



FILO:UBA
Facultad de Filosofía y Letras
Universidad de Buenos Aires

G

Alcances y limitaciones de distintos métodos para medir fósforo en sedimentos arqueológicos

Un caso de estudio en el noroeste argentino

Autor:

Díaz País, Elena

Tutor:

Kligmann, Débora M.

2007

Tesis presentada con el fin de cumplimentar con los requisitos finales para la obtención del título Licenciatura de la Facultad de Filosofía y Letras de la Universidad de Buenos Aires en Ciencias Antropológicas.

Grado



FILO:UBA
Facultad de Filosofía y Letras

FILODIGITAL
Repositorio Institucional de la Facultad
de Filosofía y Letras, UBA

Alcances y limitaciones de distintos métodos para medir fósforo en sedimentos arqueológicos.

Un caso de estudio en el noroeste argentino.

Elena Díaz País

Directora: Dra. Débora M. Kligmann

Tesis de Licenciatura en Ciencias Antropológicas - Orientación Arqueología



2007

Facultad de Filosofía y Letras
Universidad de Buenos Aires

Papapo, Mamama y Papá, son mis tres ángeles de la guarda.

Brisa Nahir, sos mucho más que la luz de mis ojos.

Este logro y todo mi esfuerzo es un regalo para ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada quiero agradecerle a la persona que me abrió las puertas de la Geoarqueología y me dio la oportunidad de trabajar con ella. A la Dra. Débora Kligmann, no sólo por ser mi directora, sino también por confiar en mí. Gracias por no dejarme bajar los brazos e insistirme para que siga adelante. Sus valiosos comentarios y correcciones me enseñaron a pensar y contribuyeron a darle forma a esta tesis. Sin su apoyo todo este trabajo hubiera sido imposible.

A la Dra. Verónica Williams por permitirme ser parte de su equipo de investigación y participar del Proyecto PICT 14425 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. A M. Paula Villegas y a M. Soledad Gheggi por su enorme compañerismo y por haberme cedido algunas de las imágenes aquí presentadas.

Sólo aquel que intenta incursionar en el campo de otra disciplina sabe lo difícil que es encontrar alguien que se interese en nuestros interrogantes y desee ayudarnos. Afortunadamente el largo camino que tuve que transitar ha llegado a su fin gracias a la colaboración de algunos científicos ajenos a la Arqueología. Por eso quiero agradecerle a Guillermo Blasiyh Nuño por su interés y valiosa ayuda. A la Lic. Silvia López, jefa del laboratorio de Agroecología del Grupo Agronómico del Centro Atómico Ezeiza (C.N.E.A.), por abrirme las puertas de su laboratorio y permitirme trabajar allí. No hay palabras que sinteticen mi gratitud hacia la Ing. Agr. (MsSc) Susana Rojas de Tramontini, quien solidariamente me cedió su tiempo, interés y entusiasmo. El destino me ha permitido conocer a una persona maravillosa siempre dispuesta a ayudar y contagiar su buen humor. A Antonio Solís le agradezco su paciencia e infaltable ayuda en el laboratorio. Finalmente me gustaría recordar a toda la gente de la División Agropecuaria del Centro Atómico

Ezeiza (C.N.E.A.). A todos ellos gracias por hacerme sentir cómoda y dejarme participar de esos desopilantes desayunos.

A Nico, Rey y Charly por ser tan distintos y buenos hermanos, cada uno puso su granito de arena en esta tesis. Es maravilloso que dos personas puedan traer al mundo seres tan valiosos como ustedes y, a pesar de las innumerables peleas de hermanos, siempre van a tener un lugar muy especial en mi corazón. Mamá gracias por acompañarme, interesarte y leer cada escrito de mi carrera. Admiro tu fortaleza y vigor para seguir adelante a pesar de todo. A vos y a Papá, gracias por enseñarme que la dedicación y el esfuerzo siempre dan buenos frutos.

Naty, mi hermana del alma, tus palabras siempre son una brisa de aire fresco. Gracias por tu compañía omnipresente y los pequeños detalles que me alegran los días más tristes. No puedo evitar decir que tu sensibilidad y dulzura son admirables.

Cris no alcanzan las palabras para agradecerte la paciencia, la entrega y el amor inconmensurable que me obsequias todos los días. Gracias por regalarme la hermosa princesa que hoy ilumina nuestras vidas. Brisa sos el fruto de un verdadero amor...

Finalmente, mis dulces recuerdos a quienes hoy no están físicamente pero me acompañan en espíritu y alma, jamás los voy a olvidar...

Sin más para decir, el resto de estas páginas son sólo mías.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. Objetivos	15
1.2. Organización de la tesis	16
2. MARCO TEÓRICO	18
2.1. La Geoarqueología y los estudios sedimentológicos	19
2.2. El fósforo	21
2.2.1. Fósforo <i>vs.</i> Fosfato	23
2.2.2. Diferentes definiciones del fósforo	24
a. Según su composición química	24
b. Según su solubilidad	27
c. Según su disponibilidad para las plantas	28
d. Según su origen	28
2.2.3. El ciclo del fósforo	29
2.2.4. Relación con otras variables sedimentológicas	31
a. pH	31
b. Granulometría y mineralogía	32
c. Tiempo	33
2.2.5. Fuentes del fósforo	34
a. Procedencia geológica	34
b. Procedencia vegetal	34
c. Procedencia animal	35
d. Procedencia antrópica	36
3. ANTECEDENTES	39
3.1. Los análisis de fósforo en la Arqueología	39

