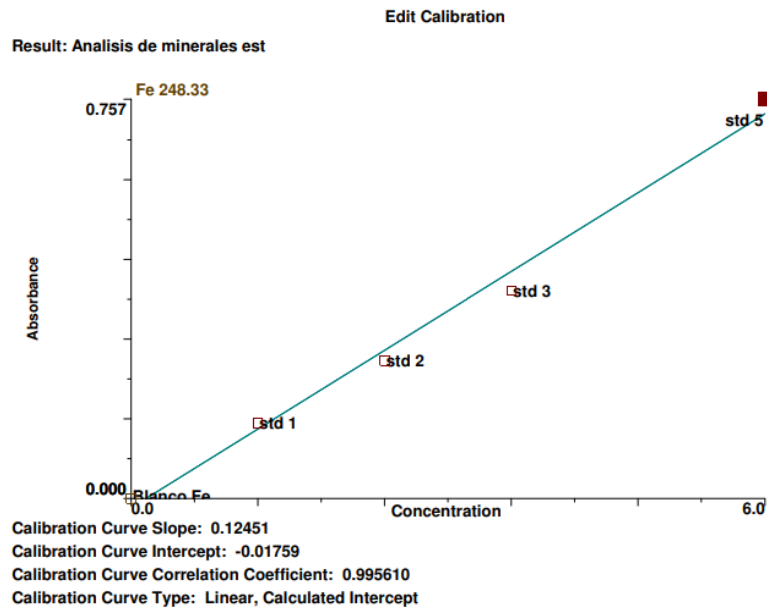


Figura No. 11 Representación del rango lineal de trabajo para cobre en las pruebas piloto No.2 y prueba No.3 (ppm).

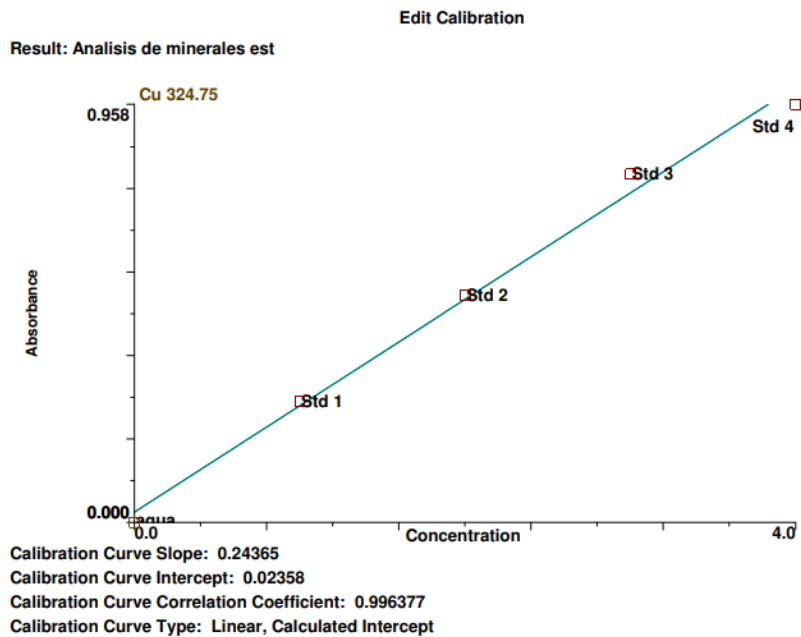


Figura No. 12 Representación del rango lineal de trabajo para manganeso en las pruebas piloto No.2 y prueba No.3 (ppm).

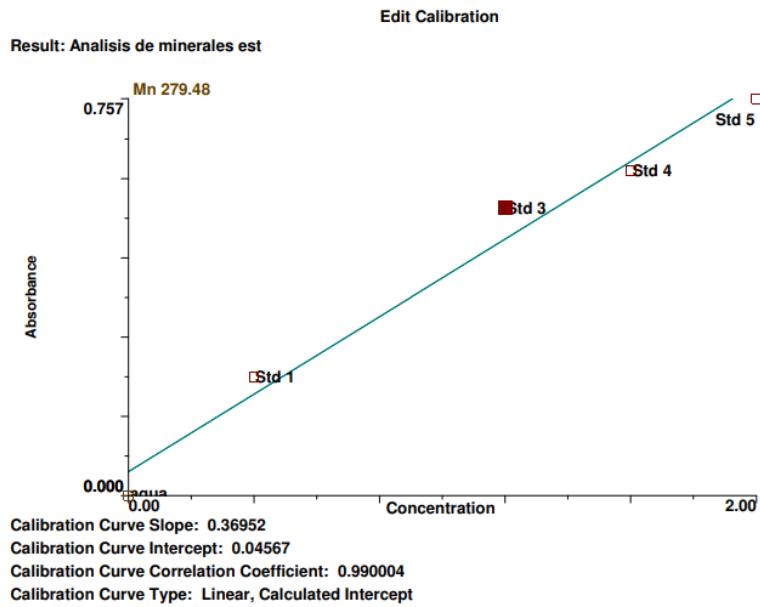


Figura No. 13 Representación del rango lineal de trabajo para zinc en las pruebas piloto No.2 y prueba No.3 (ppm).

