

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

**DETERMINACIÓN DE FOSFATOS EN ANTROSOLES COMO INDICADORES DE
ACTIVIDAD HUMANA EN EL SITIO ARQUEOLOGICO EL NARANJO CIUDAD DE
GUATEMALA**

Carmela María Barrientos Girón

Química

Guatemala de la Asunción, Noviembre de 2010

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

**DETERMINACIÓN DE FOSFATOS EN ANTROSOLES COMO INDICADORES DE
ACTIVIDAD HUMANA EN EL SITIO ARQUEOLÓGICO EL NARANJO CIUDAD DE
GUATEMALA**

Informe de Tesis

Presentado por:

Carmela María Barrientos Girón

Para optar al título de

Química

Guatemala de la Asunción, Noviembre de 2010

INDICE

1. RESUMEN.....	01
2. INTRODUCCION.....	02
3. ANTECEDENTES.....	03
3.1. Arqueoquímica.....	03
3.1.1 La Importancia del suelo y su análisis Químico en Arqueología.....	03
3.1.2 Importancia de Parámetros Físicoquímicos en Antrosoles.....	04
3.2 Area de Estudio: Sitio Arqueológico “El Naranjo”	05
3.3 Parámetros Importantes en Suelos.....	06
3.3.1 Antrosoles.....	06
3.3.2 Ciclo del Fósforo en la Naturaleza.....	07
3.3.3 Formas del Fosforo en el suelo.....	08
3.3.4 pH.....	10
3.3.5 Materia Orgánica.....	11
3.4 Técnicas Analíticas.....	12
3.4.1 Colorimetría.....	12
3.4.2 Fluorescencia de Rayos X.....	13
3.4.3 Potenciometría.....	14
3.4.4 Gravimetría.....	14

3.4.5 Conductimetría.....	15
3.5 Trabajos Previos.....	16
4. JUSTIFICACION.....	17
5. OBJETIVOS.....	18
5.1Objetivo General.....	18
5.2Objetivo Específico.....	18
6. HIPOTESIS.....	19
7. MATERIALES Y METODOS.....	20
7.1 Universo y Muestra.....	20
7.2 Materiales.....	20
7.3 Metodologías	22
8. RESULTADOS.....	27
9. DISCUSION DE RESULTADOS.....	33
10. CONCLUSIONES.....	37
11. RECOMENDACIONES.....	38

12. REFERENCIAS	39
13. ANEXOS.....	42
13.1 Mapa del Sitio Arqueológico.....	42
13.2 Perfil Pozo de Excavación NJO2-2C.....	43
13.3Fotografías Análisis de Muestras.....	44
13.4 Gráficas de Resultados.....	48
13.5 Espectros de Fluorescencia de Rayos X.....	50

1. RESUMEN

El análisis de fosfatos y otros parámetros fisicoquímicos en antrosoles (suelos que han sido químicamente modificados por actividades humanas), se ha convertido en una herramienta analítica valiosa que provee pistas importantes acerca de prácticas humanas antiguas y uso del espacio, que sería muy difícil juzgar únicamente con los hallazgos arqueológicos.

Este estudio presenta los resultados de análisis de fosfatos, metales, pH, conductividad y porcentaje de materia orgánica realizados en muestras de antrosoles tomadas del pozo de Excavación NJO-2 Plataforma Sur, del proyecto de rescate arqueológico "El Naranjo Mixco". Para ello se utilizaron diferentes metodologías analíticas: Colorimetría para la determinación de fosfatos, Fluorescencia de Rayos X para metales, potenciometría para pH y conductividad y por último gravimetría para la determinación de porcentaje de materia orgánica.

Los resultados obtenidos permitieron corroborar la existencia de actividad humana propia de la época prehispánica en el estrato cultural del perfil de suelos del pozo de excavación NJO Plataforma Sur del sitio arqueológico "El Naranjo Mixco", proporcionando información adicional asociada a hallazgos arqueológicos del sitio mencionado.

No se determinó un patrón de comportamiento horizontal para el fósforo en los diferentes estratos que se muestrearon y analizaron, debido a que no se lograron generar curvas de concentración con los datos obtenidos durante la investigación.

2. INTRODUCCION

La química ha sido empleada recientemente en arqueología como herramienta para aportar datos complementarios para una mejor interpretación de los hallazgos realizados en los sitios de excavación.

La aplicación de cualquier técnica de análisis a un objeto arqueológico u obra de arte se le denomina Arqueometría. Por medio de ésta rama de la química es posible determinar espacios de actividad antropogénica mediante análisis de fósforo en suelos y de ésta manera proporcionar una herramienta interpretativa adicional a los hallazgos arqueológicos asociados a actividad humana.

Este estudio se realizó como un aporte complementario a los hallazgos realizados en el Proyecto Arqueológico de Rescate en el sitio “El Naranjo Mixco”, del Instituto de Antropología e Historia de Guatemala, IDAEH; la iniciativa de éste proyecto surgió debido a que en el área de interés se construyó un complejo habitacional, por lo que era esencial recuperar artefactos arqueológicos así como su evaluación y registro.

Con el fin de generar datos adicionales que contribuyeran a una interpretación más amplia se realizó un muestreo de perfil de suelos en los estratos de un pozo de excavación arqueológica del Sitio el Naranjo en el Valle de Guatemala, ubicado donde actualmente se encuentra un área residencial del Condado El Naranjo, Mixco.

Posteriormente se analizó fósforo total mediante colorimetría. Los resultados de laboratorio obtenidos fueron interpretados con ayuda de la estadística descriptiva; comparándose los valores de los diferentes estratos con el estrato estéril como control y asociando las concentraciones de fósforo determinadas con los hallazgos arqueológicos del pozo de excavación estudiado.

Se confirmó mediante el análisis de fósforo total que sí existe una relación entre la concentración del mismo y la existencia de artefactos en el estrato; lo cual permite verificar actividad humana. Debido a lo anteriormente expuesto se recomienda efectuar el análisis de fósforo total como parte de la rutina de excavación arqueológica tanto en estratos de pozos de excavación como en superficies de áreas habitadas para facilitar la reconstrucción de actividades antropogénicas del pasado.

3. ANTECEDENTES

3.1. ARQUEOQUIMICA

3.1.1 La importancia del Suelo y su Análisis Químico en Arqueología

El suelo en un sentido, es el medio para el arte de los arqueólogos. Este contiene y oculta, pero también constituye el objeto de la búsqueda arqueológica. El suelo no se remueve simplemente, sino también debe estudiarse y entenderse. El arqueólogo examina color, consistencia, textura, tipo de rocas y mediciones microscópicas de estas partículas. Esta evidencia está constituida por la erosión causada por la perturbación humana, acumulación de sal, saturación de agua, y deslizamientos (movimientos naturales). En general estas estructuras pueden ser evaluadas en términos de capas definidas, u horizontes. Existe una distinción entre suelo y sedimento. Mientras que el suelo tiene un gran componente orgánico producido por descomposición de organismos y es encontrado en el lugar, los sedimentos son principalmente inorgánicos y son transportados por agua o viento en otra parte. (Parnell & Nelson, 2002, p.20-23).

Estas mediciones son hechas visualmente y físicamente usualmente con la ayuda del químico. La presencia de actividad humana, de cualquier modo tiene profundos efectos sobre la composición química del suelo. Los análisis químicos de suelo o sedimentos pueden asistir en la búsqueda de sitios o caracterización de los sitios arqueológicos. En la determinación de áreas de actividades en el sitio, analizando asimismo, que sucedió al material cuando fue enterrado, y en la localización de fuentes de materias primas con la cual fueron construidos artefactos. (Parnell & Nelson, 2002, p.27).

El análisis de suelos arqueológicos ha sido históricamente centrado alrededor del análisis de fosfatos. El fósforo, en la forma de fosfatos, es un indicador consistente de actividad humana desde el incremento de la concentración a través de la cadena de vida debido a su relativa inmovilidad química. El análisis de fosfato por lo tanto es usado para detectar sitios de habitación

humana cuando regularmente todas las otras trazas de habitación han desaparecido. (Parnell & Nelson, 2002, p.29). También puede usarse, pero con considerables más precauciones, para la detección de huesos que virtualmente han desaparecido, dejando detrás solamente un ligero ensombrecimiento del suelo como una silueta. Una reciente crítica imparcial del uso de análisis de fosfatos en suelo en arqueología advierte a los que trabajan en ésta área, que de hecho un sitio arqueológico es dinámico y sujeto a cambio.

3.1.2 Importancia del Fósforo en Arqueología y de su Análisis Químico:

La asociación de fosfato y áreas de actividad humana está situada en el ciclo del fósforo. El fósforo del suelo (P) existe en un complejo equilibrio de diferentes formas, incluyendo fósforo inorgánico fijado y absorbido por compuestos de aluminio, calcio, y hierro, fósforo extraíble (soluble y lábil) y fósforo orgánico. Las plantas obtienen su fosfato requerido de la fracción de fósforo inorgánico soluble y lábil del fosfato del suelo. Cuando las plantas son cosechadas y transportadas, el fosfato es acarreado con ellas en las membranas celulares y otras estructuras moleculares. Como en las plantas, en la basura orgánica descompuesta (residuos fecales o desechos de comida), el fosfato ha sido realmente absorbido y fijado en la superficie de las partículas de suelo cuando éstas permanecen por centurias. Este proceso reduce la infertilidad de áreas abiertas donde las plantas utilizan el fosfato del suelo con lo cual enriquecen la concentración de fósforo en el suelo de las áreas del compost, consumo y deposición en áreas de ocupación.

Esto indica que las áreas de acumulación de desechos orgánicos, fueron utilizadas como áreas de disposición, preparación y almacenamiento de comida, las cuales presentan altas concentraciones de fosfato cuando es comparado con niveles de fondo.

Esas diferencias en la concentración química pueden ser analizadas, mapeadas, e interpretadas de acuerdo a patrones espaciales.

La aplicación de análisis de fosfato en suelo, en arqueología, puede dividirse dentro de cuatro áreas de estudio:

- Primera, los niveles de fosfato en suelo son determinados en una prospección preexcavación al localizar o delimitar sitios arqueológicos antes de la excavación, el cual ha sido el uso más común de análisis de fosfato en suelos en arqueología.
- Segunda, redescubrimiento usando el análisis de fosfato como herramienta para localizar áreas de cocina y auxiliar en la orientación de las excavaciones.
- Tercera, el análisis de fosfato es usado como una herramienta en arqueología de paisaje para examinar áreas pasadas de actividad agrícola.
- La cuarta área es la delineación de características y áreas de actividad mediante análisis de fosfato durante y después de la excavación.
-

El análisis químico de fosfato ha sido probado sucesivamente en aplicaciones a suelos formados bajo una amplia variedad de condiciones geológicas y sujetos a un rango de procesos de erosión y deposición. (Beibly, 1992, p. 69.)

3.2 Área de Estudio: Sitio arqueológico “El Naranjo”

“De acuerdo a los reportes de Shook, el sitio “El Naranjo” se encuentra ubicado a “4 kilómetros al norte de Kaminaljuyú, en la planicie del valle de Guatemala y en la base oriental del Cerro Naranjo”, con coordenadas asignadas de 648220 en la hoja de Ciudad de Guatemala del mapa 1:50,000 del Instituto Geográfico Nacional.(Ver Anexo 13.1) Cuando Shook recorrió el sitio en la década de 1940 observó “una fila de montículos dirigida de norte a sur y unidos por plataformas bajas que en su parte oriental miran a una plaza abierta y plana en la cual hay muchas estelas grandes, sin esculpir, erigidas en filas paralelas orientadas de norte a sur” En aquel tiempo, Shook reportó el hallazgo de 19 monumentos *in situ* además de cavidades en la tierra donde podrían haber estado otras estelas que habían sido removidas. “La disposición ordenada de estas estelas sugiere que algunas de ellas fueron erigidas con miras de observación astronómica”.

Cuando Shook volvió a visitar el sitio en 1952, obtuvo una muestra de figurillas del tipo Las Charcas por lo que se pudo fechar al sitio para el Preclásico (Shook, 1952, p22). Actualmente

únicamente se han observado tres monumentos frente al montículo principal del sitio. Es posible que existan otros pero se encuentren debajo de la basura de los árboles o semi-enterrados. En las cercanías del sitio “El Naranjo” se encuentra el sitio Cruz al este, Bran, Guacamaya al oeste. Al sur se encuentra Betania y al suroeste Aycinena, Rodeo, Cruz de Cotiío y Ross. El sitio Bran podría tener relación con El Naranjo” por su época así como Cruz de Cotiío. La mayoría de estos lugares ya han desaparecido bajo construcciones modernas.

Después de las investigaciones del Proyecto Kaminaljuyú de la Institución Carnegie en la década de 1940 (Kidder, Jennings y Shook 1946) se realizaron extensivos recorridos y excavaciones en varios lugares del valle de Guatemala incluyendo Kaminaljuyú y otros. Fue así como se identificó el Grupo A-IV-1 de Kaminaljuyú que se ubica al sur del Cerro Naranjo. En este lugar se han llevado a cabo varios proyectos de rescate en distintas épocas con el fin de lograr la liberación del terreno para futuros desarrollos urbanos. Los rescates han proporcionado información sobre la temporalidad del lugar que se fecha para el Preclásico Medio y Tardío, entre 1000 y 400 A.C. (Jacobo 1992; Grignon y Jacobo 1991). De igual manera, le da una función doméstica y ceremonial al grupo. Otra investigación de rescate se realizó en varios montículos mayores del Grupo AIV-1 (Foncea 1999) y recientemente también se realizó otro pequeño rescate en el mismo lugar (Escobar y Alvarado 2004). Desafortunadamente no se ha logrado conocer mucho de la historia de esta parte de Kaminaljuyú.