3.2. Los usos arqueológicos del fósforo	43
3.3. Los análisis de fósforo en la Arqueología argentina	44
3.4. Evaluación de distintos métodos para medir fósforo	45
4. PROCEDENCIA DE LAS MUESTRAS	52
4.1. Tolombón	52
4.2. Tambo de Angastaco	56
5. METODOLOGÍA	59
5.1. La elección de los métodos	59
5.2. Comparación de los métodos	60
5.3. Comparación de los valores de fósforo	65
5.4. Expectativas	66
6. MÉTODOS Y TÉCNICAS	68
6.1. Método 1	68
6.1.1. Reactivos necesarios	68
6.1.2. Preparación de las soluciones	68
6.1.3. Procedimiento de extracción de fósforo	69
6.1.4. Procedimiento de determinación de fósforo	69
6.1.5. Testeo del método	71
6.1.6. Procedimiento de cuantificación del método	72
6.2. Método 2	73
6.2.1. Procedimiento de extracción de fósforo	73
6.2.2. Procedimiento de determinación de fósforo	74
6.2.3. Testeo del método	75
6.2.4. Procedimiento de cuantificación del método	75
6.3. Método 3	75
6.3.1. Reactivos necesarios	76

6.3.2. Preparación de las soluciones	76
6.3.3. Procedimiento de extracción de fósforo	79
6.3.4. Procedimiento de determinación de fósforo	80
6.3.5. Testeo del método	83
6.3.6. Procedimiento de cuantificación de fósforo	83
6.4. Método 4a	85
6.4.1. Procedimiento de extracción de fósforo	86
6.4.2. Procedimiento de determinación de fósforo	86
6.4.3. Testeo del método	87
6.5. Método 4b	88
7. RESULTADOS	89
7.1. Método 1	89
7.1.1. Costos de uso	89
7.1.2. Accesibilidad	92
7.1.3. Eficiencia	93
7.1.4. Confiabilidad	94
7.2. Método 2	94
7.2.1. Costos de uso	94
7.2.2. Accesibilidad	95
7.2.3. Eficiencia	96
7.2.4. Confiabilidad	96
7.3. Método 3	97
7.3.1. Costos de uso	97
7.3.2. Accesibilidad	98
7.3.3. Eficiencia	99
7.3.4. Confiabilidad	99
7.4. Método 4a	100
7.4.1. Costos de uso	100

7.4.2. Accesibilidad	101
7.4.3. Eficiencia	101
7.4.4. Confiabilidad	101
7.5. Método 4b	102
7.5.1. Costos de uso	102
7.5.2. Accesibilidad	102
7.5.3. Eficiencia	103
7.5.4. Confiabilidad	103
7.6. Comparación de los valores de fósforo	103
7.6.1. Método 1	103
7.6.2. Método 2	104
7.6.3. Método 3	104
7.6.4. Métodos 4a y 4b	105
7.6.5. Fósforo y pH	105
8. DISCUSIÓN	106
8.1. Método 1	106
8.2. Método 2	107
8.3. Método 3	110
8.4. Métodos 4a y 4b	111
8.5. Comentarios sobre los valores de fósforo	112
9. CONCLUSIONES	120
BIBLIOGRAFÍA	124
APÉNDICE	138

ÍNDICE DE TABLAS

EN EL TEXTO:

3.1: Valores de fósforo propuestos por Eidt para el <i>Ring Test</i> .	47
3.2: Calibración del método de Eidt propuesta por Smyth <i>et al.</i> (1995).	49
3.3: Calibración del método de Eidt propuesta por Eugenio y Murgo (1996-1998).	49
6.1: Escala de medición de fósforo para el Método 1.	71
6.2: Preparación de la curva de calibración de fósforo para el Método 3.	81
7.1: Detalle de cada método según las variables medidas.	90

EN EL APÉNDICE:

7.2: Detalle de la inversión inicial necesaria para el Método 1.	139
7.3: Detalle de los materiales que se deben reponer cada 100 muestras para el Método 1.	139
7.4: Detalle del material de laboratorio necesario para realizar el Método 1.	139
7.5: Detalle de la inversión inicial necesaria para el Método 2.	140
7.6: Detalle de los materiales que se deben reponer cada 100 muestras para el Método 2.	140
7.7: Resultados obtenidos en la experimentación con el tipo de agitación utilizada para extraer el fósforo.	140
7.8: Detalle de la inversión inicial necesaria para el Método 3.	141
7.9: Detalle de los materiales que se deben reponer cada 100 muestras para el Método 3.	141

7.10: Detalle del material de laboratorio necesario para realizar el Método 3.	141
7.11: Detalle de la inversión inicial necesaria para el Método 4a.	142
7.12: Detalle de los materiales que se deben reponer cada 100 muestras para el Método 4a.	142
7.13: Detalle del material de laboratorio necesario para realizar los Métodos 4a y 4b.	142
7.14: Detalle de la inversión inicial necesaria para el Método 4b.	143
7.15: Detalle de los materiales que se deben reponer cada 100 muestras para el Método 4b.	143
7.16: Resultados finales de todos los métodos para cada muestra.	144
7.17: Resultados del Método 1 para todas las muestras.	148
7.18: Coeficiente de correlación (r) entre los distintos métodos.	151
7.19: Coeficiente de correlación (r) entre el pH y el fósforo	151
7.20: Muestras consideradas para calcular la correlación (r).	152
7.21 a 7.36: Planillas de cuantificación del Método 3.	153
7.37: Resultados obtenidos para cada muestra con el Método 3.	163

ÍNDICE DE FIGURAS

EN EL TEXTO:

2.1: Distintos tipos de fósforo.	25
2.2: Ciclo del fósforo en el suelo.	30
2.3: Grado de fijación de los distintos tipos de fosfatos según el pH del suelo.	33
2.4: Ejemplos de actividades y su consecuente descarte de fósforo en los sedimentos.	38
4.1: Ubicación de los sitios de donde provienen las muestras de sedimentos.	53
4.2: Plano del sitio Tolombón (Valle Yocavil, Salta).	54
4.3: Plano del sitio Tambo de Angastaco (Valle Calchaquí, Salta).	57
6.1: Esquema de los anillos que se desarrollan sobre el papel de filtro en el Método 1.	70
6.2: Escalas de colores elaboradas para el Método 1.	71
6.3: Esquema del <i>checker disk</i> del Método 2.	74
6.4: Ejemplo de curva de calibración correcta (Método 3).	85
8.1: Correlación entre el Método 1 y el Método 2.	113
8.2: Correlación entre el Método 1 y el Método 3.	113
8.3: Correlación entre el Método 2 y el Método 3.	113
8.4: Correlación entre el Método 2 y el Método 4b.	113
8.5: Correlación entre el Método 3 y el Método 4b.	113
8.6: Resultados de todas las muestras del sitio Tolombón para todos los métodos.	115