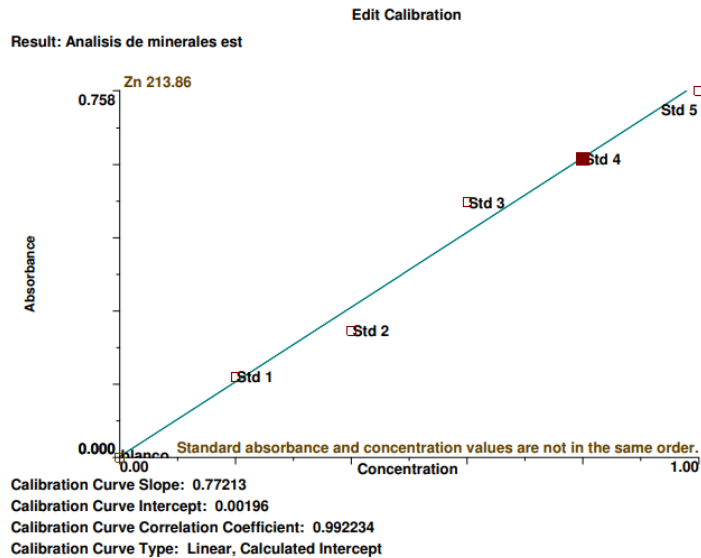


Figura No. 14 Representación del rango lineal de trabajo para plomo en las pruebas piloto No.2 prueba No.3 (ppm).

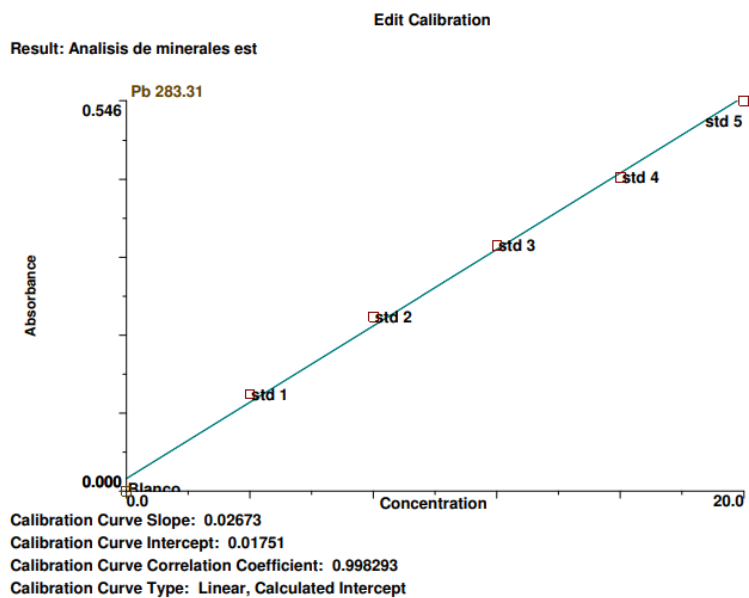


Figura No. 15 Representación del rango lineal de trabajo para hierro en la prueba No.4 como medida de repetibilidad (ppm).

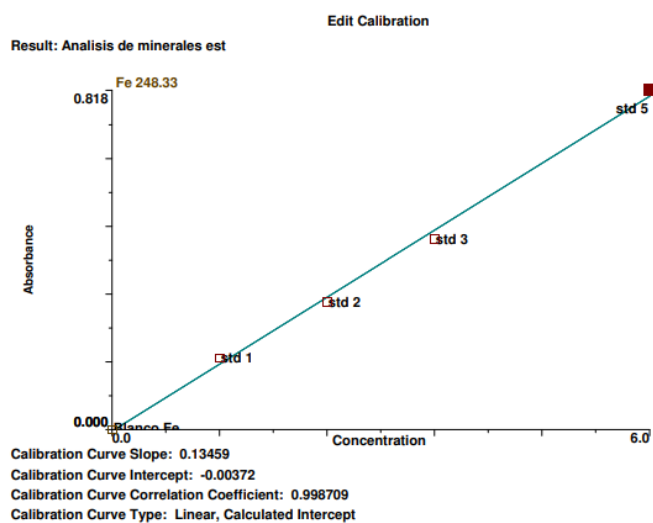


Figura No. 16 Representación del rango lineal de trabajo para cobre en la prueba No.4 como medida de repetibilidad (ppm).

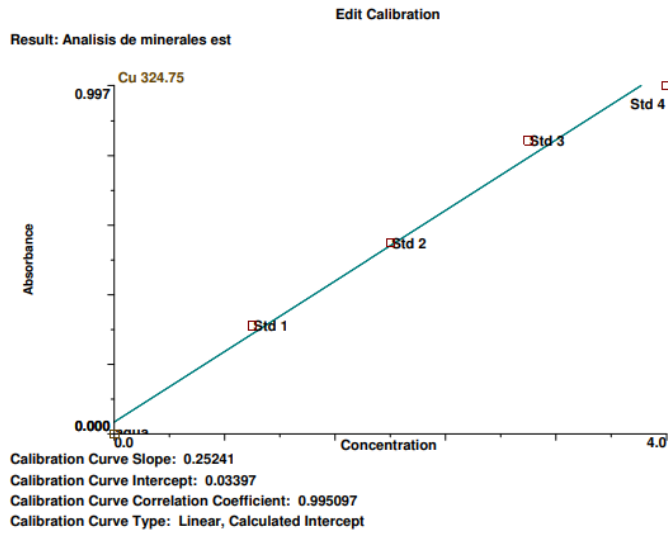


Figura No. 17 Representación del rango lineal de trabajo para manganeso en la prueba No.4 como medida de repetibilidad (ppm).

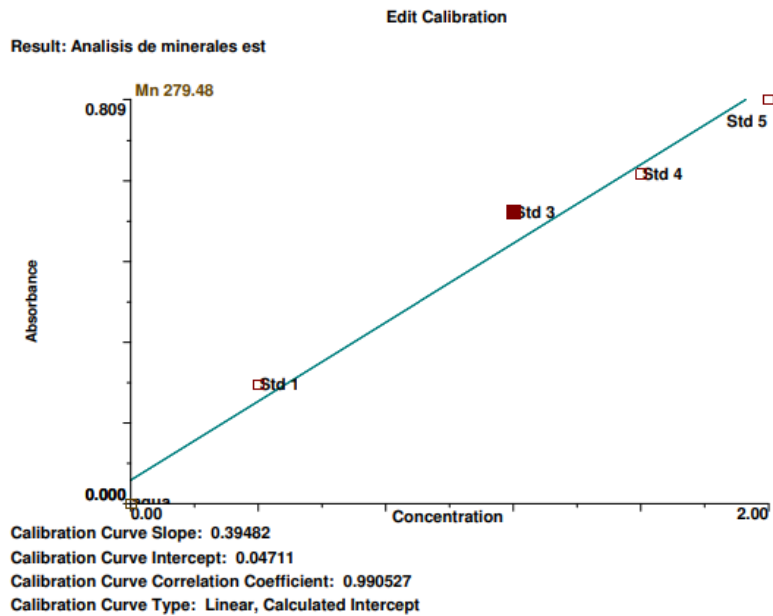


Figura No. 18 Representación del rango lineal de trabajo para zinc en la prueba No.4 como medida de repetibilidad (ppm).