“El Naranjo” es uno de los sitios más tempranos del Valle de la Ermita en las Tierras Altas centrales, donde se encuentra la Ciudad de Guatemala, situada muy cerca de [Kaminaljuyú](#). El sitio de “El Naranjo” muestra ocupación desde el 1000 AC.

“El Naranjo” debió de tener un papel preponderante en el Valle de Guatemala, entre el 1000 y 400 A.C., luego de esto, el sitio fue abandonado y no ocupado sino hasta el Clásico tardío, alrededor del 700 DC. Su repentino abandono cerca del 400 AC, sugiere que Kaminaljuyú, tomó, luego de una batalla, a “El Naranjo”, y traslado a sus pobladores 3 Km. al oeste, donde un poder centralizado se consolidó en el Preclásico tardío.” (Arroyo B., 2007, p. 04)

3.3 PARAMETROS IMPORTANTES EN SUELOS:

3.3.1 Antrosoles

Para fines de ésta investigación es necesario definir el tipo de suelos denominados Antrosoles: El término antrosol deriva del vocablo griego "anthropos" que significa hombre, haciendo alusión a su principal característica que es ser el fruto de la actividad humana.

El material original puede ser cualquiera que haya sido modificado por el hombre, mediante el cultivo o la adición de materiales (Suñer y otros, 2005 p 10.)

Suelos formados por acción humana, por movilizaciones de tierras (bancales, terrazas), acumulación de cascajos, escombreras o por continuos aportes de materiales orgánicos (estiércol). Suelos de los corrales y "cortinas" junto a los pueblos. (Barba y otros, 1995, p 142.)

3.3.2 Ciclo del fósforo en la naturaleza:

El efecto de la adición de fósforo al suelo dependerá del tipo de material añadido, del crecimiento de las plantas y de la naturaleza del suelo. El fósforo de origen orgánico forma fosfatos insolubles, sobre todo con componentes de calcio, hierro y aluminio. Una vez incorporado al suelo, sufre distintos procesos físicos y químicos. Procesos de "adsorción" (fijación de una sustancia en la superficie de otra) y "absorción" (función por la cual penetran los nutrientes en los organismos vegetales) ocurren en el fósforo del suelo.

Cuando el fósforo añadido al suelo es de origen orgánico, debido a restos de plantas o animales, ocurre una descomposición y comenzará una conversión del fósforo orgánico presente en fosfatos minerales. Esta visión general de que los fosfatos orgánicos son convertidos en formas inorgánicas con el paso del tiempo lleva a la conclusión de que las formas de fósforo orgánico

descenderán proporcionalmente en el suelo y aumentarán las formas de fósforo insoluble, permaneciendo en el suelo por largo tiempo. Una vez incorporado al suelo, el fósforo sufre una cierta movilidad que lo redistribuye vertical y horizontalmente. La distribución del fósforo a través del perfil varía con la composición del mismo. El crecimiento de las plantas en el suelo puede causar un movimiento ascendente del fósforo, todo el fósforo asimilable por las plantas está implicado en este movimiento ascendente. La proporción de movimiento depende de la cantidad de fósforo tomado por las raíces, transportado a través de la planta y devuelto a la capa superior del suelo. En un perfil de estas características en el que el factor más importante sea la vegetación, se producirá una concentración de fósforo en la superficie del perfil, decreciendo su presencia en profundidad. Este perfil ideal estará modificado por otros procesos del suelo. Un proceso importante que afecta al fósforo del suelo, en zonas húmedas, es el lavado, que tiende a concentrar el fósforo en la parte baja del perfil. La cantidad de fosfato presente en el suelo depende también de otros factores, como el tamaño de las partículas del suelo, esperándose una cantidad menor de fósforo en suelos con material grueso, debido a que el lavado es más importante. También en suelos arenosos y turbosos, que tienen una pequeña tendencia a absorber fósforo, puede ser lavado rápidamente, desapareciendo del suelo (aplicación de métodos fisicoquímicos en arqueología).

El ciclo del fósforo es un ciclo biogeoquímico, que describe el movimiento de este elemento en su circulación en el ecosistema.

De las rocas se libera fósforo y en el suelo, donde es utilizado por las plantas para realizar sus funciones vitales. Los animales obtienen fósforo al alimentarse de las plantas o de otros animales que hayan ingerido. En la descomposición bacteriana de los cadáveres, el fósforo se libera en forma de ortofosfatos (H_2PO_4^-) que pueden ser utilizados directamente por los vegetales verdes, formando fosfato orgánico (biomasa vegetal), la lluvia puede transportar este fosfato a los mantos acuíferos o a los océanos. El ciclo del fósforo difiere con respecto al del carbono, nitrógeno y azufre en un aspecto principal. El fósforo no forma compuestos volátiles que le permitan pasar de los océanos a la atmósfera y desde allí retornar a tierra firme. (Ver Fig. 1)

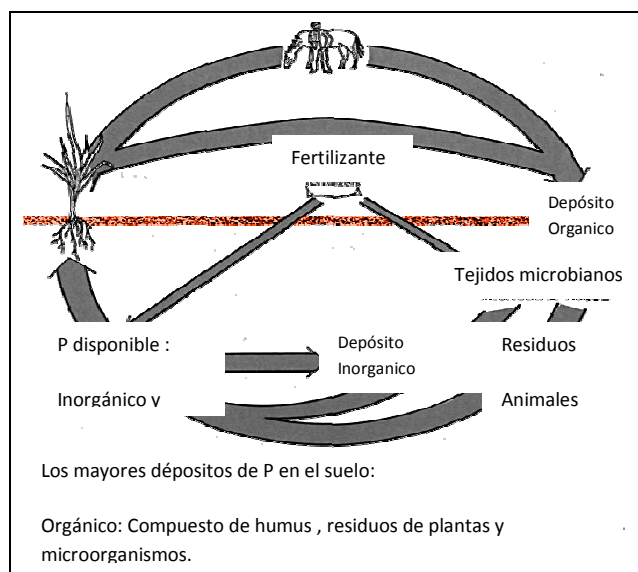


Fig. 1 Ciclo del Fósforo en el Suelo. (Fassbender.,1975, p. 268)

3.3.3 Formas de fósforo en el suelo:

“El fósforo se presenta en el suelo casi exclusivamente como ortofosfato y todos los compuestos son derivados del ácido fosfórico H_3PO_4 .

Los fosfatos del suelo se pueden dividir en dos grandes grupos: inorgánicos y orgánicos. En los inorgánicos los iones hidrógeno del ácido fosfórico se reemplazan por cationes formando sales. En los orgánicos uno o más hidrógenos del ácido fosfórico dan origen a enlaces estéricos y el resto puede ser reemplazado por cationes.

De manera general, se ha encontrado que algunos factores como la temperatura, la precipitación pluvial, la acidez de suelos, la actividad biológica, el grado de desarrollo de los suelos, determinan la participación de las fracciones orgánicas e inorgánicas en el P total. Bajo condiciones de acumulación de materia orgánica en el suelo (baja temperatura y alta precipitación, acidez del suelo, escasa actividad biológica) predominan los fosfatos orgánicos.”(Elrashidi M. 1996, p.12)

De acuerdo con la estructura química existen cinco tipos principales de compuestos fosfatados en la materia orgánica, (fósforo orgánico).

- a. Fosfolípidos
- b. Acidos nucleicos
- c. Fosfatos metabólicos
- d. Fosfoproteínas
- e. Fosfatos del ácido inositohexafosfórico o inositol.

De acuerdo con la estructura química existen cuatro tipos principales de compuestos fosfatados en la materia inorgánica, (fósforo inorgánico)

- a. Fósforo presente en los minerales primarios (básicamente apatitas)
- b. Fósforo adsorbido (lábil) en las arcillas
- c. Fósforo en solución: es el que pueden aprovechar las plantas: HPO_4^{2-} y H_2PO_4^-
- d. Fósforo no lábil (poco disponible) representado por P precipitado/Ocluido.

La disponibilidad está determinada por los siguientes factores:

- a. pH del suelo
- b. Fe, Al, y Mn solubles
- c. Presencia de minerales que contienen Fe, Al y Mn.
- d. Minerales de calcio y magnesio disponibles
- e. Cantidad y descomposición de materia orgánica
- f. Actividad de microorganismos

Todos estos factores están influenciados por el pH de suelo. La máxima disponibilidad del P ocurre para pH entre 6 y 7.

3.3.4 pH:

El pH en suelos es uno de las más importantes factores que afectan la preservación arqueológica in situ.

A pH bajos, suelos ácidos, existe en solución Fe, Al y Mn que reaccionan con el ácido fosfórico dando fosfatos hidróxidos insolubles. También existe la fijación por los óxidos hidróxidos

formando fosfatos hidróxidos insolubles. La fijación por silicatos-arcillas, se realiza en condiciones de moderada acidez.

En suelos alcalinos, los fosfatos precipitan con el Ca de cambio y con el de CaCO_3 . La dependencia del comportamiento del fósforo con el pH se resume a continuación:

- a pH = 3-4. Mínima solubilidad.
- a pH > 4 el fósforo disminuye la capacidad fijadora.
- a pH = 5,5 mucho del fósforo está químicamente combinado con Fe y Al.
- a pH = 6 comienza la precipitación como fosfato cálcico
- a pH = 6,5 se forman sales de Ca insolubles por lo que el fósforo no es disponible.
- a pH > 7 puede formarse incluso apatita como ejemplo de compuestos muy insolubles. (Fig 2)

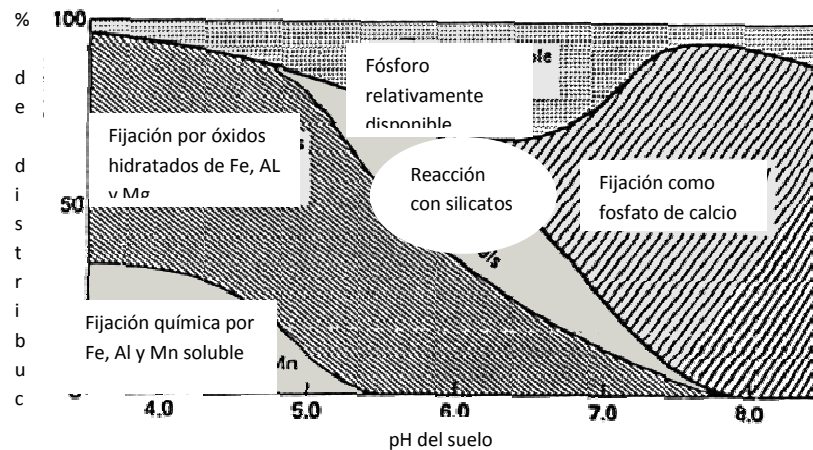


Fig. 2 Disponibilidad de Fósforo en función del pH.. (Fassbender, 1975, p.269)

Generalmente los fosfatos forman compuestos insolubles con iones Fe^{+3} y Al^{+3} en medio ácido y con Ca^{2+} en medios alcalinos. Tan solo existe un rango de pH (alrededor de 6,5) en el que el fosfato se mantiene soluble, que es la situación en la que se puede presentar cierto riesgo de lixiviación.

3.3.4 Materia Orgánica:

La materia orgánica está constituida por los compuestos de origen biológico que se presentan en el suelo. La fuente originaria de la materia orgánica son los restos animales y especialmente vegetales que se depositan en el suelo. Estos residuos son objeto de degradación o descomposición hasta los componentes elementales de las proteínas, carbohidratos y otros, en el proceso de mineralización. Los productos resultantes pueden ser objeto de nuevos procesos de resíntesis y polimerización dando lugar a nuevos agregados químicos que reciben el nombre de ácidos húmicos, de características y propiedades específicas. (Elrashidi M., 1996, p. 14)

Durante los últimos años, y con la aparición de esquemas de fraccionamiento físico por tamaño de partícula de la materia orgánica (MO), ha sido posible la caracterización de fracciones con características y dinámica muy diferentes (Orna & Lambert, 1996, p.5). Las fracciones más importantes desde el punto de vista del manejo agronómico y ambiental son dos. Por un lado la MO asociada a la fracción mineral (MOM), constituida por las partículas menores de 0,1 mm y que representa las moléculas más transformadas como los ácidos húmicos y las huminas. Por otro lado, y con características totalmente diferentes, se encuentra la materia orgánica particulada (MOP) o joven, constituida por partículas de tamaño entre 0,1 y 2 mm y que comprende el material orgánico del suelo en estados de transformación intermedia. Desde el punto de vista de su función en el suelo, su papel es totalmente diferente. En el caso de la MOM es la principal responsable de las uniones con los minerales del suelo, formando los complejos organo-minerales, o sea, elementos básicos en la formación de los agregados y la estructura del suelo. Mientras que la MOP constituye el elemento más dinámico, con un papel activo en la dinámica de los nutrientes contenidos en ella, aspecto que se encuentra íntimamente ligado a la disponibilidad de nutrientes para los cultivos (Gavlack y otros, 1994, p.11).

La importancia de la materia orgánica se explica por la influencia que ésta tiene sobre muchas de las características del suelo, entre ellas:

- a. Intercambio de aniones, especialmente de fosfatos y sulfatos, aumentándola.
- b. Disponibilidad de N, P y S, favoreciéndola a través de los procesos de mineralización.
- c. Regulación del pH a través del aumento de su capacidad tampón. (Elrashidi M, 1996, p. 15)

3.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS:

3.4.1 Colorimetría

La espectroscopía de absorción basada en la radiación visible es una de las herramientas más útiles de las que se dispone para análisis químico cuantitativo.

El análisis colorimétrico del $\text{PO}_4\text{-P}$ como un analito no absorbente se determina haciéndole reaccionar con agentes cromóforos para obtener productos que absorben en la región visible. El éxito en la aplicación de éstos reactivos formadores de color requiere que su reacción con el analito sea forzada casi hasta la culminación. Existen varias condiciones que se deben tomar en cuenta para obtener una relación reproducible (preferiblemente lineal) entre la absorbancia y la concentración del analito.