8.7: Resultados de todas las muestras del sitio Tambo de Angastaco para todos los métodos.	116
8.8: Valores menores a 200 ppm en las muestras del sitio Tolombón para todos los métodos.	117
8.9: Valores menores a 200 ppm en las muestras del sitio Tambo de Angastaco para todos los métodos.	117
8.10: Correlación entre el pH y el Método 1.	119
8.11: Correlación entre el pH y el Método 2.	119
8.12: Correlación entre el pH y el Método 3.	119
8.13: Correlación entre el pH y el Método 4a.	119
8.14: Correlación entre el pH y el Método 4b.	119
 EN EL APÉNDICE	
7.1 a 7.5: Curvas de calibración preparadas diariamente (Método 3).	153

ÍNDICE DE FOTOS

EN EL TEXTO:

4.1: Vista general del sector <i>Conoide</i> de Tolombón.	55
4.2: Vista general del Tambo de Angastaco.	58
6.1: Papel de filtro resultante una vez agregados los dos reactivos del Método 1.	70
6.2: Elementos suministrados por el kit de Hanna Instruments (Método 2).	73
6.3: Agitador utilizado para la extracción de fósforo con el Método 3.	79
6.4: Filtrado de las muestras en el Método 3.	80
6.5: Desarrollo del color en las muestras según el Método 3.	81
6.6: Ejemplo de muestras arqueológicas que desarrollaron mucho color (Método 3).	81
6.7: Curva de calibración preparada para la determinación de fósforo con el Método 3.	82
6.8: Espectrofotómetro utilizado para la determinación de fósforo con el Método 3.	83
6.9: Cubetas para espectrofotómetro con las muestras coloreadas (Método 3).	83
6.10: Elementos suministrados por el kit de Lovibond (Métodos 4a y 4b).	87

1. INTRODUCCIÓN

En la formación del registro arqueológico intervienen procesos tanto culturales como naturales que alteran las características físico-químicas de la matriz sedimentaria de un sitio (Stein 1987). Los datos sedimentológicos se complementan con los vestigios macro y microscópicos, a veces corroborando los datos de los restos materiales y en otras ocasiones brindando información alternativa. Asimismo, en varios casos son el único registro del que se dispone. Por lo tanto, al considerar en una investigación sólo los elementos reconocibles a ojo desnudo se está dejando de lado una importante fracción de información sobre las actividades humanas pasadas (Stein y Farrand 1985).

Recuperar la información sedimentológica de un sitio requiere de técnicas particulares de otras disciplinas que se escapan de la recolección tradicional de material arqueológico en el campo, quedando fuera de la mayoría de las investigaciones. En este contexto, cada vez es más frecuente encarar dichos estudios desde la Geoarqueología que proporciona un marco de referencia para comprender los procesos naturales y culturales de formación (Stein 1985, 2001) y estimar el grado de resolución e integridad que presentan los depósitos provenientes de los sitios. Debido a que este enfoque implica un trabajo interdisciplinario, el recurrir a este tipo de datos es una problemática especial que debe ser tomada en cuenta desde la concepción de cualquier proyecto de investigación (Gladfelter 1977; Hassan 1978). Además, si no se conoce qué tipo de información brindan los estudios sedimentológicos y cómo se deben interpretar los datos, éstos no son útiles para responder ninguna pregunta arqueológica y pasan a ser un mero apéndice sin aplicación directa a la Arqueología (Kligmann 2003; Rapp y Hill 1998). Muchas veces se cree que un trabajo es más científico cuando se usan muchos métodos. Sin embargo, no se trata de la cantidad sino de

elegir aquellos métodos que sean adecuados al problema (Sánchez *et al.* 1996).

Entre todas las variables físico-químicas frecuentemente consideradas en los análisis sedimentológicos, el contenido de fósforo es el indicador más utilizado en Arqueología debido a que proporciona abundante información sobre las ocupaciones humanas pasadas (Stein 1987). Por otra parte, dada la importancia de este elemento para la supervivencia de las plantas y la interpretación arqueológica, en el marco de la Agronomía y de la Arqueología se han desarrollado varias técnicas diferentes para determinar la presencia de distintos tipos de fósforo. Por lo tanto, antes que nada, es necesario elegir el mejor método disponible para medir dicha variable de acuerdo a la problemática que se desea resolver. Sin embargo, esa elección no se puede realizar correctamente si no se conocen la teoría subyacente, la instrumentación y sus costos, y las posibilidades de las distintas técnicas. Ya que los resultados obtenidos varían en función del método elegido y no todos ellos son igualmente adecuados para analizar muestras de sedimentos arqueológicos (Holliday y Stein 1989).

En la literatura arqueológica se pueden rastrear diferentes usos del fósforo presente en los sedimentos y distintas técnicas para medirlo. No obstante, en la Arqueología argentina no son ampliamente conocidas las potencialidades informativas de los análisis de fósforo ni tampoco las técnicas disponibles para su medición, siendo pocos los trabajos en los que se recurre al uso de esta variable. Por lo tanto, en esta tesis se propone testear algunos métodos de análisis disponibles para los arqueólogos. Para ello se utilizaron muestras de sedimentos procedentes de los sitios arqueológicos Tolombón y Tambo de Angastaco ubicados en los valles Yocavil y Calchaquí respectivamente (provincia de Salta). Esta propuesta y todos los análisis que se llevaron a cabo se enmarcaron dentro del *Proyecto PICT 14425* de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (“Producción y consumo de comida en el Imperio Inca: alimentos y cultura material en contextos domésticos y estatales del Noroeste Argentino”),

dirigido por la Dra. Verónica Williams.