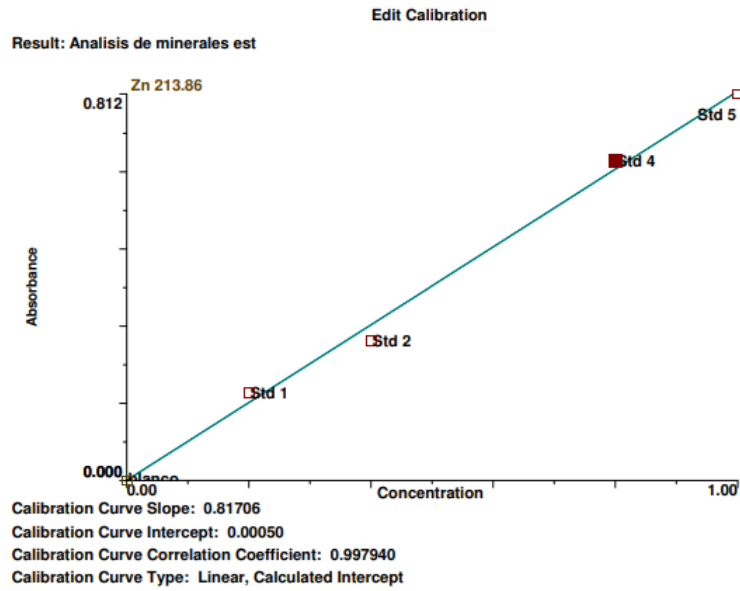


Figura No. 19 Representación del rango lineal de trabajo para plomo en la prueba No.4 como medida de repetibilidad (ppm).

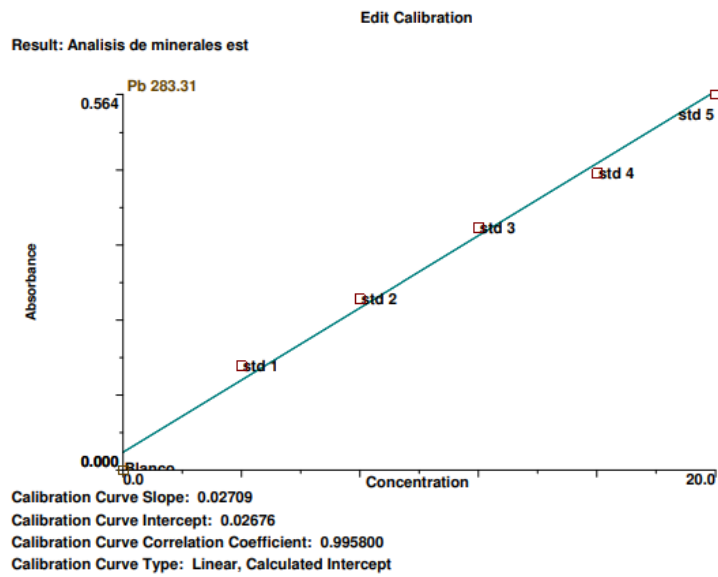


Figura No. 20 Representación del rango lineal de trabajo para hierro en la prueba No.4 como medida de reproducibilidad (ppm).

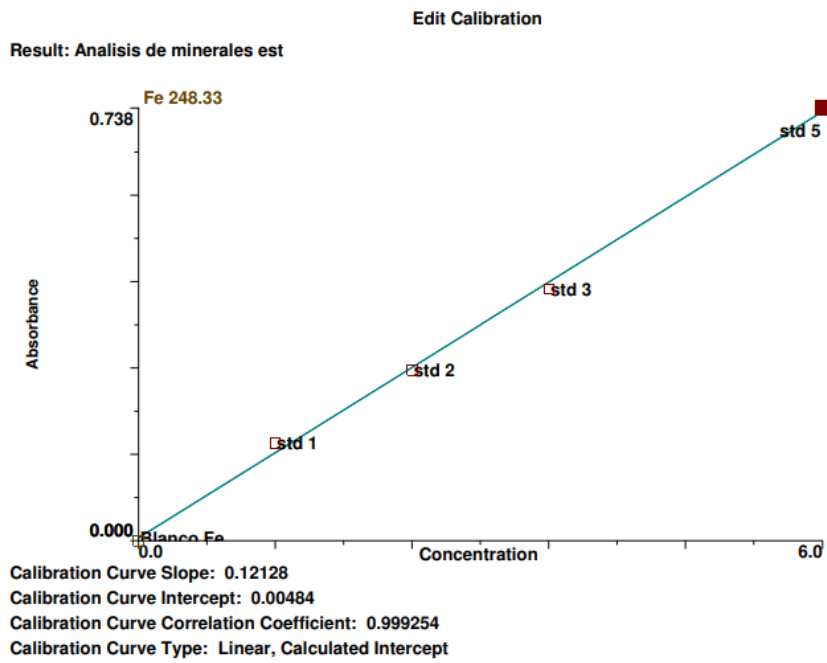


Figura No. 21 Representación del rango lineal de trabajo para cobre en la prueba No.4 como medida de reproducibilidad (ppm).