- a) Selección de la longitud de Onda: Para obtener máxima sensibilidad, las medidas de absorbancia espectrofotométrica se realizan a una longitud de onda que corresponda a un máximo de absorción, ya que el cambio en la absorbancia por unidad de concentración es mayor en éste punto.
- b) Variables que influyen en la absorbancia: Las variables comunes que afectan al espectro de absorción de una sustancia son la naturaleza del disolvente, el pH, de la disolución, la temperatura, las concentraciones altas del electrolito y la presencia de sustancias interferentes.
- c) Determinación de la relación entre la absorbancia y la concentración: Los estándares o patrones de calibración para un análisis fotométrico se deben aproximar tanto como sea posible a la composición final de las muestras reales y deben abarcar un intervalo razonable de concentraciones del analito. (Skoog & West, 2005, p. 796.)

3.4.2 Fluorescencia de Rayos X

La espectroscopía de rayos X, al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende aproximadamente 10^{-5}Å hasta 100Å .

Fundamentos del método:

Todo espectrómetro de rayos X convencional comprende tres partes básicas: La unidad de fuente primaria, el espectrómetro en sí y los medidores electrónicos. La unidad de fuente primaria consiste en un generador muy estable de alto voltaje, capaz de proveer alrededor de 3 kW de poder a un potencial típico de 60-80 kV, más un tubo sellado de rayos X.

El tubo sellado de rayos X tiene un ánodo de Cr, Rh, W, Ag, Au o Mo y desarrolla una fuente intensa de radiación la cual afecta la sustancia analizada donde la radiación característica se genera. Una porción de la radiación de fluorescencia se colecta por el espectrómetro donde es transportado a través de un colimador o abertura encima de la superficie de un cristal analizador donde las longitudes de onda son difractadas de acuerdo a la Ley de Bragg. Un detector de fotones, típicamente un flujo de gas o un contador de centelleo se usa para convertir las características difractadas de los fotones en pulsos de voltaje los cuales se integran y despliegan como una medida de una línea característica de intensidad. (Skoog & Holler ,2002, p 291.)

En la figura No 3, se muestra el esquema de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X clásico o ***espectrómetro de rayos X de dispersión de longitudes de onda***,

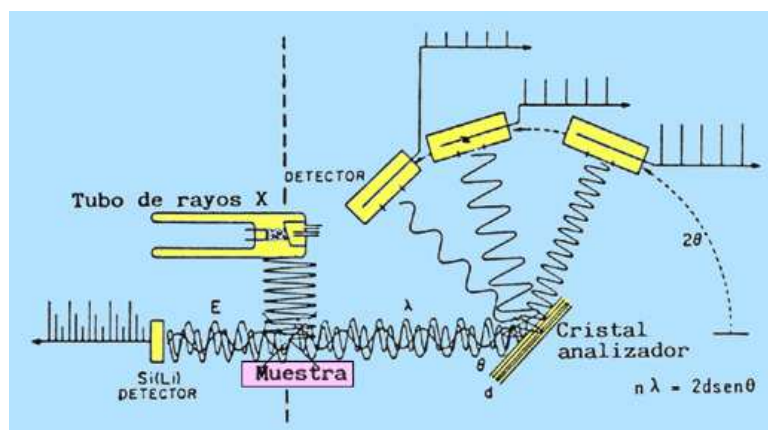


Fig. 3 Diagrama de un sistema de Rayos X. (Skoog., 2002, p. 345)

De acuerdo con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$

midiendo el valor del ángulo θ al que se difracta cada una de las radiaciones que constituyen el espectro emitido por la muestra, como el espaciado d del cristal analizador es conocido, se puede calcular longitud de onda (λ) de cada una. Del análisis de estas longitudes de onda se puede conocer la composición cualitativa de la muestra, mientras que la medida de su intensidad proporciona la composición cuantitativa.

Para la realización del análisis cuantitativo es necesario eliminar, minimizar, prevenir y corregir los efectos de absorción y reforzamiento de la matriz.”La mayoría de los métodos analíticos para la reducción de los efectos de absorción y reforzamiento involucran el uso de standards de calibración, esto es, que los valores de las intensidades sean convertidos en concentraciones mediante el uso de curvas de calibración” (De la Fuente, 1986, p.32-33)

3.4.3 Potenciometría:

Los métodos potenciométricos de análisis se basan en las medidas del potencial de celdas electroquímicas en ausencia de corrientes apreciables. El equipo requerido es sencillo y económico e incluye un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo para la medida del potencial. El electrodo de referencia de plata/cloruro de plata o de calomelanos

saturados sumergidos en una disolución cuyo pH se va a determinar. El electrodo indicador consiste en una delgada membrana de vidrio de paredes gruesas o de plástico. El tubo contiene un pequeño volumen de ácido clorhídrico diluido saturado con cloruro de plata (la disolución interna en algunos electrodos es un tampón que contiene ion cloruro). En ésta disolución el alambre de plata forma un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, que se conecta a una de las terminales de un dispositivo para medir el potencial. El electrodo de referencia se conecta a la otra terminal. (Skoog & Holler,. 2005. p. 598).

Al realizar lecturas de potencial o de pH es necesario comprobar que las partes y las uniones líquidas de los electrodos están completamente sumergidas en la disolución a medir. Por otra parte “a fin de eliminar el peligro de contaminación de las disoluciones es aconsejable enjuagar los electrodos con agua desionizada y secarlos con un papel suave antes de sumergirlos en una disolución” .(Mors L. & Boikess R.,1987, p.127)

La determinación de pH en suelos ayuda a determinar el tipo de suelos así como a comprender el comportamiento de otros analitos, en éste caso el fósforo presente.

3.4.4 Gravimetría:

Técnica analítica que consiste en determinar la cantidad proporcionada de un elemento, radical o compuesto presente en una muestra, eliminando todas las sustancias que interfieren y convirtiendo el constituyente o componente deseado en un compuesto de composición definida, que sea susceptible de pesarse. La gravimetría es un método analítico cuantitativo; es decir, que determina la cantidad de sustancia, midiendo el peso de la misma(Skoog & Holler, 2005, p. 329).

La técnica anteriormente mencionada se utilizó en éste estudio para determinar porcentaje de materia orgánica presente en las muestras de suelo. Básicamente consistió en la calcinación de suelos. Durante éste proceso la materia orgánica se transformó en agua y CO₂ pesando el residuo posterior a la volatilización. “Para la determinación óptima se recomienda una

homogenización de la muestra, además de un calentamiento lento para permitir la pérdida uniforme de agua y CO₂ del suelo". (Guiteras J., Rubio R. y Fonrodona G., 1998, p.157). El valor reportado corresponde al porcentaje de pérdida de peso posterior a la volatilización.

3.4.5. Conductimetría:

La conductimetría se basa en la medición de la conductividad de una determinada disolución problema, que no es función de una propiedad específica de los iones presentes en la disolución sino de su concentración. La conductimetría, para evitar las reacciones en los electrodos, se lleva a cabo imprimiendo a los mismos una corriente alterna que al variar de polaridad a cada momento impide la descarga de los iones de la disolución.(Skoog &Holler, 2005, p 532.)

3.4 TRABAJOS PREVIOS

En cuanto a las aplicaciones del análisis de fosfatos;, Barba (1980) se refirió a que las primeras experiencias realizadas en México fueron efectuadas por Joaquín García Bárcenas y Kenneth Hirth, quienes aplicaron éste análisis como herramienta de delimitación de áreas de actividad humana y como medio de prospección antes de realizar programa de excavación.

Investigaciones efectuadas por Eidt (1984) en los valles de El Dorado y San Jorge, en Colombia, notaron que los niveles totales de fosfato en antrosoles de campos elevados fueron mayores cerca de las áreas residenciales probablemente debido a deposiciones de basura orgánica.

Barba (1986) aludió a la localización de concentraciones de carbonatos y fosfatos en pisos de unidades habitacionales en estudios etnoarqueológicos en casas recientemente abandonadas en

Tlaxcala, a manera de comprobar categóricamente que las actividades humanas dejan una alteración química en el piso.

Por otra parte, investigaciones realizadas en Coba (Manzanilla 1987), por este mismo autor, detectaron áreas de altas concentraciones de fosfatos y carbonatos en unidades habitacionales, un ejemplo claro de la utilidad del análisis químico en prospecciones de superficie de antrosoles en un área bajo condiciones tropicales y en un suelo rico en materia orgánica.

En Guatemala se han realizado varios estudios para determinar áreas de actividad en antrosoles en diversos sitios arqueológicos como por ejemplo: Ixtutz Petén (Jacobo, 1993), Aguacateca (Terry,2001) y Piedras Negras (Parnell, 2001)

4. JUSTIFICACION

En Guatemala la arqueometría, es decir el uso de cualquier técnica de análisis químico aplicada a un objeto de arte y/o arqueológico, no ha sido desarrollada localmente, teniendo mucho potencial debido a que es un país rico en yacimientos arqueológicos de la cultura maya.

En el valle que ahora ocupa la ciudad capital existen evidencias de actividad de la cultura maya, durante el período del Preclásico Medio y Tardío, entre 1000 y 400 A.C.; tal es el caso del Sitio Arqueológico "El Naranjo" ubicado en Mixco, departamento de Guatemala, donde era de particular importancia iniciar este tipo de estudio para aportar información complementaria a la excavación; en este caso la determinación de fosfatos como indicador de actividad humana en el pozo de excavación identificado como basurero de ese centro ceremonial ya que las evidencias arqueológicas del mismo fueron destruidas debido al desarrollo urbano. Esta área fue utilizada para construcción de residencias del casco urbano de la ciudad de Guatemala.

Las muestras de perfil de suelos se obtienen mediante sondeo edafológico. Mientras que el análisis químico del suelo permite correlacionar, con cierta precisión diversas actividades humanas con la presencia o ausencia de algunos elementos y/o compuestos químicos; que al mismo tiempo pueden asociarse a un determinado estrato edafológico y proporcionar dicha información en función del tiempo.

Las relaciones encontradas entre observaciones arqueológicas, hallazgos de artefactos y patrones químicos del suelo tienen mucho potencial para proveer información sobre el uso espacios en tiempos prehispánicos.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo General:

Proporcionar a través del análisis de fósforo y otros parámetros químicos; una herramienta interpretativa físico química adicional a los hallazgos arqueológicos que permita utilizarse como indicador asociado a actividad humana en el sitio de excavación de “El Naranjo”, Mixco.

5.2 Objetivos Específicos:

- 5.2.1 Realizar un muestreo de perfil de suelos en los estratos del pozo de excavación arqueológica NJO2-2C Sitio Arqueológico “El Naranjo” Mixco, Guatemala, para obtener una información representativa de la actividad humana pasada.
- 5.2.2 Determinar fosfatos en las muestras de suelo obtenidas mediante colorimetría con previa digestión ácida.
- 5.2.3. Determinar pH, conductividad y otros metales presentes en las muestras obtenidas de los estratos del pozo de excavación como información complementaria que permita la interpretación de la actividad humana en el sitio arqueológico de estudio.
- 5.2.4 Establecer valores de concentración de Fósforo Total en el estrato estéril del pozo de excavación arqueológica NJO-2 Sitio Arqueológico “El Naranjo”, Mixco, Guatemala y comparar con las concentraciones de Fósforo Total encontradas en los diferentes estratos.

6. HIPOTESIS

“Los niveles de fosfatos registrados en muestras de estratos provenientes del pozo de excavación NJO plataforma Sur del “Proyecto de Rescate Naranja 2005” asociados con hallazgos arqueológicos encontrados en el sitio lo caracterizan como depósito de desechos antropogénicos (basurero)”.

7. MATERIALES Y METODOS

7.1. UNIVERSO

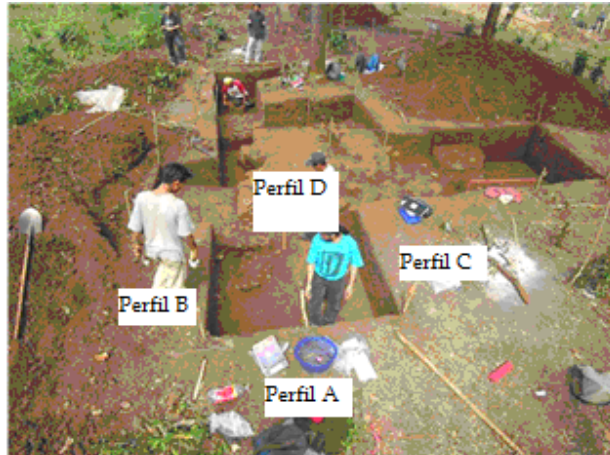
El área de estudio es el pozo de excavación NJO 2-2C de la plataforma Sur del Proyecto de Rescate Naranja 2005 ubicado en Mixco Guatemala.

7.2. MUESTRA:

14 muestras de suelo húmedo con un peso de 500 gramos obtenidas de diferentes estratos del pozo de excavación NJO 2-2C de la plataforma Sur del "Proyecto de Rescate Naranja 2005".

Las muestras establecidas fueron las siguientes:

No.de muestra	Datos de la muestra
1	M2P Area arqueológica
2	NJO2 -2C Depósito 94 cm de profundidad
3	Suelo Pastizal
4	M3 NJO2-2C Superficial
5	Basurero perfil A Prof 50 cm long 50 cm
6	Basurero estrato 3 perfil A
7	Basurero estrato 4 perfil A
8	Basurero estrato 5 perfil A
9	Basurero estrato 6 estéril perfil A
10	Basurero estrato cultural (carbón) perfil B
11	Basurero estrato cultural perfil C
12	Basurero perfil D Long 50 cm prof 50 cm



Esquema 1. Localización de perfiles Pozo de Excavación NJO2-2C.