1.1. OBJETIVOS

La problemática de esta tesis surgió a partir de un trabajo anterior (Kligmann 2003), en el cual el fósforo resultó de gran utilidad para conocer la intensidad de la ocupación humana en tres sitios arqueológicos del NOA (Alero 12, Corral de San Francisco y Tambo de San Francisco ubicados en la Puna meridional catamarqueña argentina) (Kligmann 2003). En esa ocasión se midió el fósforo con un kit agronómico (La Motte Co., Maryland) destinado para los productores agropecuarios. Sin embargo, dicho equipo tenía un límite de medición que era sobrepasado por muchas de las muestras arqueológicas. Es decir que era posible afirmar que dichas muestras tenían más de determinada cantidad de fósforo, pero esta cantidad no podía ser cuantificada (Kligmann 2003). Por lo tanto se propuso buscar un método que permitiera cuantificar altas concentraciones de fósforo. Por otra parte, uno de los objetivos actuales del equipo de investigación al cual pertenezco es montar, en la medida de lo posible, un laboratorio de análisis de geoarqueología (para medir distintas variables sedimentológicas, entre ellas el fósforo).

A partir de todo lo mencionado se planteó como objetivo principal de este trabajo evaluar los alcances y limitaciones de cuatro métodos de medición de fósforo en muestras de sedimentos arqueológicos. Estos métodos fueron elegidos en función de que sean accesibles y puedan ser realizados por un equipo de Geoarqueología con lugar de trabajo en el Instituto de Arqueología de la Facultad de Filosofía y Letras (UBA).

Dentro de este gran marco se pueden enumerar varios objetivos particulares que guiaron este trabajo. Los mismos son:

- Conocer la dinámica del fósforo en suelos y sedimentos naturales.
- Profundizar el conocimiento de las posibles fuentes antrópicas del fósforo y su modificación del substrato natural.
- Testear los métodos elegidos en función de sus costos de uso, accesibilidad, eficiencia y confiabilidad.
- Corroborar si existe o no alguna correlación entre los resultados obtenidos a partir de distintas metodologías.

Debido a que las expectativas relevantes a los últimos dos objetivos particulares fueron planteadas para cada uno de los métodos, las mismas se encuentran al final de la Metodología (capítulo 5).

1.2. ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

En este **primer capítulo** se presentaron los lineamientos generales que guiaron la tesis de licenciatura. El **segundo capítulo** se encuentra dividido en dos secciones diferentes. En primer lugar se presenta el marco teórico general en el cual se inscribe el trabajo, es decir la Geoarqueología. Dado que esta orientación teórico-metodológica ya fue tratada extensamente en varios trabajos, aquí sólo se describen algunos conceptos generales. En una segunda instancia se detallan las características químicas del fósforo y su dinámica en el suelo, haciéndose especial énfasis en aquellos puntos importantes para la interpretación arqueológica.

En el **tercer capítulo**, correspondiente a los antecedentes, se describe la historia y usos de los estudios de fósforo en la Arqueología. Luego se detallan brevemente aquellos trabajos de la Arqueología Argentina que recurren al fósforo para resolver diferentes problemáticas. Por último se describen algunos trabajos que utilizan distintos tipos de técnicas relevantes para esta tesis.

En el **cuarto capítulo** se describen brevemente las características generales de los sitios de los cuales provienen las muestras aquí utilizadas. En este caso, el objetivo es contextualizar el trabajo para que el lector se ubique. Sin embargo, no se brindan detalles específicos de la procedencia de las muestras dado que la interpretación del significado arqueológico de los resultados de fósforo no es un objetivo de esta tesis.

En el **quinto capítulo** se presentan las pautas metodológicas que se tuvieron en cuenta para evaluar cada uno de los métodos y comparar sus resultados. En cambio, en el **capítulo seis** se detallan minuciosamente todos los pasos a seguir para llevar a cabo cada uno de los métodos elegidos. Básicamente se presentan por separado los reactivos necesarios, la preparación de las soluciones, el procedimiento de extracción y el de determinación del fósforo.

En el **capítulo siete** se comentan los resultados de acuerdo a dos grandes ejes. En primer lugar se tienen en cuenta todas las características de cada método según las pautas planteadas en el capítulo cinco. En una segunda etapa se presentan los resultados numéricos de las diferentes técnicas y las posibles relaciones entre ellos.

Finalmente, en los **capítulos ocho y nueve** se discuten los resultados descritos en el capítulo anterior para arribar a las conclusiones generales del presente trabajo (**capítulo diez**). Finalmente se encuentra la **Bibliografía** y el **Apéndice** que contiene la base de datos del capítulo siete (Resultados).

2. MARCO TEÓRICO

En un sitio arqueológico es posible encontrarse con distintos tipos de restos materiales que, a rasgos generales, pueden ser diferenciados de acuerdo a su tamaño. De esta manera es posible definir dos grandes grupos: los *macroscópicos* (es decir, aquellos que pueden ser diferenciados a ojo desnudo) y los *microscópicos* (que incluyen los microvestigios¹). Asimismo hay que destacar la existencia de un componente *químico* en el registro arqueológico (que comprende variables como materia orgánica, carbonatos, pH y fósforo, entre otras tantas) (D. Kligmann com. pers.). Cuando se excava un sitio es posible encontrar alguno de los dos primeros tipos de registro mencionados. En estos casos, los análisis sedimentológicos aportan información al conjunto. Esto enriquece la interpretación ya que, si bien todas las variables no brindan la misma información, se complementan y sustentan mutuamente (Barba y Ortiz 1992).

Sin embargo, la escasez o falta del registro macro o microscópico, o de ambos no siempre implica una ausencia de actividad humana (por ejemplo porque se pudieron transportar los artefactos fuera del sitio o porque no hubo una buena preservación de los materiales). No obstante, el registro químico siempre es factible de recuperarse y en estas situaciones los sedimentos del sitio se convierten en una fuente de datos esencial para reconstruir el pasado.

Teniendo en cuenta lo antes comentado, el marco teórico elegido que subyace a todo el trabajo presentado en esta tesis es la Geoarqueología, cuya teoría es básicamente desarrollada en la primera parte de este capítulo. En segundo lugar, se describen las características del fósforo y su dinámica en los suelos.

¹ En lugar del término microartefactos, aquí se propone utilizar el término “microvestigios” propuesto por la Dra. Débora Kligmann (2003) quien lo definió incluyendo no sólo los restos artefactuales microscópicos, sino también aquellos ecofactuales del mismo tamaño.