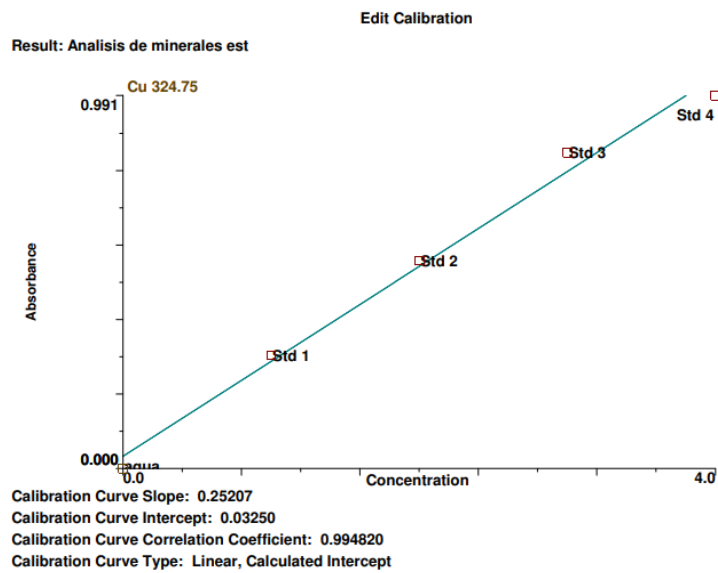


Figura No. 22 Representación del rango lineal de trabajo para manganeso en la prueba No.4 como medida de reproducibilidad (ppm).

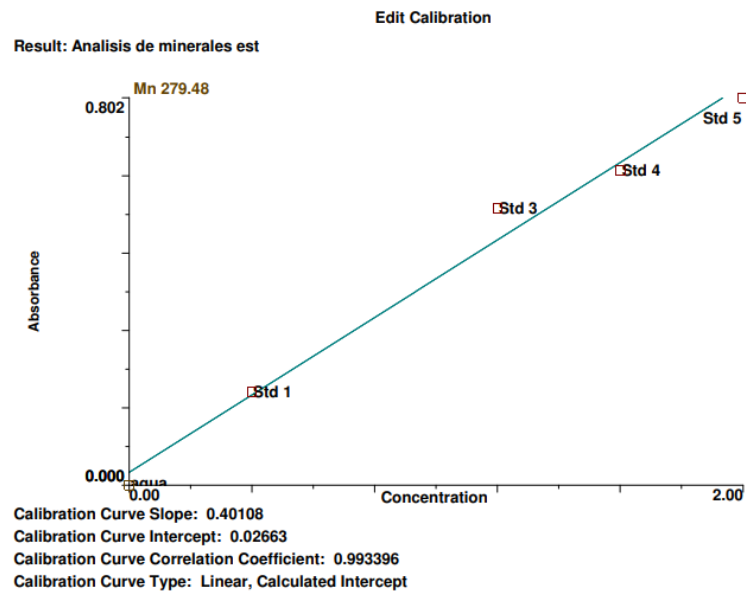


Figura No. 23 Representación del rango lineal de trabajo para zinc en la prueba No.4 como medida de reproducibilidad (ppm).

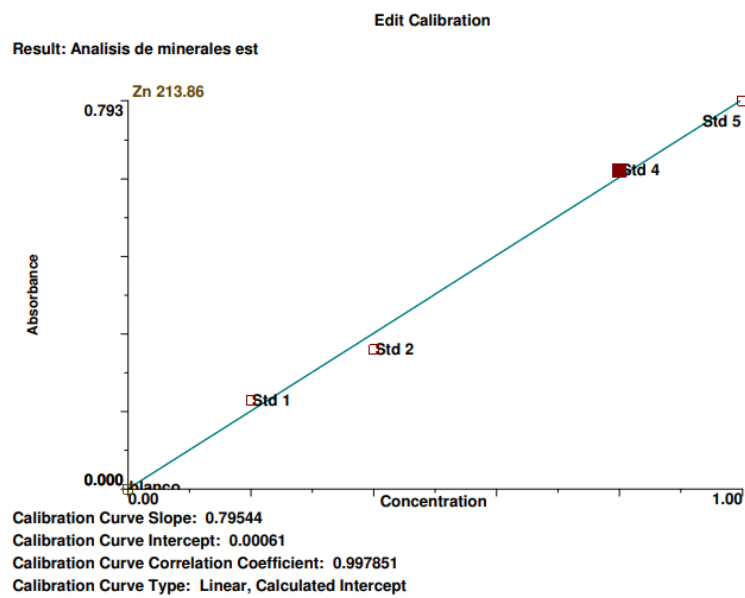


Figura No. 24 Representación del rango lineal de trabajo para plomo en la prueba No.4 como medida de reproducibilidad (ppm).

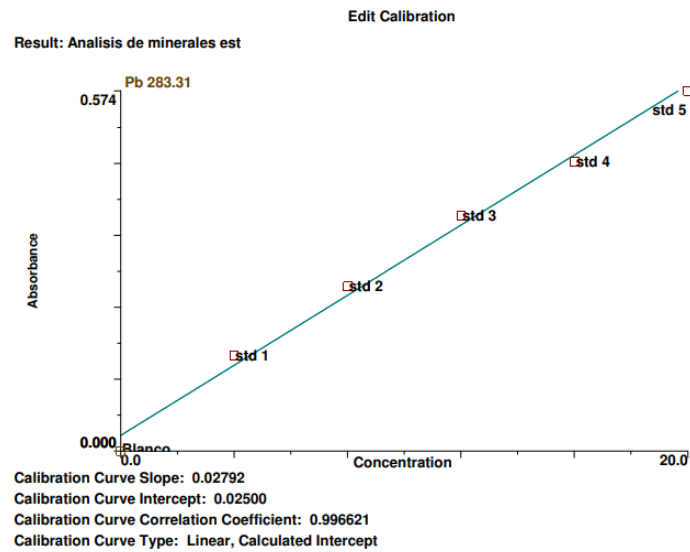


Figura No. 25 Representación del rango lineal de trabajo para hierro en la lectura de muestras originales (ppm).