7.3. MATERIALES

7.3.1 Equipo

Balanza analítica 100 g de capacidad, resolución ± 0.001 g. Metler Toledo

Horno de Secado, 105 °C PremLab

Desecadora conteniendo agente desecador

Mufla capaz de calentamiento a 360 °C

Multímetro WTW LF 320

Espectrofotómetro Vis Marca Hach Odyssey DR/2500

Estufas con agitación magnética VWR Brand

Equipo de Fluorescencia de Rayos X XAR-E200 Software Fisichem XAR Integra

Vortex Thermolyne MaxiMax II

Molino Eléctrico para suelos

7.3.2 Reactivos

Acido Clorhídrico Concentrado Grado Analítico

Acido Nítrico Concentrado Grado Analítico

Agua Destilada

Molibdato de amonio

Tartrato de Antimonio y Potasio

Acido Ascórbico

Fosfato monoácido de Potasio (grado analítico)

Estándar de Itrio

Hidróxido de amonio

Fluoruro de Amonio

Acido Etilendiaminotetraacético (EDTA)

Nitrato de Amonio

Fluoruro de Amonio

Buffers de calibración potenciómetro.

7.3.3 Cristalería

Agitadores de vidrio

Agitadores magnéticos

Balón aforado de 10, 25, 50 y 100 mL

Beackers de 125, 250 mL.

Pipetas de 5, 10 y 25 mL.

Pipetas automáticas de 10 μ L

Bulbos para pipeta

Cápsulas de porcelana

Probetas de 10,50 y 100 mL

Pinza para cápsulas de porcelana

Erlenmeyers plásticos de 125 mL

Tubos de ensayo de 25 mL

7.4. METODOLOGIA

7.4.1 Diseño de la Investigación:

Investigación descriptiva de 12 parámetros asociados a hallazgos arqueológicos del Pozo de Excavación NJO-2 Plataforma Sur ubicado en El Naranjo Mixco.

Los análisis se realizaron por triplicado para cada muestra de suelo, reportándose el promedio de los valores obtenidos. Para comparar los resultados de cada estrato con el control se realizó una tabla de representación de datos con su correspondiente gráfica.

Se encontró una relación entre concentraciones de fósforo y depósitos de restos de cerámica en los estratos; reportándose los valores en forma descriptiva, asociados con otros hallazgos arqueológicos y análisis adicionales de pH, conductividad y otros metales en suelos como evidencias de actividad humana.

Diseño Experimental:

Variable independiente: Pozo de excavación arqueológica con 7 estratos (estrato estéril como control)

Variable Dependiente: Concentración de fosfatos.

7.4.2 Muestreo:

Por conveniencia el muestreo es estratificado de acuerdo a los niveles del pozo de excavación arqueológica, con tres muestras por estrato; debido a que se tomaron las muestras de suelo durante el rescate arqueológico.

7.4.3 Procedimiento:

7.4.3.1 Toma de Muestra:

El Muestreo se realizó de acuerdo al procedimiento siguiente

- Se tomó con una espátula aproximadamente 500 g de muestra de suelo directamente de los estratos indicados por los arqueólogos responsables del Pozo de Excavación.
- Se almacenaron en bolsas plásticas y se transportaron a laboratorio.

7.4.3.2 Procesamiento de Muestras:

- Homogeneización manual de las muestras húmedas de suelo.
- Secado de las muestras en horno a 60°C durante 8 horas
- Pulverizado de muestras secas de suelo en molino eléctrico.

7.4.3.3 Métodos en el Laboratorio

A) Análisis de Fósforo Disponible Método Colorimétrico Extracción Mehlich 3

Preparación de Reactivos:

Solución Stock EDTA-fluoruro de amonio:

- Disolver 138.9 g de NH_4F en 600 mL de agua destilada y añadir 73.06 g de EDTA disolver y diluir a 1000 mL

Solución Extractora Mehlich 3:

- Disolver 8.05 g NH_4NO_3 en 3000 mL de agua destilada. Añadir 16.0 mL de NH_4F 3.75 M-EDTA 0.25 M y mezclar.
- Añadir 46 ml de ácido acético glacial y 3.3 mL de HNO_3 concentrado y llevar a volumen final de 4000 mL. El pH final debe de ser 2.5

Reactivo A Modificado:

- Disolver 12.0 g de molibdato de amonio tetrahidratado en 250 mL de agua destilada.
- Disolver 0.291 g de tartrato de antimonio y potasio en 100 mL de agua destilada.
- Añadir ambos reactivos disueltos en 1000 mL de ácido sulfúrico 5.76 N (160 mL de ácido sulfúrico concentrado por litro), mezclar y llevarlo a 2000 mL. Puede almacenarse por cuatro meses en botella plástica opaca.

Reactivo B:

- Disolver 1.32 g de Acido Ascórbico en 250 ml de Reactivo Modificado A y mezclar. Este reactivo debe prepararse cada vez que sea requerido.

Procedimiento de Extracción

- Pesar $2.5 \pm 0.05 \text{ cm}^3$ de suelo seco y pulverizado, que pase a través de un tamiz 10 mesh (< 2 mm) en un erlenmeyer plástico.
- Añadir 25.0 mL de solución extractora Mehlich 3.
- Colocar los erlenmeyers sobre un agitador mecánico recíprocante durante 5 minutos.
- Filtrar la suspensión inmediatamente, refiltrar si el filtrado está turbio.

Análisis Químico de Fósforo:

- Pipetear una alícuota de 1.0 mL de estándar o extracto de suelo dentro de un tubo de ensayo de 25 mL.
- Añadir 12.0 mL de agua destilada
- Añadir 2.0 mL de Reactivo B
- Ajustar el espectrofotómetro de acuerdo a las instrucciones del proveedor. Leer absorbancia a una longitud de onda de 882 nm después de 1 minuto de la adición del reactivo B. Determinar la absorbancia de blanco, estándares y muestras.

Cálculos:

Concentración ppm $\text{PO}_4\text{-P}$: Determinar la ecuación de correlación para los estándares

Por medio de la ecuación determinar concentraciones de muestras desconocidas.

B) Análisis de Materia Orgánica: Método por Ignición

Procedimiento:

- Pesar 10.0 ± 1.0 g de suelo seco pulverizado que pase a través de un tamiz 10 mesh (< 2 mm) dentro de un crisol tarado.
- Colocar en horno de secado por dos horas a 105°C . Colocar en un desecador por una hora.
- Registrar el peso de crisol + suelo como peso inicial
- Calentar en mufla hasta 360°C por dos horas (después de que la temperatura alcance los 360°C)
- Colocar en un horno de secado a 105°C por una hora y después en desecadora una hora.
- Registrar el peso del crisol + suelo con peso final de la muestra.

Calculos:

$\text{MO \%} = \frac{(\text{peso inicial a } 105^\circ\text{C} - \text{peso final a } 105^\circ\text{C}) \times 100}{\text{peso inicial a } 105^\circ\text{C} - \text{peso crisol}}$

(peso inicial a 105°C – peso crisol)

C) Análisis de Metales en Muestras Digeridas de Suelos: Fluorescencia de Rayos X

Procedimiento:

Preparación de Muestra:

- Secar la muestra a 105°C por 1 hora.
- Pesar con exactitud 1.0 g de muestra homogenizada.
- Digerir con Acido Clorhídrico –Acido Nítrico
- Enfriar la muestra en el mismo recipiente hasta temperatura ambiente.
- Eliminar materia insoluble mediante filtración por gravedad.
- Trasvasar cuantitativamente 2.0 mL de la disolución a un balón aforado de 25 mL.
- Agregar una alícuota de estándar de Itrio para tener una concentración final de 5 ppm en la solución.
- Aforar.
- Tomar 10 µL de la solución final colocar en reflector de cuarzo para lectura y secar con fuente infrarroja.
- Análisis de Metales por Fluorescencia de Rayos X, condiciones de operación 30 Kv, 0 – 3 mA, 300 seg.:
- Introducir el reflector de cuarzo con la muestra seca en la cámara de lectura.
- Determinar lectura por medio de medición directa.

D) Análisis de pH y Conductividad en suelos: Método (1:2 Water Ratio)

- Pesar 10 g \pm 0.1 g de suelo seco , pulverizado que pase a través de un tamiz 10 mesh (< 2 mm) en un beacker de 10 mL
- Añadir 20 ml de agua destilada
- Esperar 15 minutos para permitir que sedimenten partículas de suelo suspendidas antes de la lectura de pH y conductividad.
- Calibrar el potenciómetro de acuerdo a las especificaciones del proveedor.

- Tomar el valor directo de pH cuando sea constante por 15 segundos.
- Determinar conductividad directa.

8. RESULTADOS

Tabla No.1

Determinación de Fósforo PO₄-P en muestras de suelo del Pozo de Excavación NJO 2-2C
Plataforma Sur Sitio Arqueológico El Naranja Mixco.

No.de muestra	Datos de la muestra	PO ₄ -P ppm (promedio de 3 determinaciones)	Desviación Estándar
1	M2P Area arqueológica	8.79	0.64
2	NJO2 -2B Depósito 94 cm de profundidad	15.63	0.13
3	Suelo Pastizal	1.63	1.76
4	M3 NJO-2B Superficial	6.95	0.14
5	Basurero perfil A Prof 50 cm long 50 cm	12.18	0.23
6	Basurero estrato 3 perfil A	14.25	0.36
7	Basurero estrato 4 perfil A	15.63	0.34
8	Basurero estrato 5 perfil A	10.11	0.44
9	Basurero estrato 6 estéril perfil A	11.49	0.61
10	Basurero estrato cultural (carbón) perfil B	20.46	0.56
11	Basurero estrato cultural perfil C	14.94	0.87
12	Basurero perfil D Long 50 cm prof 50 cm	12.18	0.39
13	Basurero perfil D Long 100 cm prof 50 cm	14.25	0.98
14	Basurero estrato cultural perfil D	10.8	0.65

Fuente: Datos Experimentales.

Tabla No. 2

Características arqueológicas de las diferentes muestras de suelos del Pozode Excavación NJO 2-2-C Plataforma Sur Sitio Arqueologico El Naranja Mixco.

No.de muestra	Datos de la muestra	Características Arqueológicas
1	M2P Area arqueológica	Suelo superficial
2	NJO2 -2B Depósito 94 cm de profundidad	Barro arenoso
3	Suelo Pastizal	Suelo superficial
4	M3 NJO-2B Superficial	Suelo superficial del área de excavación
5	Basurero perfil A Prof 50 cm long 50 cm	Barro semi compacto con inclusiones pequeñas de pómez y barro cocido
6	Basurero estrato 3 perfil A	Humus
7	Basurero estrato 4 perfil A	Barro arenoso con inclusiones pequeñas de pómez y barro cocido
8	Basurero estrato 5 perfil A	Concentración de barro cocido
9	Basurero estrato 6 estéril perfil A	Barro terreno estéril
10	Basurero estrato cultural (carbón) perfil B	Concentración de barro cocido
11	Basurero estrato cultural perfil C	Concentración de barro cocido
12	Basurero perfil D Long 50 cm prof 50 cm	Sin referencia
13	Basurero perfil D Long 100 cm prof 50 cm	Sin referencia
14	Basurero estrato cultural perfil D	Concentración de barro cocido

Fuente: Diagrama de Perfiles de Excavación arqueológica Proyecto Naranja 2005 Plataforma Sur,

Tabla No 3

**Determinación de % Materia Orgánica en muestras de suelo del Pozo de Excavación NJO 2-2-C
Plataforma Sur Sitio Arqueológico El Naranja Mixco.**

No. de Muestra	Datos de la muestra	% MO (Promedio de 3 determinaciones)	Desviación Estándar
1	M2P área arqueológica	10.43	7.4
2	NJO2 -2B Depósito 94 cm de profundidad	4.47	6.8
3	Suelo Pastizal	7.14	5.4
4	M3 NJO-2B Superficial	5.43	8.7
5	Basurero perfil A Prof 50 cm long 50 cm	4.15	3.4
6	Basurero estrato 3 perfil A	3.98	3.8
7	Basurero estrato 4 perfil A	3.75	3.5
8	Basurero estrato 5 perfil A	3.51	3.1
9	Basurero estrato 6 estéril perfil A	4.37	5.7
10	Basurero estrato cultural (carbón) perfil B	4.04	4.7
11	Basurero estrato cultural perfil C	4.71	2.5
12	Basurero perfil D Long 50 cm prof 50 cm	3.78	5.8
13	Basurero perfil D Long 100 cm prof 50 cm	3.72	7.5
14	Basurero estrato cultural perfil D	4.05	2.8

Fuente : Datos Experimentales.