2.1. LA GEOARQUEOLOGÍA Y LOS ESTUDIOS SEDIMENTOLÓGICOS

La Geoarqueología² es la aplicación de metodologías de las Ciencias de la Tierra para resolver problemas de la Arqueología (Kligmann 1998; Stein y Farrand 1985), es decir que implica un trabajo interdisciplinario. Para otros autores, por ejemplo, se refiere a algo más específico como el uso de la geomorfología o la sedimentología para la interpretación y reconstrucción de contextos arqueológicos (Gladfelter 1977). También se ha definido la tarea de un geoarqueólogo a partir del objetivo de identificar sedimentos culturalmente alterados y definir las actividades que los modificaron (Stein 1985).

Dado que el problema es arqueológico, las interpretaciones de los datos se hacen a escala arqueológica (Kligmann 1998; Stein 1993, 2001), siendo la unidad de análisis el **depósito** (Kligmann 1998; Stein 1987). En la Arqueología, éste ha sido definido como una unidad de tres dimensiones, diferenciada y definida en el campo a partir de cambios observables en algunas propiedades físicas (Hassan 1978; Stein 1987, 2001). Si un depósito es definido como un agregado de partículas sedimentarias o **sedimentos**³, entonces todas las partículas encontradas en un

² Para una buena síntesis de la historia y conceptos fundamentales de la Geoarqueología referirse por ejemplo a Rapp y Hill (1998) y a Kligmann (2003).

³ Si bien en esta tesis se trabajó con muestras de sedimentos, en la segunda parte del capítulo 2 se hará referencia a los suelos naturales debido a que la mayor parte de la bibliografía referente al fósforo es de carácter agronómico. Sin embargo se debe tener siempre presente que se está hablando de conceptos totalmente diferentes y no de sinónimos. Los sedimentos son partículas no consolidadas resultantes de la meteorización y erosión de rocas, la precipitación química o las secreciones de organismos biológicos, transportadas por el agua, el viento, el hielo o la gravedad y depositadas bajo condiciones normales en la superficie (Hassan 1978; Stein 1985, 2001; Tarbuck y Lutgens 1999). En cambio el suelo se desarrolla en los sedimentos cercanos a la superficie por efecto de la meteorización resultante de la actividad de las plantas y otros organismos biológicos, bajo condiciones ambientales estables (Rapp y Hill 1998; Stein 1985; Tarbuck y Lutgens 1999). Los suelos presentan unidades características denominadas horizontes y diferenciadas en su mineralogía, textura y características químicas (Hassan 1978; Rapp y Hill 1998; Stein 1985). Por otra parte, además de su tradicional uso como herramientas estratigráficas o de datación, los suelos son buenos indicadores arqueológicos debido a que requieren tiempo y condiciones ambientales relativamente estables para su formación y desarrollo (Holliday 1992).

depósito arqueológico pueden ser definidas como sedimentos, incluyendo a los artefactos (Kligmann 1998; Stein 1987, 2001). Entre varios usos, por ejemplo, los análisis de sedimentos han sido utilizados satisfactoriamente para reconocer áreas de actividad, interpretar los procesos de formación y destrucción de sitios arqueológicos y para entender la relación entre los cambios ambientales y los cambios en la subsistencia y asentamiento humanos (Hassan 1978). Sin embargo se debe tener en cuenta que los análisis sedimentológicos también deben combinarse con otros estudios geoarqueológicos y bioarqueológicos (Hassan 1978).

El substrato sedimentológico en el cual se encuentran inmersos los materiales arqueológicos brinda importante información para entender el sitio y su contexto geológico (Gladfelter 1977). Por lo tanto, estudiar los artefactos sin considerar la matriz sedimentaria en el que están inmersos implica conocer sólo una fracción del registro arqueológico (Stein y Farrand 1985). Sin embargo, para responder preguntas arqueológicas a partir de los sedimentos de un sitio, se debe conocer primero la génesis de dicho depósito, o sea sus procesos de formación y transformación (Kligmann 1998; Stein 1987). Se han definido cuatro etapas en la historia de los sedimentos cuya identificación y análisis permitirán interpretar el contexto en el que se han desarrollado las actividades humanas (Gladfelter 1977; Stein 1987, 2001). Las primeras tres (fuente, agente de transporte y ambiente de deposición) permiten reconstruir los procesos depositacionales, mientras que la cuarta etapa corresponde a las alteraciones postdepositacionales (Kligmann 1998; Stein 1985, 1987, 2001). Esta historia depositacional se puede reconstruir a partir del análisis de los atributos físicos y químicos del depósito arqueológico⁴ que se refieren a la textura, a la composición y a la estructura (Hassan 1978; Rapp y Hill 1998; Stein 1987) y que son útiles para identificar los agentes naturales o culturales responsables del mismo (Kligmann 1998; Stein 1985). La **textura** se refiere a las

⁴ Para mayor detalle sobre las propiedades de los sedimentos referirse a Gladfelter 1977; Hassan 1978; Stein 1987, entre otros.

CAPÍTULO 2

propiedades físicas de las partículas consideradas individualmente (*v.g.* tamaño, forma, etc.). La **composición** de dichas partículas puede ser tanto mineralógica como química (Kligmann 1998). Cabe destacar que en la Arqueología se ha prestado especial atención a la fracción granulométrica más fina (generalmente menor de 2 mm) ya que allí se alojan los compuestos químicos que brindan mayor información sobre las actividades humanas pasadas (*v.g.* pH, materia orgánica, carbonatos, fosfatos, etc.) (Stein 1987). En cambio, las **estructuras** son definidas a partir de pequeñas variaciones en la textura y/o en la composición (Kligmann 1998).

Es importante tener en cuenta que para identificar cómo la actividad humana modificó los sedimentos de un sitio arqueológico, los mismos deben ser comparados con aquéllos procedentes de áreas de control sólo afectadas por procesos naturales (Stein 1985). Si los atributos de ambos grupos de muestras difieren significativamente, se puede proponer que la matriz sedimentaria del sitio en cuestión fue alterada por el hombre.