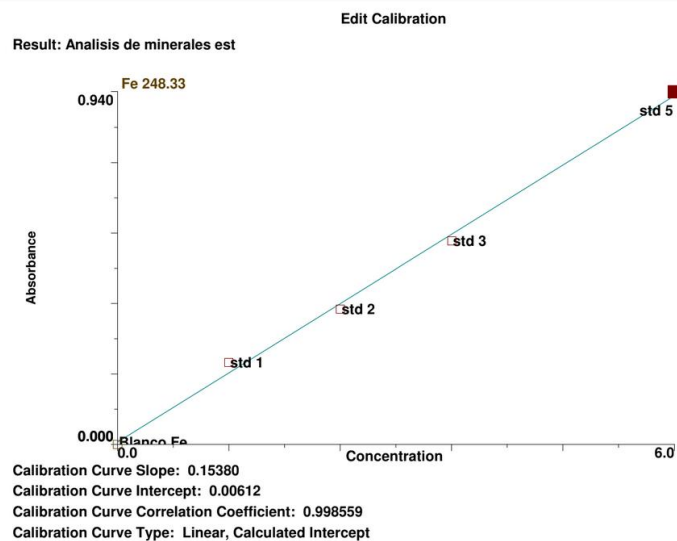


Figura No. 26 Representación del rango lineal de trabajo para cobre en la lectura de muestras originales (ppm).

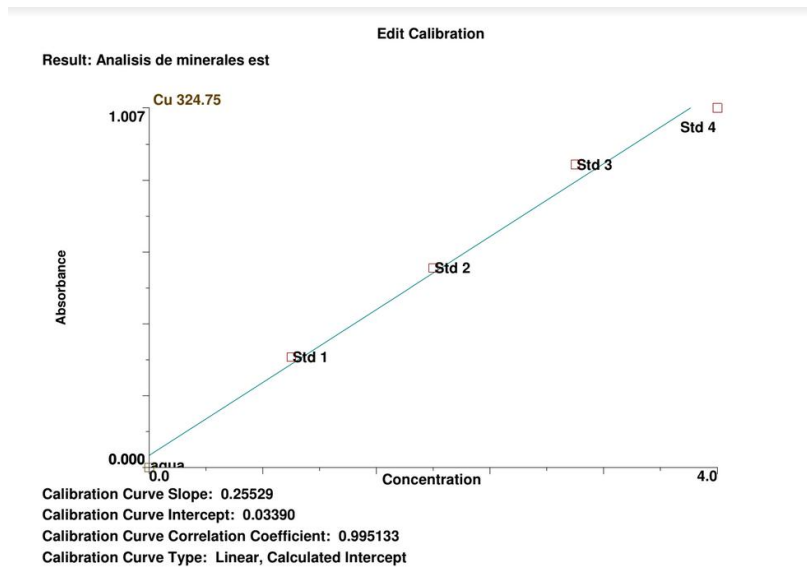


Figura No. 27 Representación del rango lineal de trabajo para manganeso en la lectura de muestras originales (ppm).

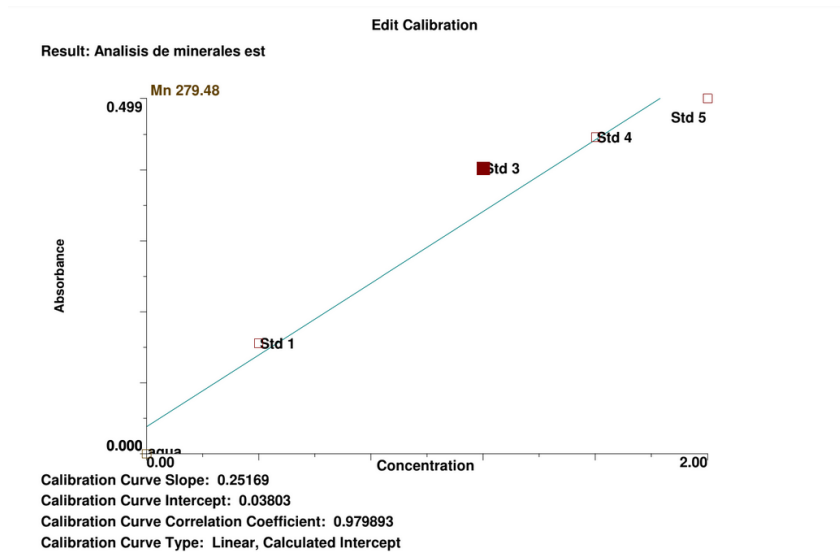


Figura No. 28 Representación del rango lineal de trabajo para zinc en la lectura de muestras originales (ppm).