Tabla No. 4

**Determinación de Metales en muestras de suelo del Pozo de Excavación NJO 2-2-C Plataforma
Sur Sitio Arqueologico El Naranja Mixco.**

No.de muestra	Datos de la muestra	Ca (ppm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ti (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)
1	M2P Area arqueológica	588.3	14366	4.35	20.7	184.85	7.1	22.5
2	NJO2 -2B Depósito 94 cm de profundidad	43.65	2239	< LD	10.4	36.4	< LD	Nd
3	Suelo Pastizal	111.7	11725	5.2	25.15	24.75	7.3	16.1
4	M3 NJO-2B Superficial	< LD	8770	< LD	20.7	210.5	< LD	26.9
5	Basurero perfil A Prof 50 cm long 50 cm	319.5	15565	3.1	17.6	422.45	22.1	7.9
6	Basurero estrato 3 perfil A	617.2	25402	7.35	32	775	< LD	30.55
7	Basurero estrato 4 perfil A	1446.9	49027	< LD	< LD	1254.15	34.95	38.3
8	Basurero estrato 5 perfil A	193.2	48750	< LD	22.5	1300.12	< LD	< LD
9	Basurero estrato 6 estéril perfil A	39733.2	49744	10.25	23.95	1099.75	< LD	32.2
10	Basurero estrato cultural (carbón) perfil B	< LD	17745	< LD	28.55	494.7	< LD	< LD
11	Basurero estrato cultural perfil C	462.1	17174	< LD	< LD	457.9	< LD	30.25
12	Basurero perfil D Long 50 cm prof 50 cm	395.2	17290	< LD	Nd	625.2	< LD	< LD
13	Basurero perfil D Long 100 cm prof	592.85	26525	10.1	38	501.15	< LD	< LD

	50 cm							
14	Basurero estrato cultural perfil D	550.15	25044	6.25	33.2	< LD	< LD	< LD

Fuente: Datos experimentales.. < LD :Menor al Límite de detección 0.01ppm

Tabla No. 5

**Determinación de pH_(1:2) en muestras de suelo del Pozo de Excavación NJO 2-2-C Plataforma Sur
Sitio Arqueológico El Naranja Mixco.**

No.de muestra	Datos de la muestra	pH (Promedio de 3 determinaciones)	Desviación Estándar
1	M2P Area arqueológica	5.29	0.13
2	NJO2 -2B Depósito 94 cm de profundidad	6.23	0.30
3	Suelo Pastizal	5.82	0.08
4	M3 NJO-2B Superficial	5.90	0.06
5	Basurero perfil A Prof 50 cm long 50 cm	5.85	0.13
6	Basurero estrato 3 perfil A	5.96	0.30
7	Basurero estrato 4 perfil A	6.02	0.23
8	Basurero estrato 5 perfil A	6.08	0.18
9	Basurero estrato 6 estéril perfil A	6.05	0.29
10	Basurero estrato cultural (carbón) perfil B	6.00	0.15
11	Basurero estrato cultural perfil C	5.31	0.11
12	Basurero perfil D Long 50 cm prof 50 cm	5.97	0.25

13	Basurero perfil D Long 100 cm prof 50 cm	6.06	0.61
14	Basurero estrato cultural perfil D	6.07	0.48

Fuente: Datos Experimentales

Tabla No. 6

Determinación de Conductividad ^(1:2)

No.de muestra	Datos de la muestra	Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Promedio de 3 determinaciones)	Desviación Estándar
1	M2P Area arqueológica	80.3	1.12
2	NJO2 -2B Depósito 94 cm de profundidad	42.2	6.8
3	Suelo Pastizal	53.0	5.4
4	M3 NJO-2B Superficial	50.5	7.2
5	Basurero perfil A Prof 50 cm long 50 cm	49.2	8.9
6	Basurero estrato 3 perfil A	41.1	6.3
7	Basurero estrato 4 perfil A	39.9	10.7
8	Basurero estrato 5 perfil A	18.3	8.4
9	Basurero estrato 6 estéril perfil A	37.6	11.2
10	Basurero estrato cultural (carbón) perfil B	40.9	15.6
11	Basurero estrato cultural perfil C	76.7	2.5
12	Basurero perfil D Long 50 cm prof 50 cm	40.6	5.9
13	Basurero perfil D Long 100 cm prof 50 cm	36.4	9.7

Fuente: Datos Experimentales

9. DISCUSION DE RESULTADOS

9.1 Parámetro Fósforo en Suelos

De las muestras tomadas del pozo de excavación NJO2-2C (Ver Anexo 13.2) que fueron sometidas a extracción por el método de Mehlich III y analizadas por colorimetría UV-Vis (método heptamolibdato); la concentración más alta de fósforo disponible se encontró en la muestra de suelo No.10 (estrato cultural perfil B) en relación a los valores reportados para las otras muestras. Se observan dos interesantes patrones de comportamiento de fósforo en los diferentes estratos. (Ver Anexo 13.4 Gráfica 13.4.1), que se explica a continuación:

Se observa un ligero aumento en las concentraciones de fósforo determinadas en los tres primeros estratos del perfil A conforme aumenta la profundidad de los mismos.

Es posible que este comportamiento se deba a la absorción del fósforo disponible por los estratos herbáceos y arbustivos propios del área, ya que los valores menores se reportan en las muestras de suelo superficial.

Se reportan en las muestras del estrato cultural en los diferentes perfiles del pozo de excavación se reporta los valores más altos de los resultados del análisis de fósforo. Con lo que es posible relacionar la cantidad de fósforo encontrado con actividades antropogénicas propios de la época prehispánica. Los hallazgos arqueológicos indican un depósito de desechos cerámicos encontrados en el perfil B que coinciden con las concentraciones altas de fósforo. La interpretación arqueológica de los restos encontrados en este estrato indica que la mayoría fueron utilizados para rituales como por ejemplo quema de incienso y otros restos provenían de vasijas para uso culinario. (Arroyo B, 2007 p. 11) (Ver Anexo 13.3, Fig. 13.3.2)

La premisa de básica del estudio es que el ciclo del fósforo mantiene en términos constantes el contenido de su elemento en el subsuelo, pero las actividades humanas los pueden romper, incrementando la proporción en lugares donde hay residuos orgánicos en

los emplazamientos de viviendas, establos o basureros. Los efectos descritos son prolongados y por ello es posible detectar lugares donde ocurrieron las actividades humanas en el pasado. Debido a que el muestreo se realizó verticalmente en los diferentes estratos del Pozo de Excavación NJO-2-2C es posible inferir que el patrón de las concentraciones de fósforo determinadas por medio de análisis químico proporciona información complementaria sobre la temporalidad de actividades humanas prehispánicas.

El rango de valores para fósforo $PO_4\text{-P}$ determinado en los diferentes estratos fue de 1.6 - 20.5 mg/Kg, el cual comparado con otros rangos determinados en sitios arqueológicos de Petén (Terry R, Fernández F. 2002 p. 977) es bajo. Esto se debe al tipo de suelo dónde se encuentra el sitio arqueológico; en este caso el tipo de suelo se caracteriza por ser de origen volcánico con pH relativamente ácido, por lo que no se logra una fijación de fosfatos como la que se observa en suelos calcáreos propios de Petén

9.2 Parámetro Materia Orgánica:

Los resultados reportados en la Tabla No. 3 muestran valores igual o menores del 5% de materia orgánica en los diferentes perfiles del pozo de excavación, esto indica un patrón de distribución uniforme por degradación microbológica propia de la dinámica del suelo. Las muestras que presentan los valores más altos (10 % y 7 %) son las de las áreas de control: superficie de área arqueológica y superficie de pastizal respectivamente lo cual está correlacionado con la cantidad de materia vegetal depositadas en las mismas. (Ver Anexo 13.4 Gráfica 13.4.4). El área de excavación se encontraba en un sitio de bosque joven donde anteriormente existió una finca de café.

Los valores de materia orgánica (MO) mayores se encontraron en el horizonte superficial (zona de contacto entre el suelo y la biota) y van descendiendo paulatinamente en los horizontes subyacentes.

“Esto se debe básicamente a que en el horizonte superficial se produce el proceso de descomposición de plantas y animales contribuyendo al aumento de biomasa microbiana” (Zagal y Córdova, 2005, p. 186).

9.3 Análisis de Metales

De acuerdo a los espectros de Fluorescencia de Rayos X obtenidos, Ver Anexo 13.5), el hierro se reporta como elemento mayoritario en todas las muestras (habiendo presentado concentraciones entre 49,744 ppm y 2,239 ppm. Se determinó presencia de metales como titanio, rubidio, estroncio, cuya presencia es característica de suelos denominados andisoles, los cuales, según Fassbender J.,(1975) provienen de la meteorización de materiales piroclásticos producto de recientes deposiciones volcánicas, y cubren una apreciable región de América Central.

No se determinó ningún patrón de comportamiento en las concentraciones encontradas para los diferentes metales, que permitan inferir el uso de pigmentos inorgánicos en los restos de objetos cerámicos encontrados.

No pudo cuantificarse el fósforo por Rayos X ya que al analizar las preparaciones de digestión ácida de suelos y preparaciones con concentraciones conocidas de fósforo (0, 5, 10, 25 ppm) no se obtuvo ningún pico significativo correspondiente a las energías de emisión de rayos X de las líneas $K\alpha$ (2.013 keV) y $K\beta$ (2.136 keV) para fósforo. Esto indica que la sensibilidad del equipo de Fluorescencia de Rayos X es baja para un rango de concentración de Fósforo de 0 a 25 ppm.

9.4 Análisis de pH y Conductividad en Suelos

Los valores de pH determinados se encuentran en un rango de 5 a 6 unidades de pH. (Ver Anexo 13.4, Gráfica 13.4.1). Estos valores determinados que se encuentran en un rango relativamente ácido se deben principalmente a arcillas ácidas como iones hidroxialumínicos hidratados que se forman a través de reacciones en varias etapas que dan lugar a protones disponibles. (Espinosa, 2007 p 124.). Esta condición ligeramente ácida también implica una predominancia y disponibilidad de fosfatos de hierro y aluminio.

Se encontró una alta concentración de hierro total en las muestras de suelo analizadas por Fluorescencia de Rayos X, posiblemente proveniente de los compuestos mencionados con anterioridad.

Se observa en los espectros de análisis por Fluorescencia de Rayos X la presencia de aluminio en una menor proporción que el hierro. (Ver Anexo 13.4)

Cuando existen valores de pH ácidos en el suelo, se podrán formar otros compuestos fijando (HPO_4^{2-}) con cationes como el Fe^{2+} , Al^{3+} y Mn^{2+} , los cuales aumentan su solubilidad a medida que disminuye el pH (pH más ácido).

Además la presencia de fosfatos de aluminio se explica a través de las interacciones con minerales arcillosos amorfos, como la alófana, que son muy frecuentes en los suelos derivados de cenizas volcánicas

Los fosfatos de hierro, manganeso y aluminio son poco solubles en agua (con pH neutro). Así, ellos predominan en suelos ácidos.

- El pH, propiedad que evidencia las condiciones de reacción del medio (relación ácido-base) muestra los valores más bajos en superficie (ligeramente ácido), lógico de esperar si es allí donde se produce la lixiviación más intensa (arrastre en profundidad de sales solubles), mientras que en los horizontes subyacentes la alcalinidad se incrementa.

10. CONCLUSIONES.

- 10.1 No se encontró ningún patrón de comportamiento en el pH, conductividad y metales en las muestras de suelos de los diferentes estratos muestreados en el sitio arqueológico “El Naranjo”.
- 10.2 La presencia de metales tales como estroncio, titanio y rubidio indican el origen volcánico de los suelos del área arqueológica estudiada.
- 10.3 El valor más alto reportado para fósforo $PO_4\text{-P}$ fue determinado en el estrato cultural del Pozo de Excavación NJO-2-2C.
- 10.4 El rango para concentraciones de $PO_4\text{-P}$, encontradas en el estudio fue bajo debido al suelo de tipo volcánico donde se encuentra el Sitio arqueológico “El Naranjo”, Mixco.

11. RECOMENDACIONES:

- 11.1 Realizar el muestreo de estratos con equipo que permita la extracción del perfil completo de suelo con el fin de obtener información adicional de los estratos.
- 11.2 Realizar el análisis de fósforo total por la metodología de ICP-OES (Inductively Coupled Plasma), ya que permite determinar concentraciones muy bajas de fósforo en suelos.
- 11.3 Implementar análisis de rutina para fósforo tanto en estratos de pozos de excavación como en superficies de áreas habitadas, en proyectos de Rescate Arqueológico para determinar áreas de mayor actividad humana y facilitar la reconstrucción de acciones antropogénicas del pasado.

12. REFERENCIAS

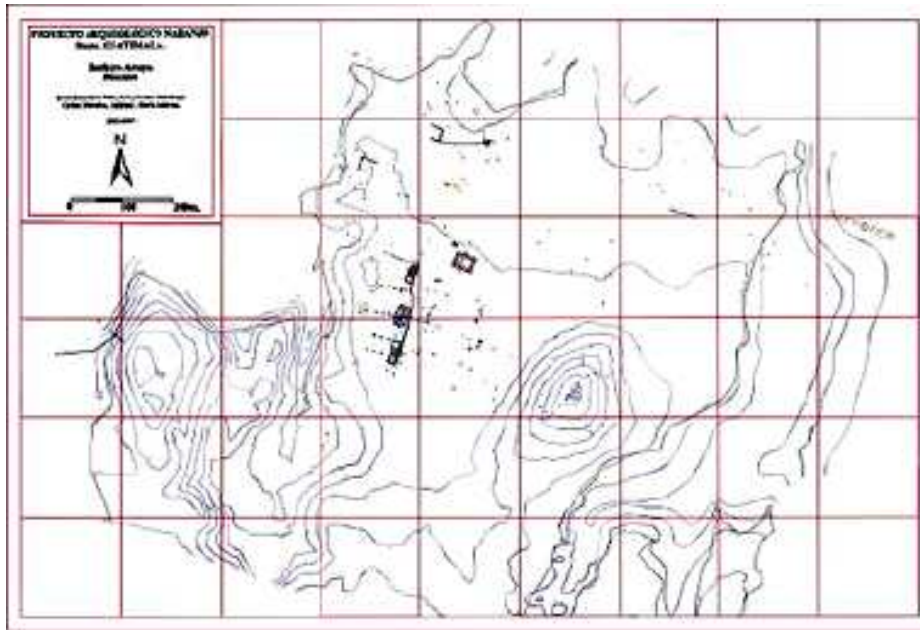
1. Arroyo, B., (2007) "Proyecto de Rescate en Naranjo: Nuevos datos de la Guatemala del Preclásico" FAMSI.
2. Barba L.A., Ortiz A., Link K.F., López Luján L., Lazos L. (1995) "Chemical Analysis of Residues in Floors and the Reconstruction of Ritual Activities at the Templo Mayor, México" ACS
3. Beibly A., (1992) "Art, Archaeological, and Analytical Chemistry" Journal Chemical Education.
4. Chaya H. (1996) "Studies of Soils from an Aleutian Island Site" Archaeological Chemistry Organic, Inorganic and Biochemical Analysis . American Chemical Society, Washington, DC.
5. De la Fuente F. (1986), "Principios de Fluorescencia de Rayos X" Universidad de La Habana, Facultad de Ciencias y Tecnología Nucleares. Cuba.
6. Elrashidi M. "Selection of an Appropriate Phosphorus Test for Soils" Soil Survey Laboratory, National Soil Survey Center. Natural Resource Conservation Service USDA.
7. Espinosa J. (2007) "Fijación de Fósforo en Suelos derivados de Ceniza Volcánica" INPOFOS Norte de América Latina.
8. Fassbender H. W. (1975) "Química de Suelos con énfasis en suelos de América Latina" Costa Rica. Editorial IICA.