Los análisis químicos han sido aplicados en la Arqueología con cuatro objetivos principales: 1) definir los límites de sitios arqueológicos, 2) diferenciar depósitos, 3) detectar depósitos arqueológicos donde no hay otro tipo de evidencia y 4) proponer nuevas técnicas (Stein 1987). Parte del presente trabajo está orientado por el cuarto objetivo mencionado por Stein, pero también los datos sobre el contenido de fósforo que se obtengan permitirán, en trabajos futuros, reconstruir una porción de la historia depositacional de los sitios. En este sentido, el análisis de fósforo puede ser considerado como una vía de análisis independiente para corroborar las hipótesis propuestas por los estudios tradicionales de la Arqueología.

2.2. EL FÓSFORO

CAPÍTULO 2

Las características químicas inherentes al fósforo lo convierten en una herramienta extremadamente útil a la hora de evaluar las ocupaciones humanas del pasado. Esto se debe a que cumple con tres requisitos básicos para que un elemento químico sea útil a objetivos arqueológicos (Entwistle *et al.* 1998).

En primer lugar la actividad humana altera la concentración de dicho elemento en el substrato de un sitio (Entwistle *et al.* 1998). Ciertas actividades humanas realizadas en un lugar determinado y a lo largo del tiempo dejan “marcas” químicas en el substrato (Parnell *et al.* 2002b), generalmente estos cambios son producidos por los residuos generados como consecuencia de la actividad. Dada la alta concentración del fósforo en materiales de origen vegetal y animal, el mismo se deposita en grandes cantidades cuando los desechos son de origen orgánico (Ahler 1973).

En una segunda instancia, dicho cambio debe ser aparente en comparación a la concentración y variabilidad naturales (Entwistle *et al.* 1998). No todos los elementos químicos son igualmente útiles para todos los sitios y/o objetivos arqueológicos. Esto se debe a que el grado de transformación de un depósito sedimentario está relacionado con el poder de retención o fijación de los elementos implicados y de las características particulares del substrato (Leonardi *et al.* 1999). Sin embargo, más allá de esto, el contenido químico de un depósito refleja de alguna manera las actividades humanas.

Por último, cualquier alteración debe fijarse en el suelo (de manera persistente) para asegurar un registro durable de la ocupación humana (Entwistle *et al.* 1998). Como se verá más adelante, el fósforo es un marcador confiable debido a su alta insolubilidad y, como consecuencia, a su resistencia a procesos de pérdida y/o lavado (como por ejemplo la lixiviación) (Ahler 1973; Bethell y Máté 1989; Sánchez Vizcaíno y Cañabate 1999). Si bien algunos elementos como el carbono y el nitrógeno se encuentran en altos porcentajes en los desechos

orgánicos, están sujetos a la lixiviación y movilización, a la vez que su concentración se reduce rápidamente a través del tiempo (Cook y Heizer 1965).

Dada la compleja dinámica del fósforo en cualquier sustrato natural, a continuación sólo se comentarán aquellos rasgos generales más importantes para la Arqueología.

2.2.1. FÓSFORO VS. FOSFATO

El fósforo es un elemento químico, pero en los depósitos no lo encontramos en su forma elemental. Debido a su fuerte afinidad con el oxígeno, es más común hallarlo en las formas radicales⁵ de orto-fosfato⁶ (Eidt 1977): la primaria (H_2PO_4^-), la secundaria (HPO_4^{2-}) y la terciaria (PO_4^{3-}) (McLaren y Cameron 1996). Estos radicales desbalanceados eléctricamente se unen a otros elementos formando compuestos nuevos o minerales. Aquéllos que contienen los radicales primario y secundario corresponden a las formas más solubles de fósforo dado que poseen menor energía para unirse (Eidt 1977). En cambio los minerales que poseen el radical terciario corresponden a las formas de fósforo más insolubles.

Generalmente cuando se menciona la cantidad de **fósforo** en una muestra de sedimento, en realidad se hace referencia al contenido de dicho elemento en la forma de **fosfato** (G. Blasiyh Nuño com. pers.). Los métodos colorimétricos suelen

⁵ Un radical es un grupo de átomos perteneciente a una molécula, pero al cual se le atribuye carácter propio porque, al término de las reacciones, conserva su estructura (Galiana Mingot 1992). Durante las reacciones químicas las moléculas se fragmentan y sus componentes se unen nuevamente para formar moléculas de compuestos diferentes. En esta situación, el radical es el grupo de átomos que figuraba en la molécula primitiva y que perdura en el nuevo compuesto (Galiana Mingot 1992).

⁶ El fosfato es una sal (específicamente un oxoácido) en la que se combinan el fósforo (P) con el oxígeno (O).

medir la concentración del ion⁷ fosfato en la solución, es decir la cantidad de átomos de fósforo más los de oxígeno. Por lo tanto, no es lo mismo medir la concentración del elemento “fósforo” que la de fosfato (P+O)⁸. Por dicha razón es sumamente importante trabajar con la misma unidad para que los resultados sean comparables.

2.2.2. DIFERENTES DEFINICIONES DEL FÓSFORO

El fósforo tiene numerosas definiciones que muchas veces se superponen y generan confusión, especialmente dada su compleja química. En general los distintos tipos de fósforo se diferencian según el criterio que se utilice para definirlos.

A. SEGÚN SU COMPOSICIÓN QUÍMICA (ver figura 2.1)

El **fósforo orgánico** constituye entre el 20% y 80% del fósforo total de los suelos (Holliday y Gartner 2007). En depósitos vírgenes (es decir sin actividad antrópica) dicho porcentaje depende del estado de desarrollo del suelo y de las condiciones ambientales que determinan la acumulación de materia orgánica (McLaren y Cameron 1996). Sin embargo, con la actividad antrópica el porcentaje naturalmente presente puede variar de acuerdo a la depositación de alguna materia orgánica específica. Este fue el caso de Ottaway (1984) quien pudo explicar cambios en el asentamiento y en la dieta humana de un sitio arqueológico a partir de la cantidad de fósforo orgánico procedente de una alta acumulación de semillas de plantas de cereales.