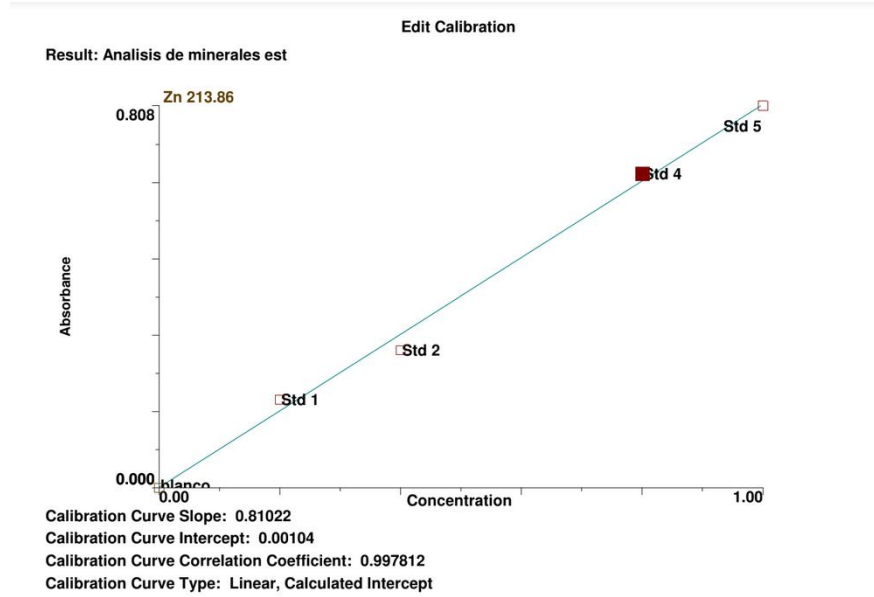
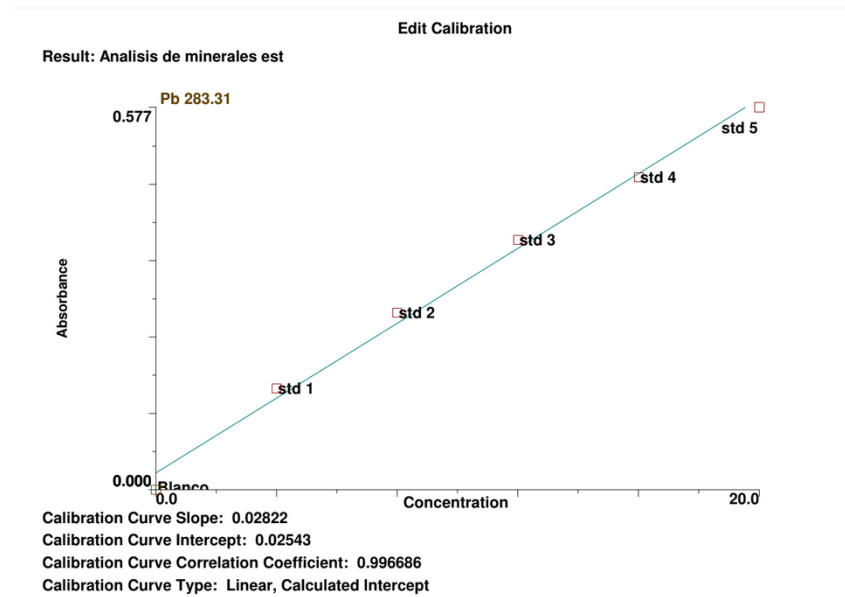


Figura No. 29 Representación del rango lineal de trabajo para plomo en la lectura de muestras originales (ppm).



Cuadro No. 12 Elaboración de matrices artificiales para prueba No.1.

<b>Matriz</b>	<b>Peso de CaCO3 (g ± 0.001)</b>	<b>mL de solución</b>	<b>Peso por cada 25 mL de solución (g ± 0.001)</b>
1	15.055	25	1.05669
2	15.190	25	1.01946
3	15.101	25	1.03045
4	15.165	25	1.02413
5	15.195	25	1.01916
6	15.186	25	1.01831
7	15.119	25	1.01386
8	15.070	25	1.01785
9	15.013	25	1.01422
10	15.136	25	1.03868

Cuadro No. 13 Elaboración de controles estadísticos para prueba No.1 (ppm).

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
1	1.68	1.13	1.69	1.30	4.51
2	1.61	1.08	1.62	1.24	4.32
3	1.64	1.09	1.64	1.26	4.39
4	1.62	1.08	1.63	1.25	4.34
5	1.61	1.08	1.62	1.24	4.31
6	1.61	1.08	1.62	1.24	4.31
7	1.61	1.08	1.62	1.24	4.31
8	1.62	1.08	1.63	1.25	4.34
9	1.62	1.08	1.63	1.25	4.35
10	1.65	1.10	1.65	1.27	4.41

Cuadro No. 14 Datos obtenidos de concentraciones de metales (ppm) para calcular el límite de detección para prueba No.1.

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb(ppm)</b>
1	0.35	No detectable	0.01	0.03	No detectable
2	0.40	No detectable	0.04	0.03	No detectable
3	0.53	No detectable	0.11	0.06	No detectable
4	0.64	No detectable	0.22	0.07	No detectable
5	0.56	No detectable	0.15	0.05	No detectable
6	0.52	No detectable	0.13	0.05	No detectable
7	0.56	No detectable	0.18	0.08	No detectable
8	0.49	No detectable	0.07	0.06	No detectable
9	0.55	No detectable	0.15	0.09	No detectable
10	0.60	No detectable	0.16	0.07	No detectable
<b>Desviación estándar</b>	0.09	No detectable	0.07	0.02	No detectable
<b>Promedio</b>	0.52	No detectable	0.12	0.06	No detectable
<b>Límite de detección</b>	0.79	No detectable	0.32	0.11	No detectable

Cuadro No. 15 Concentración proporcionada por el equipo para prueba No.1 (ppm).

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
1	0.40	No detectable	0.67	0.11	No detectable
2	0.44	No detectable	0.72	0.10	No detectable
3	0.41	No detectable	0.65	0.11	No detectable
4	0.37	No detectable	0.51	0.06	No detectable
5	0.38	No detectable	0.49	0.07	No detectable
6	0.36	No detectable	0.54	0.07	No detectable
7	0.39	No detectable	0.50	0.09	No detectable
8	0.38	No detectable	0.48	0.10	No detectable
9	0.42	No detectable	0.55	0.11	No detectable
10	0.46	No detectable	0.49	0.21	No detectable

Cuadro No. 16 Corrección de concentración recuperada de metales para prueba No.1 (ppm).