9. Gavlak,D.A.,Horneck, & Miller R.O. (1994)“Plant, Soil and Water Reference Methods for the Western Region”.
10. Guiteras J., Rubio R., Fonrodona G. (1998) “Curso experimental en química analítica” Editorial Síntesis, España.
11. Matthiesen H.(2004) “In situ measurement of soil pH” Journal of Archaeological Sciencie.
12. Mors L. & Boikess R. (1987) “Chemical Principles in the Laboratory” Harper & Row. Publishers USA .
13. Orna M.V., Lambert J.(1996) “New directions in Archaeological Chemistry”Archaeological Chemistry Organic, Inorganic and Biochemical Analysis . American Chemical Society, Washington, DC.
14. Parnell J.,Terry R.,Nelson Z. (2002)“Soil Chemical Analyses Applied as an Interpretative Tool for Ancient Human Activities in Piedras Negras, Guatemala” Journal of Archaeological Sciencie.
15. Suñer L., Galantini J., Rosell R. (2005) “Cambio del Fósforo en suelos bajo diferentes rotaciones de cultivo”Informaciones Agronómicas No.25 Marzo
16. Terry R.,Fernández F.,Parnell J.,Inomata T. (2002) “The Store in the floors: Chemical signatures of ancient and modern Maya activities at Aguateca, Guatemala”

17. Wells C., Terry R, Parnell J.,Hardin P.,Jackson M.,Houston S. (2000)“Chemical Analyses of Ancient Anthrosols in Residential Areas at Piedras Negras, Guatemala”. Journal of Archaeological Science.
18. Skoog, Holler,& Nieman (2002) “Principios de Análisis Instrumental” Quinta Edición Editorial Mc Graw Hill España.
19. Skoog, West, Holler,& Crouch (2005) “Fundamentos de Química Analítica” Octava Edición International Thomson Editores México
20. Zagal, E. y Córdova, C.(2005). Soil Organic Matter Quality Indicators in a Cultivated Andisol. *Agric. Téc.* [online]., vol.65, n.2 [citado 2010-03-24], pp. 186-197 . Disponible en: <http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0365-28072005000200008&lng=es&nrm=iso>. ISSN 0365-2807. doi: 10.4067/S0365-28072005000200008.

XIII.ANEXOS

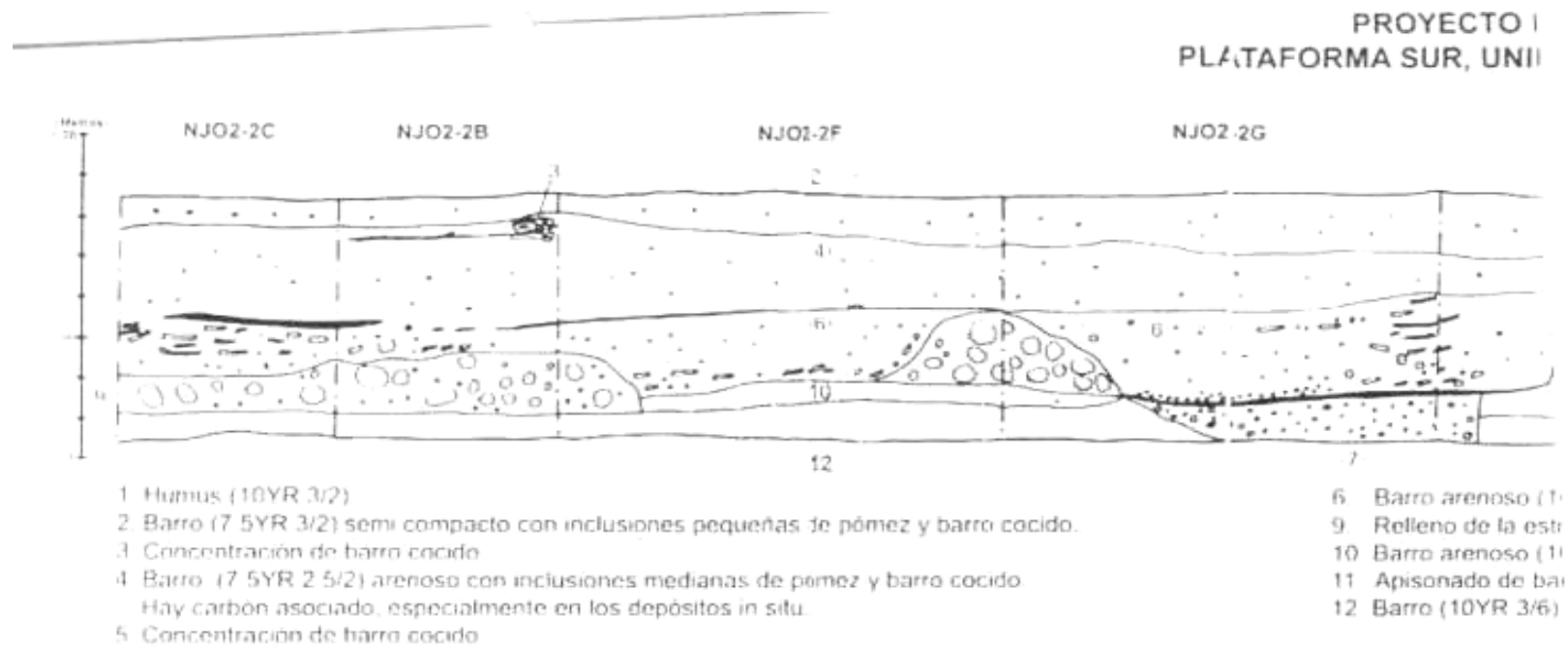
13.1 Mapa del Sitio de Excavación



Mapa topográfico del Sitio El Naranjo Mixco Guatemala. Tomado de Proyecto de

Rescate en Naranjo. Dra. Bárbara Arroyo FAMSI

13.2 Perfil Pozo de Excavación NJO 2-2C



Perfil de Pozo de

Excavación: Plataforma Sur.

Tomado de Proyecto de Rescate El Naranja. Dra. Bárbara Arroyo FAMSI.

13.3 Fotografías del Análisis de Muestras



Fig. 13.3.1 Vista General de la Plataforma Sur

Fuente Proyecto de Rescate En Naranjo Dra. Bárbara Arroyo FAMSI.



Fig.13.3.2 Fragmentos de plato

Fuente Proyecto de Rescate en Naranjo. Dra Bárbara Arroyo. FAMSI



Fig. 13.3.3 Digestión ácida de muestras de suelo



Fig.13.3.4 Reconcentración de las muestras digeridas

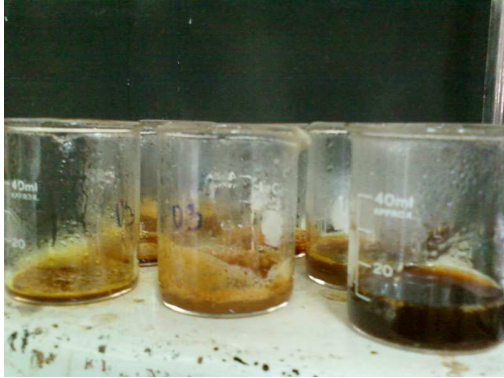


Fig.13.3.5 Eliminación de ácidos en las digestiones de suelo



Fig. 13.3.6 Evaporación de ácidos presentes en las muestras previamente digeridas.



Fig. 13.3.7 Reconstitución de muestras con agua destilada.



Fig.13.3.8 Reconstitución de muestras con HCl diluído.



Fig.13.3.9 Comparación de la muestra reconstituída con HCl (izq.) y reconstituída con Agua (der.)

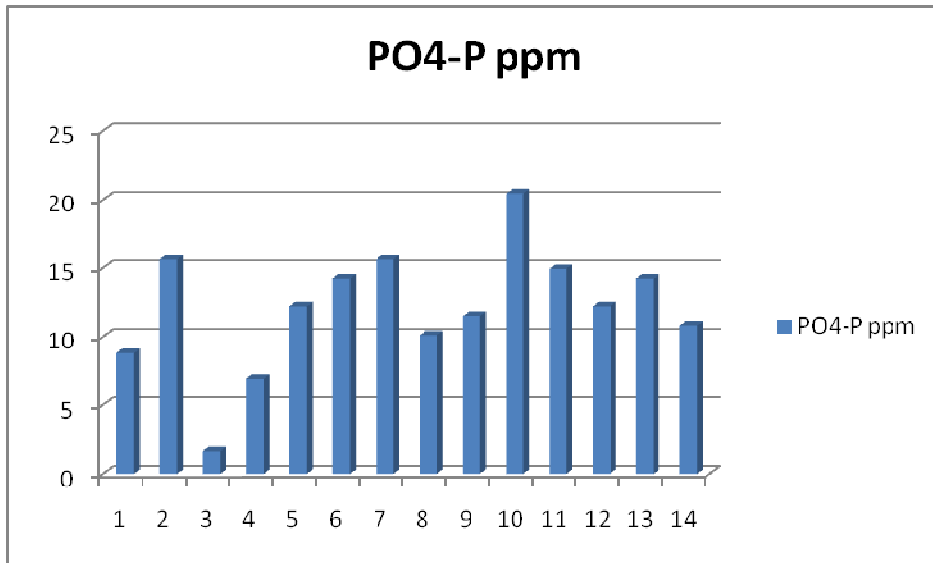


Fig.13.3.10 Secado de muestra para análisis por Fluorescencia de Rayos X

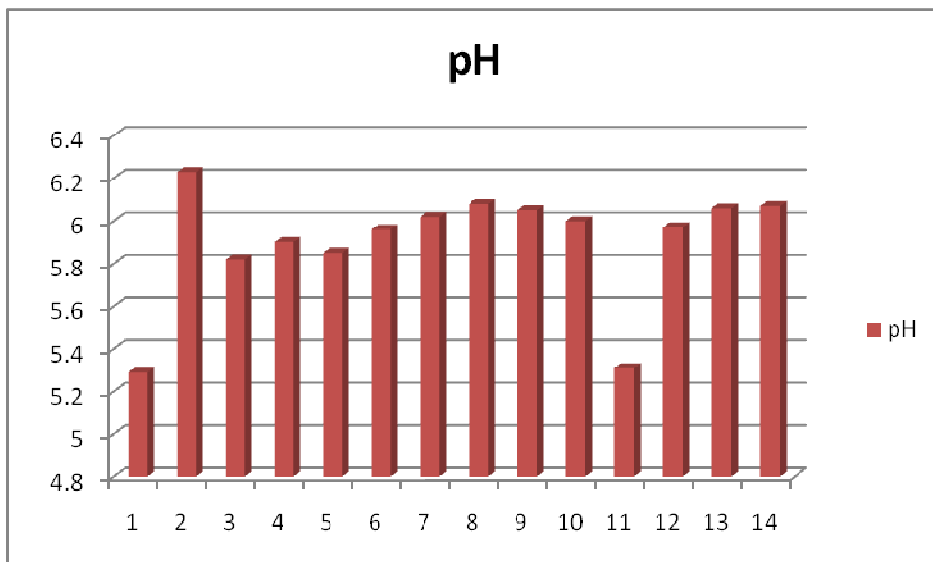


Fig.13.3.11 Muestras preparadas para análisis por Fluorescencia de Rayos X

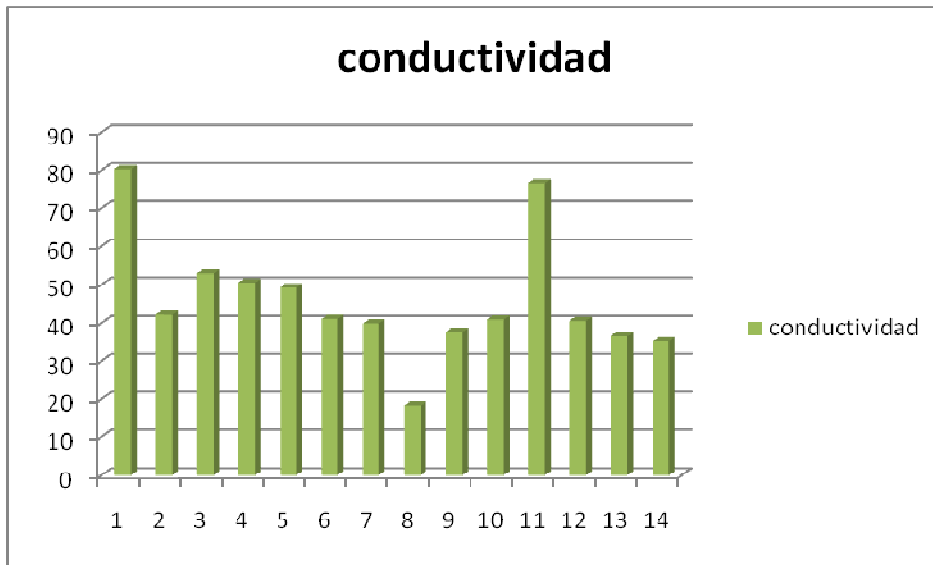
13.4 Gráficos de Resultados



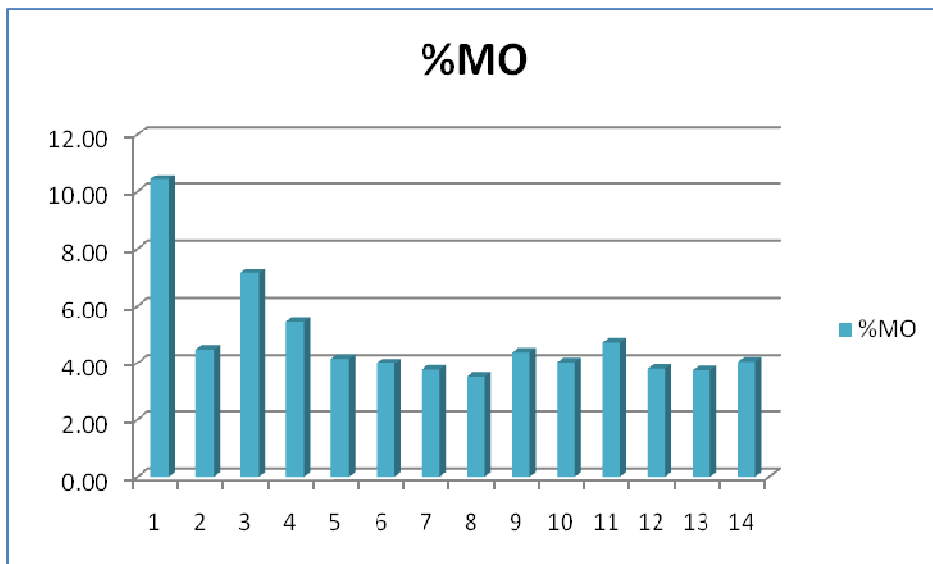
Gráfica No.13.4.1 Concentraciones de PO₄-P