⁷ Un ión es un átomo o partícula (formada por varios átomos) que tiene la particularidad de poseer una carga eléctrica positiva o negativa, ya sea por la carencia o exceso de electrones (Galiana Míngot 1992). Si la carga es positiva recibe el nombre de *catión* y si es negativa se denomina *anión*.

⁸ Estas concentraciones pueden estar dadas en g/l, mg/ml, mg/kg o ppm (partes por millón), siendo todas estas unidades equivalentes.

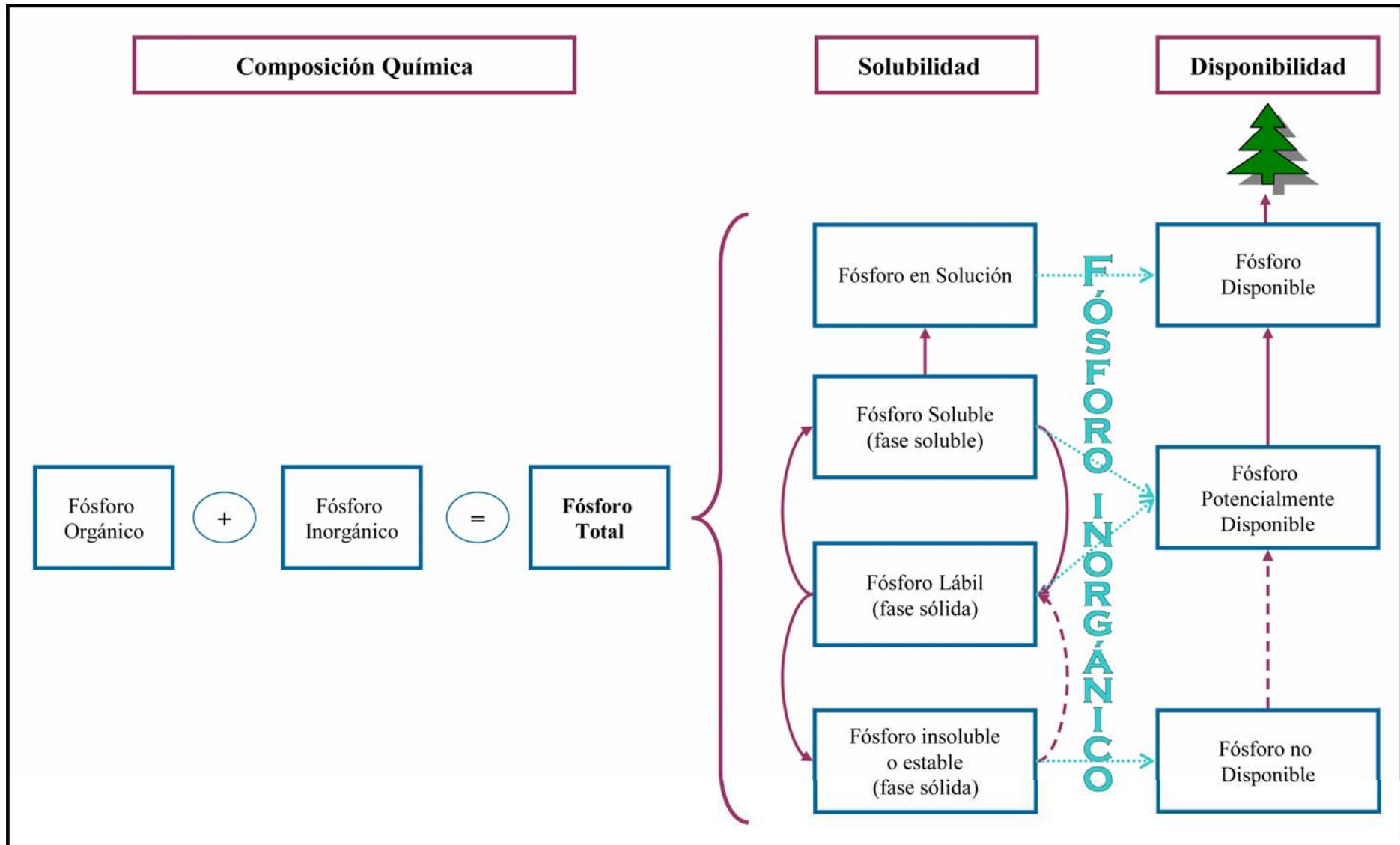


Figura 2.1: Distintos tipos de fósforo. Las flechas moradas indican los pasajes posibles de una fase a otra, cuando la línea es punteada indica que el pasaje es menos probable y/o más lento (Modificada de McLaren y Cameron 1996, fig. 15.1, pp. 210).

CAPÍTULO 2

A pesar de su abundancia, el fósforo orgánico es poco conocido y para su estudio generalmente se ha recurrido a métodos indirectos. Sin embargo se sabe que las formas más comunes son los ésteres⁹ (compuestos de C-O-P) y se presentan en tres grupos principales: la fitina, los ácidos nucleicos y los fosfolípidos (McLaren y Cameron 1996). Estos compuestos están presentes en los organismos vivos originándose en las células de plantas, animales y microorganismos, y siendo aportados al substrato a través de sus desechos o por su muerte y descomposición (McLaren y Cameron 1996). Algunos ésteres, fuertemente ligados a las arcillas y la materia orgánica, son muy estables y pueden persistir por mucho tiempo en el suelo (Holliday y Gartner 2007). Por ejemplo, la fitina presente en las semillas de los cereales es muy resistente a la mineralización y puede mantenerse en el suelo por miles de años (Ottaway 1984). No obstante, en general, el fósforo orgánico comúnmente presente en los desechos culturales rápidamente se mineraliza, convirtiéndose en formas inorgánicas de fósforo que se mantienen por largo tiempo en los sedimentos como evidencia de la actividad humana pasada (Ahler 1973; Bethell y Máté 1989).