Matriz artificial	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
1	No detectable	No detectable	0.55	0.05	No detectable
2	No detectable	No detectable	0.60	0.04	No detectable
3	No detectable	No detectable	0.53	0.05	No detectable
4	No detectable	No detectable	0.39	0.00	No detectable
5	No detectable	No detectable	0.37	0.01	No detectable
6	No detectable	No detectable	0.42	0.01	No detectable
7	No detectable	No detectable	0.38	0.03	No detectable
8	No detectable	No detectable	0.36	0.04	No detectable
9	No detectable	No detectable	0.43	0.05	No detectable
10	No detectable	No detectable	0.37	0.15	No detectable

Cuadro No. 17 Elaboración de matrices artificiales para pruebas piloto No.2.

Prueba No.3.2.1			
Nivel	Peso de CaCO <sub>3</sub> (g ± 0.001)	mL de solución	Peso por cada 25 mL de solución (g ± 0.001)
1	15.159	25	0.5173
2	15.159	25	1.0297
3	15.159	25	1.5235
Prueba No.3.2.2			
1	15.121	25	0.5375
2	15.121	25	1.0065
3	15.121	25	1.5065
Prueba No.3.2.3			
1	15.062	25	0.51434
2	15.062	25	1.01245
3	15.062	25	1.5466
Prueba No.3.2.4			
1	15.013	25	0.50121
2	15.013	25	1.03868
3	15.013	25	1.50773

Cuadro No. 18 Elaboración de controles estadísticos para pruebas piloto No.2 (ppm).

<b>Prueba No.3.2.1</b>					
<b>Nivel</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
1	1.7727	1.3677	0.6839	0.2741	6.1671
2	3.5287	2.7225	1.3612	0.5456	12.2757
3	5.2208	4.0281	2.0140	0.8072	18.1626
<b>Prueba No.3.2.2</b>					
1	1.8465	1.4247	0.7123	0.2855	6.4238
2	3.4577	2.6678	1.3339	0.5346	12.0290
3	5.1754	3.9931	1.9965	0.8002	18.0046
<b>Prueba No.3.2.3</b>					
1	1.7739	1.3687	0.6843	0.2743	6.1713
2	3.4919	2.6941	1.3471	0.5399	12.1478
3	5.3341	4.1155	2.0578	0.8247	18.5567
<b>Prueba No.3.2.4</b>					
1	1.7343	1.3381	0.6690	0.2681	6.0333
2	3.5940	2.7729	1.3865	0.5557	12.5032
3	5.2170	4.0252	2.0126	0.8066	18.1494
<b>Prueba No.3.2.5</b>					
1	1.20	5.73	4.82	1.56	22.30

Cuadro No. 19 Elaboración de controles estadísticos para prueba No.3 (ppm).

<b>Muestra artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
1	1.2	1.512	0.7488	0.64	6.9972
2	1.2	1.512	0.7488	0.64	6.9972
3	1.2	1.512	0.7488	0.64	6.9972
4	3.6	3.492	1.512	0.8	14.008
5	3.6	3.492	1.512	0.8	14.008
6	3.6	3.492	1.512	0.8	14.008
7	3.6	3.492	1.512	0.8	14.008
8	6	5.004	2.016	0.992	17.986
9	6	5.004	2.016	0.992	17.986
10	6	5.004	2.016	0.992	17.986

Cuadro No. 20 Concentración proporcionada por el equipo para prueba No.3 (ppm).

Muestra artificial	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)
1	0.006	No detectable	0.199	0.05	No detectable
2	0.006	No detectable	0.1545	0.041	No detectable
3	0.008	No detectable	0.165	0.037	No detectable
4	0.059	No detectable	0.927	0.123	No detectable
5	0.016	No detectable	0.904	0.101	No detectable
6	0.032	No detectable	0.963	0.132	No detectable
7	0.022	No detectable	0.958	0.157	No detectable
8	0.026	No detectable	1.345	0.3	No detectable
9	0.020	No detectable	1.485	0.225	No detectable
10	0.030	No detectable	1.388	0.264	No detectable

Cuadro No. 21 Elaboración de matrices artificiales y controles estadísticos para prueba No.4 (ppm).

Matriz artificial	Peso de CaCO <sub>3</sub> (g ± 0.001)	Fe	Cu	Mn	Zn	Pb
1	0.2545	1.20	1.08	0.36	0.48	4.76
2	0.2498	1.20	1.08	0.36	0.48	4.76
3	0.2687	1.20	1.08	0.36	0.48	4.76
4	0.2614	3.36	2.16	0.72	0.64	8.50
5	0.2578	3.36	2.16	0.72	0.64	8.50
6	0.2548	3.36	2.16	0.72	0.64	8.50
7	0.2465	3.36	2.16	0.72	0.64	8.50
8	0.2423	4.16	3.24	1.26	0.86	13.60
9	0.2698	4.16	3.24	1.26	0.86	13.60
10	0.2475	4.16	3.24	1.26	0.86	13.60

Cuadro No. 22 Lectura de blancos de matriz para límite de detección en prueba No.4 en términos de repetibilidad (ppm).

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
1	2.163	0.0550	0.286	0.112	ND
2	2.164	0.0564	0.292	0.113	ND
3	2.192	0.0542	0.287	0.113	ND
4	2.19	0.0383	0.291	0.113	ND
5	2.166	0.0387	0.296	0.111	ND
6	2.164	0.0356	0.293	0.113	ND
7	2.191	0.0334	0.294	0.112	ND
8	2.185	0.0350	0.291	0.112	ND
9	2.185	0.0292	0.293	0.111	ND
10	2.191	0.0319	0.291	0.112	ND
X promedio	2.1791	0.04077	0.2914	0.1122	ND

Cuadro No. 23 Resultados proporcionados por el equipo para prueba No.4 en términos de repetibilidad (ppm).