Gráfica No.13.4.2 Determinación de pH

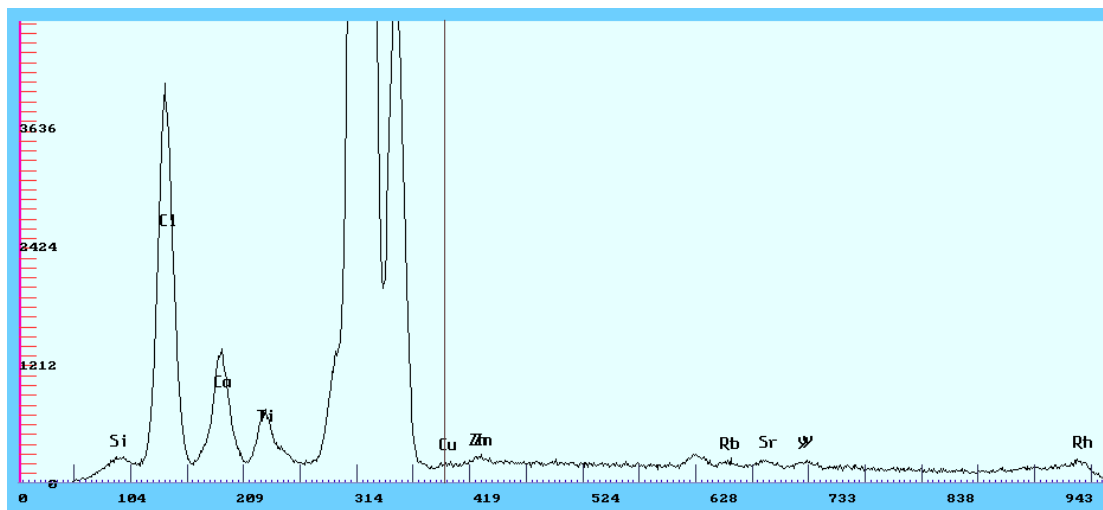


Gráfica No. 13.4.3 Determinación de Conductividad en $\mu\text{S}/\text{cm}$.

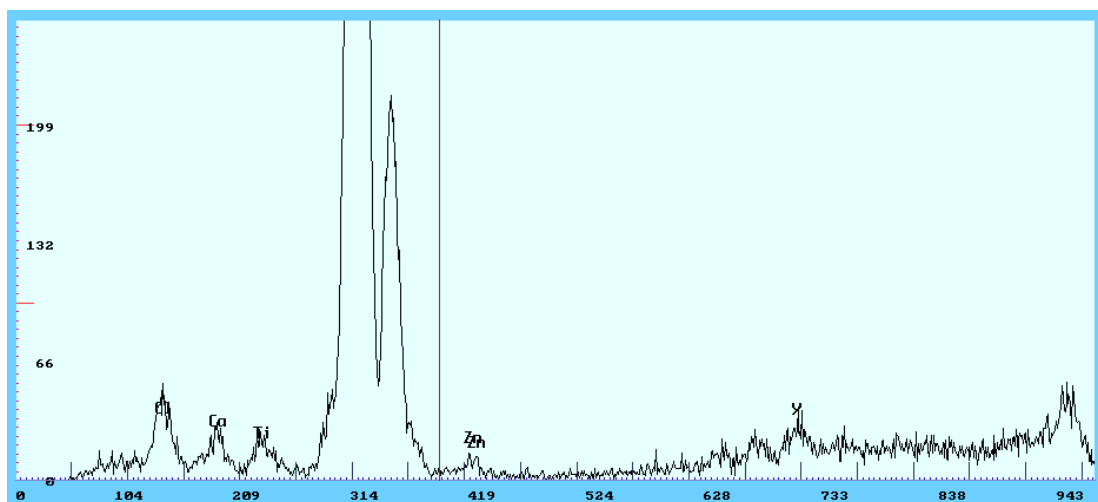


Gráfica No.13.4.4 Determinación del porcentaje de Materia Orgánica.

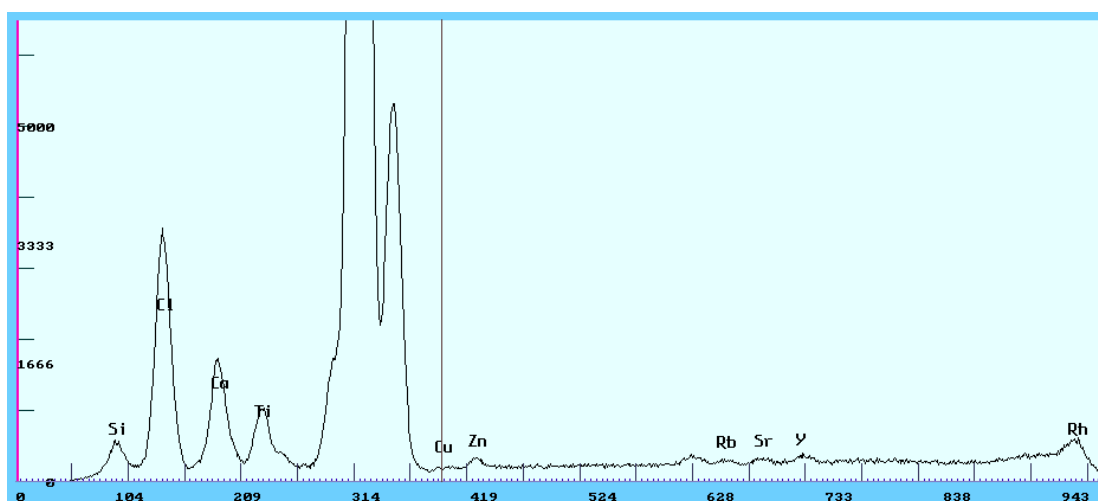
13.5 Espectros Fluorescencia de Rayos X



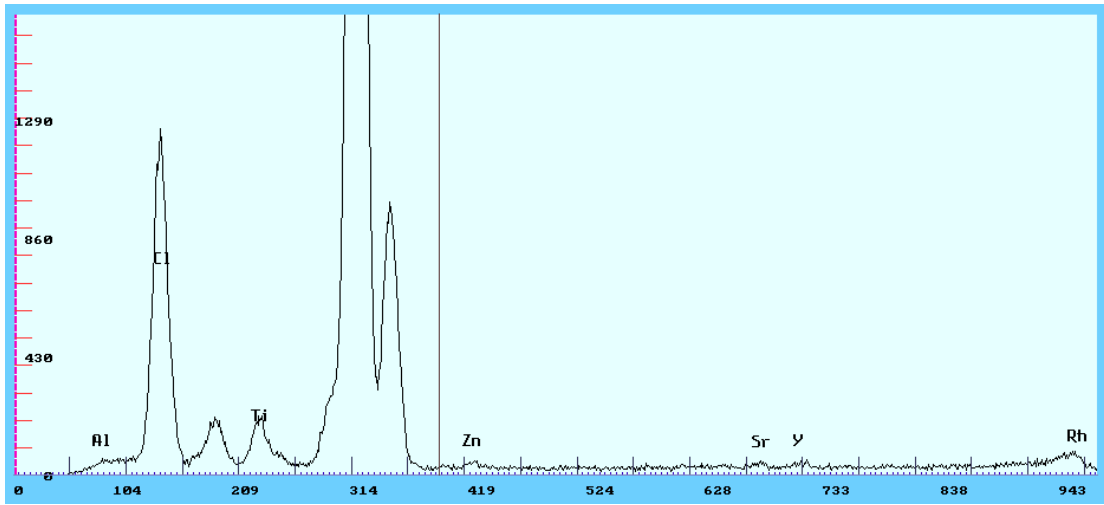
13.5.1 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 01



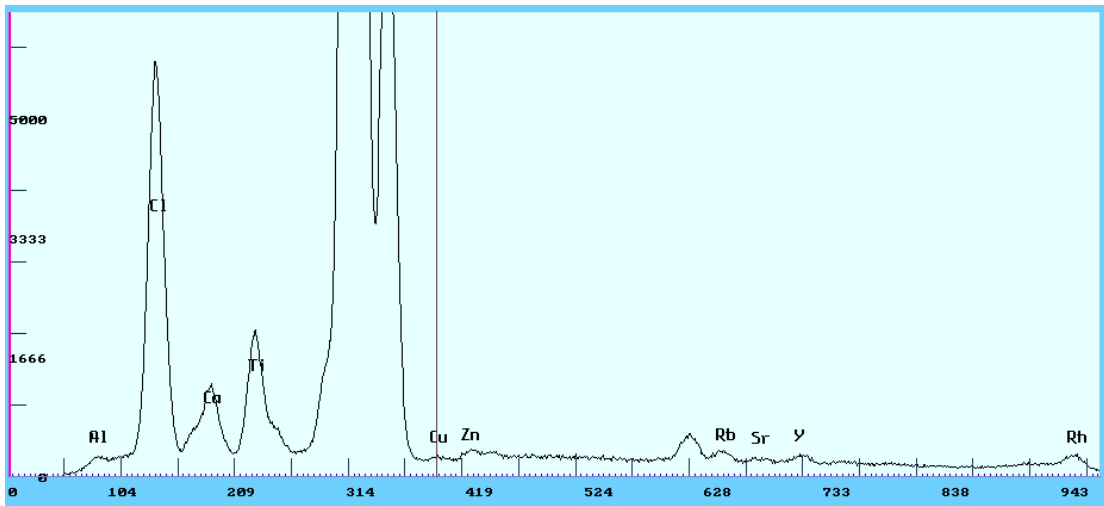
13.5.2 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 02



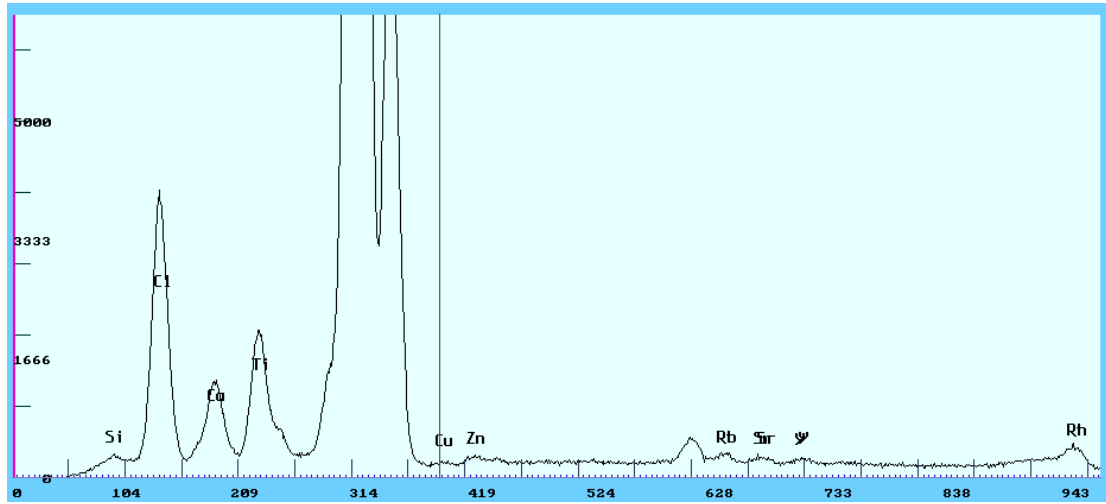
13.5.3 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 03



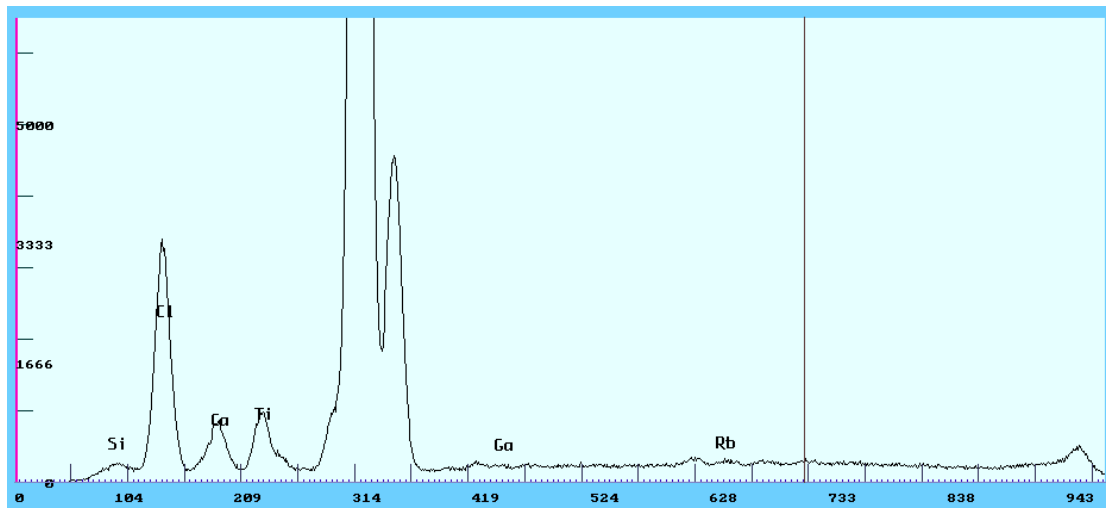
13.5.4 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 04