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb(ppm)</b>
1	2.6640	0.9832	0.5230	0.5220	2.5850
2	2.4780	0.8550	0.4480	0.5150	2.6030
3	2.4470	0.8328	0.4390	0.5120	2.8180
4	3.1520	1.9639	0.6620	0.5980	6.6850
5	3.1900	1.9248	0.6200	0.5700	6.7970
6	2.9990	1.9581	0.6720	0.5780	6.8070
7	3.1480	1.9345	0.6580	0.5840	6.5760
8	3.6220	2.6923	1.0000	0.6760	10.2600
9	3.7220	2.7104	1.0050	0.6460	11.1700
10	3.5590	2.6423	1.0390	0.6670	10.5800

Cuadro No. 24 Concentraciones corregidas por blancos de matriz para prueba No.4 en términos de repetibilidad (ppm).

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
1	0.485	0.942	0.184	0.410	2.5850
2	0.299	0.799	0.157	0.403	2.6030
3	0.268	0.779	0.148	0.400	2.8180
4	0.973	1.926	0.371	0.486	6.6850
5	1.011	1.886	0.329	0.458	6.7970
6	0.820	1.923	0.381	0.466	6.8070
7	0.969	1.901	0.367	0.472	6.5760
8	1.443	2.657	0.709	0.564	10.2600
9	1.543	2.681	0.714	0.534	11.1700
10	1.380	2.610	0.748	0.555	10.5800

Cuadro No. 25 Lectura de blancos de matriz para límite de detección en prueba No.4 en términos de reproducibilidad (ppm).

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
1	2.163	0.0550	0.286	0.112	ND
2	2.164	0.0564	0.292	0.113	ND
3	2.192	0.0542	0.287	0.113	ND
4	2.19	0.0383	0.291	0.113	ND
5	2.166	0.0387	0.296	0.111	ND
6	2.164	0.0356	0.293	0.113	ND
7	2.191	0.0334	0.294	0.112	ND
8	2.185	0.0350	0.291	0.112	ND
9	2.185	0.0292	0.293	0.111	ND
10	2.191	0.0319	0.291	0.112	ND
X promedio	2.1791	0.04077	0.2914	0.1122	ND

Cuadro No. 26 Resultados proporcionados por el equipo para prueba No.4 en términos de reproducibilidad (ppm).

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb(ppm)</b>
1	2.4310	0.9748	0.5300	0.5720	3.5270
2	2.5380	0.9942	0.4870	0.5240	3.5690
3	2.4730	0.9624	0.4740	0.4980	3.3150
4	3.1270	1.9768	0.6950	0.5360	6.4840
5	3.2450	1.9617	0.6400	0.5210	6.8830
6	3.0390	1.9477	0.6770	0.4930	6.5590
7	3.0980	1.8883	0.6700	0.5160	6.4080
8	3.4970	2.6076	0.8400	0.6290	10.4600
9	3.4120	2.5828	0.8360	0.6070	10.3600
10	3.5420	2.4520	0.7540	0.5700	9.8570

Cuadro No. 27 Concentraciones corregidas por blancos de matriz para prueba No.4 en términos de reproducibilidad (ppm).

<b>Matriz artificial</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
1	0.252	0.934	0.239	0.460	3.5270
2	0.359	0.938	0.196	0.412	3.5690
3	0.294	0.908	0.183	0.386	3.3150
4	0.948	1.939	0.404	0.424	6.4840
5	1.066	1.923	0.349	0.409	6.8830
6	0.860	1.912	0.386	0.381	6.5590
7	0.919	1.855	0.379	0.404	6.4080
8	1.318	2.573	0.549	0.517	10.4600
9	1.233	2.554	0.545	0.495	10.3600
10	1.363	2.420	0.463	0.458	9.8570

Cuadro No. 28 Resumen de resultados de verificación como medida de repetibilidad, para porcentajes de recuperación en método de digestión total, prueba No.4.

<b>Nivel 1 (Matrices 1-3)</b>					
<b>Parámetro</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
X	29.214	77.766	45.204	84.194	56.064
SD	9.780	8.275	5.266	1.069	2.724
%CV	33.478	10.641	11.651	1.270	4.858
<b>Nivel 2 (Matrices 4-7)</b>					
X	28.070	88.372	50.222	73.484	79.015
SD	2.509	0.864	3.163	1.847	1.278
%CV	8.940	0.978	6.298	2.513	1.617
<b>Nivel 3 (Matrices 8-10)</b>					
X	34.982	81.779	57.402	63.750	78.456
SD	1.976	1.112	1.684	1.782	3.394
%CV	5.648	1.359	2.934	2.795	4.326
<b>Parámetros generales entre niveles</b>					
X	30.755	82.639	50.943	73.810	71.178
SD	4.755	3.417	3.371	1.566	2.465
%CV	16.022	4.326	6.961	2.193	3.601

Cuadro No. 29 Resumen de resultados de verificación como medida de reproducibilidad, para porcentajes de recuperación en método de digestión total, prueba No.4.

<b>Nivel 1 (Matrices 1-3)</b>					
<b>Parámetro</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Mn (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>	<b>Pb (ppm)</b>
X	25.131	85.803	57.111	87.319	72.906
SD	4.493	1.492	8.141	7.821	2.860
%CV	17.877	1.739	14.255	8.957	3.923
<b>Nivel 2 (Matrices 4-7)</b>					
X	28.219	88.293	52.653	63.172	77.453
SD	2.578	1.688	3.180	2.785	2.458
%CV	9.136	1.912	6.040	4.408	3.174
<b>Nivel 3 (Matrices 8-10)</b>					
X	31.360	77.637	41.159	56.690	75.189
SD	1.587	2.565	3.852	3.451	2.376
%CV	5.061	3.304	9.360	6.087	3.160
<b>Parámetros generales entre niveles</b>					
X	28.236	83.911	50.308	69.060	75.183
SD	2.886	1.915	5.058	4.686	2.565
%CV	10.691	2.318	9.885	6.484	3.419