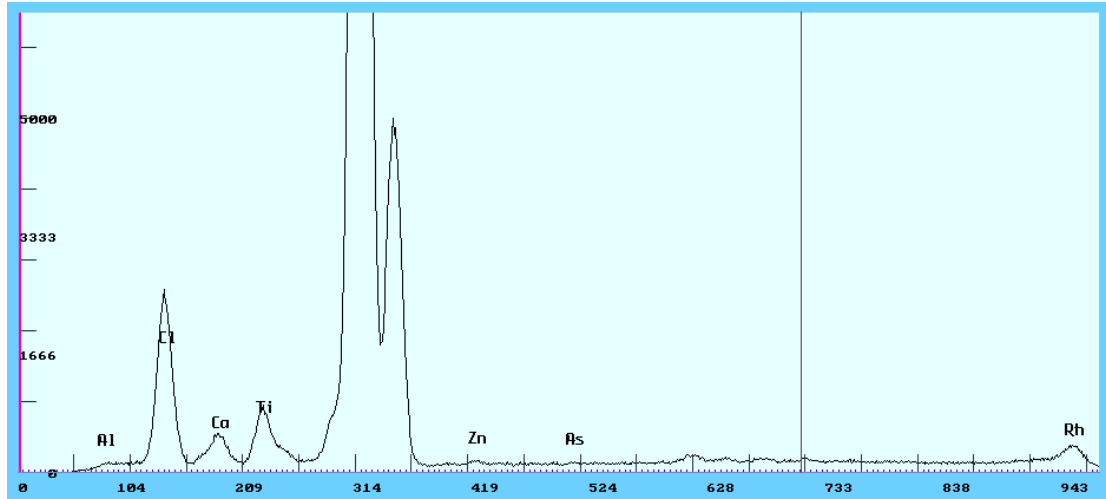
13.5.5 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 05



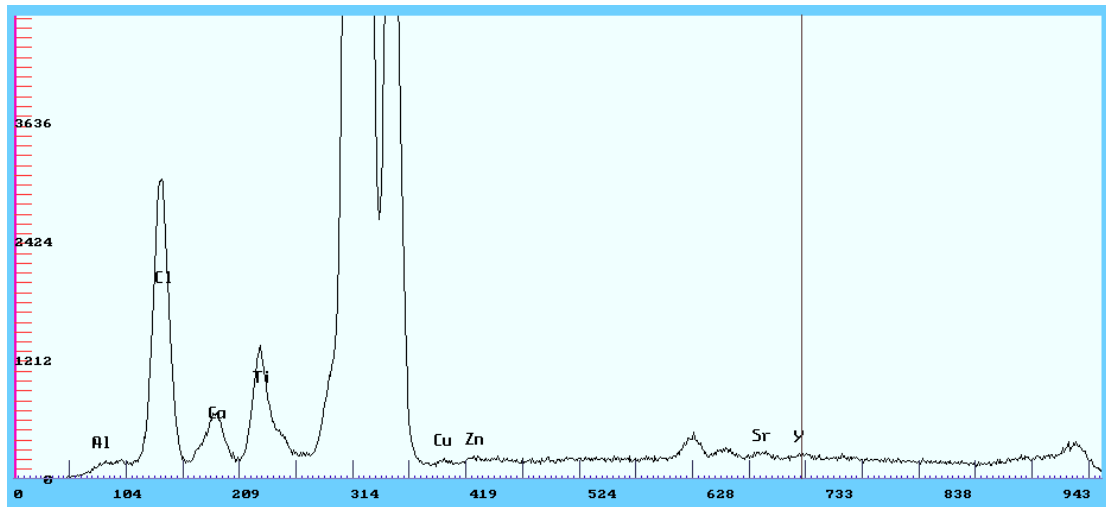
13.5.6 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 06



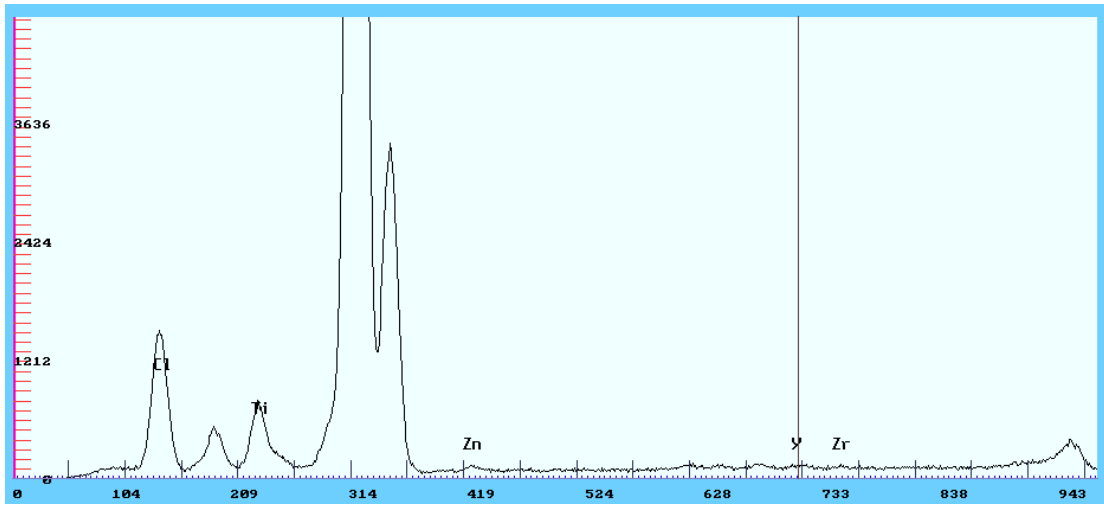
13.5.7 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 07



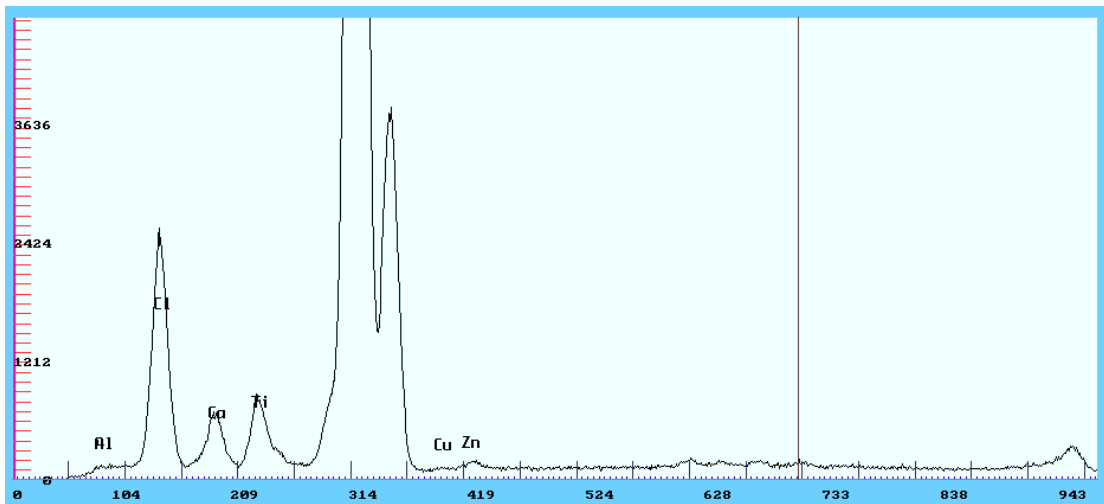
13.5.8 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 08



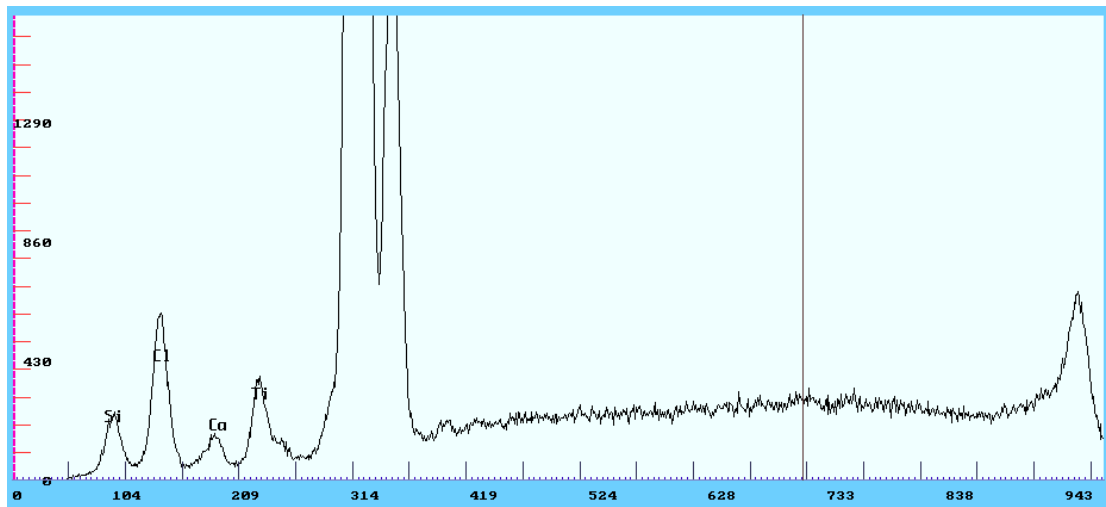
13.5.9 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 09



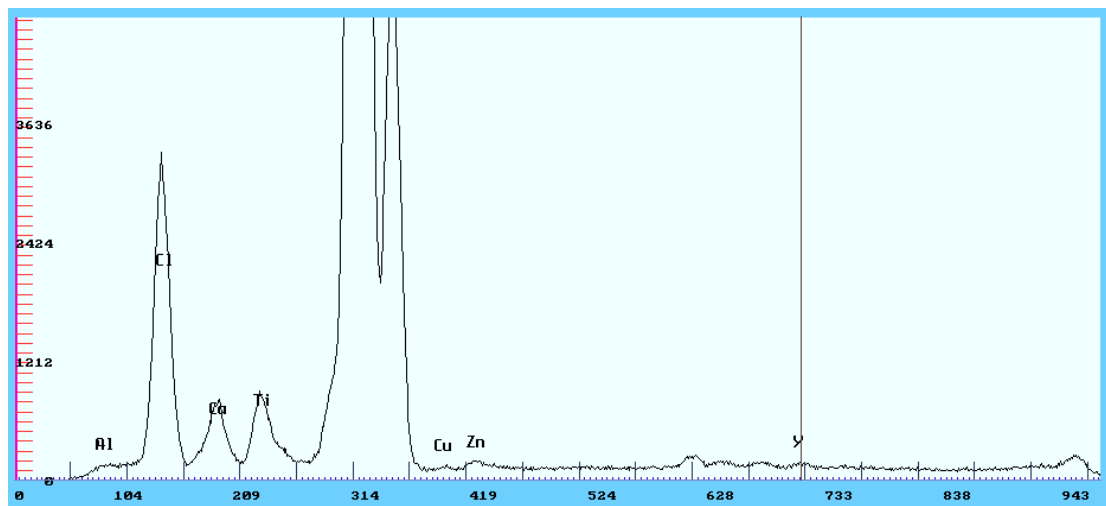
13.5.10 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 10



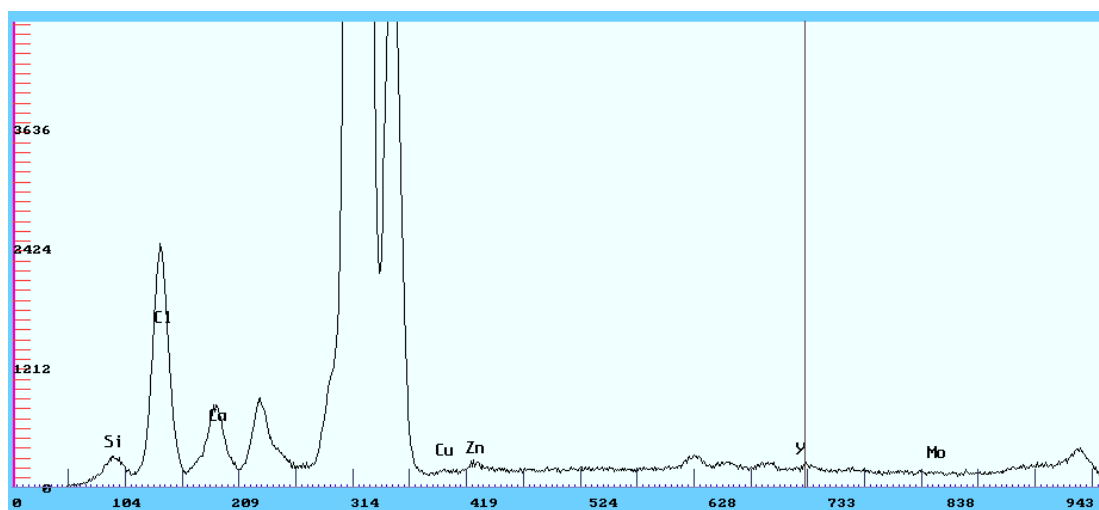
13.5.11 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 11



13.5.12 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 12



13.5.13 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 13



13.5.14 Espectro de Fluorescencia de Rayos X de Muestra 14