El **fósforo inorgánico** (o mineral) primario proviene de la roca madre del depósito (Bethell y Máté 1989; Leonardi *et al.* 1999) y de los seres vivos (especialmente los animales) (Valdés 1995). Al interactuar con los otros componentes del suelo, forma nuevos compuestos poco solubles que conforman el fósforo mineral secundario (Valdés 1995). Cabe destacar que la mayor parte de los trabajos de Arqueología utilizan este tipo de fósforo para resolver distintas problemáticas.

Se pueden diferenciar distintos grupos de fósforo inorgánico: los compuestos de calcio, entre los cuales los más comunes e insolubles son las apatitas (por ejemplo la hidroxiapatita); los compuestos de hierro (como la strengita) y/o

⁹ El éster es un compuesto que resulta de reemplazar el hidrógeno de un ácido por un radical hidrocarbonado (Galiana Mingot 1992).

aluminio (como la variscita) que son extremadamente insolubles (Barreira 1978; Bethell y Máté 1989; Buckman y Brady 1966; Valdés 1995, entre otros). Otros minerales de fósforo en la naturaleza son la livianita y colophanita, sólo identificables en las fracciones de granulometría fina (Barreira 1978). Más adelante se verá que la formación y solubilidad de estos compuestos depende en gran medida del pH del depósito.

El **fósforo total** es la sumatoria del fósforo orgánico y del inorgánico. McLaren y Cameron (1996) afirman que el fósforo total contenido en suelos naturales varía entre el 0,02% y el 0,15% del total de los compuestos presentes. Se debe tener en cuenta que en los mismos la cantidad de fósforo total es constante y estable (Leonardi *et al.* 1999).

B. SEGÚN SU SOLUBILIDAD (ver figura 2.1)

Los distintos tipos de fosfatos también pueden clasificarse según su solubilidad. Una ínfima parte del fósforo total (tanto orgánico como inorgánico) es soluble y, ante la presencia de agua, puede formar parte de la solución del suelo. Asimismo, el fósforo soluble, puede pasar a un estado lábil. Sin bien el fósforo lábil está adsorbido¹⁰ sobre la fase sólida del suelo, mantiene una unión débil con los otros compuestos del depósito y, en determinadas circunstancias, puede solubilizarse (este último pasaje se produce en un porcentaje bastante alto) (McLaren y Cameron 1996). Sin embargo, la mayor parte del fósforo permanece insoluble o “fijado” en el substrato (formando compuestos con calcio, magnesio, hierro y/o aluminio) (McLaren y Cameron 1996), sin posibilidad de ser lavado. En esta última fase el pasaje a fósforo lábil es muy lento (McLaren y Cameron 1996), siendo mucho más común el movimiento inverso.

¹⁰ La adsorción se refiere a la fijación de un compuesto químico con una partícula sólida, generalmente en su superficie, sin que haya existido una reacción química (Barreira 1978; Holliday y Gartner 2007).

C. SEGÚN SU DISPONIBILIDAD PARA LAS PLANTAS (ver figura 2.1)

De todos los compuestos fosfatados (orgánicos e inorgánicos) que hay en la solución del suelo, las plantas absorben los inorgánicos que están en forma de iones de orto-fosfato (PO_4) (Ahler 1973; Barreira 1978; Bethell y Máté 1989; Eidt 1977; Woods 1977). Es decir que el fósforo disponible es aquél inorgánico que toman las plantas. Por lo tanto, esta definición es meramente agronómica.

Sin embargo se debe diferenciar bien entre el fósforo realmente disponible para las plantas y aquél que miden los métodos agronómicos. Cuando se extrae y determina el fósforo disponible en realidad se está midiendo el fósforo inorgánico soluble más una porción o todo el fósforo inorgánico lábil (Holliday y Gartner 2007). El grado de esta extracción dependerá de la eficiencia del extractante que se utilice. Dado que el fósforo lábil forma parte de la fase sólida del suelo, bajo determinadas condiciones puede permanecer fijado por mucho tiempo. Por dicha razón, los métodos agronómicos son útiles para determinar la cantidad de fósforo de origen antrópico (Eidt 1977).

D. SEGÚN SU ORIGEN

A todas las definiciones ya establecidas en los campos de la Geología y la Agronomía debe agregarse un concepto de carácter antrópico. Cuando las actividades del hombre agregan fósforo al substrato sedimentario, éste generalmente se acumula en el mismo lugar de depositación (Holliday y Gartner 2007). Las ocupaciones muy prolongadas y/o intensivas generan grandes acumulaciones de fósforo que, considerando su origen, se puede denominar **fósforo antropogénico**.

Dicho término no se refiere a un tipo de fósforo químicamente diferente de

los ya mencionados. Es sólo una definición teórica construida para diferenciar el fósforo generado por la actividad humana de aquél naturalmente presente en los sedimentos. Este fósforo de asentamiento (según lo define Eidt 1977) se encuentra en los sitios arqueológicos en grandes cantidades, lo cual permite diferenciarlo del fósforo natural. Esto es posible debido a que el ciclo de este elemento tiene lugar en tiempos geológicos (Holliday y Gartner 2007).

2.2.3. EL CICLO DEL FÓSFORO (VER FIGURA 2.2)

Una vez depositados en el substrato sedimentario, tanto el fósforo orgánico como el inorgánico permanecen en el suelo por largos períodos de tiempo (Bethell y Máté 1989), sin embargo durante ese tiempo se modifican tomando distintas formas. El grado de modificación depende de las características particulares del suelo y de las condiciones climáticas (Leonardi *et al.* 1999). El fósforo puede encontrarse disuelto en la solución del suelo, como un precipitado químico, adsorbido en la superficie de las partículas u ocluido¹¹ entre las mismas (Holliday y Gartner 2007). Cabe aclarar que estos procesos de precipitación, adsorción y oclusión pueden revertirse a través de la disolución. La acción de este último proceso depende del grado de meteorización física, química o biológica, sin embargo no siempre resulta en la pérdida del fósforo (Holliday y Gartner 2007).

¹¹ Se hace referencia al fósforo ocluido cuando los iones de orto-fosfato quedan físicamente "atrapados" entre las partículas de un depósito, generalmente son arcillas de distinto tipo (Holliday y Gartner 2007).

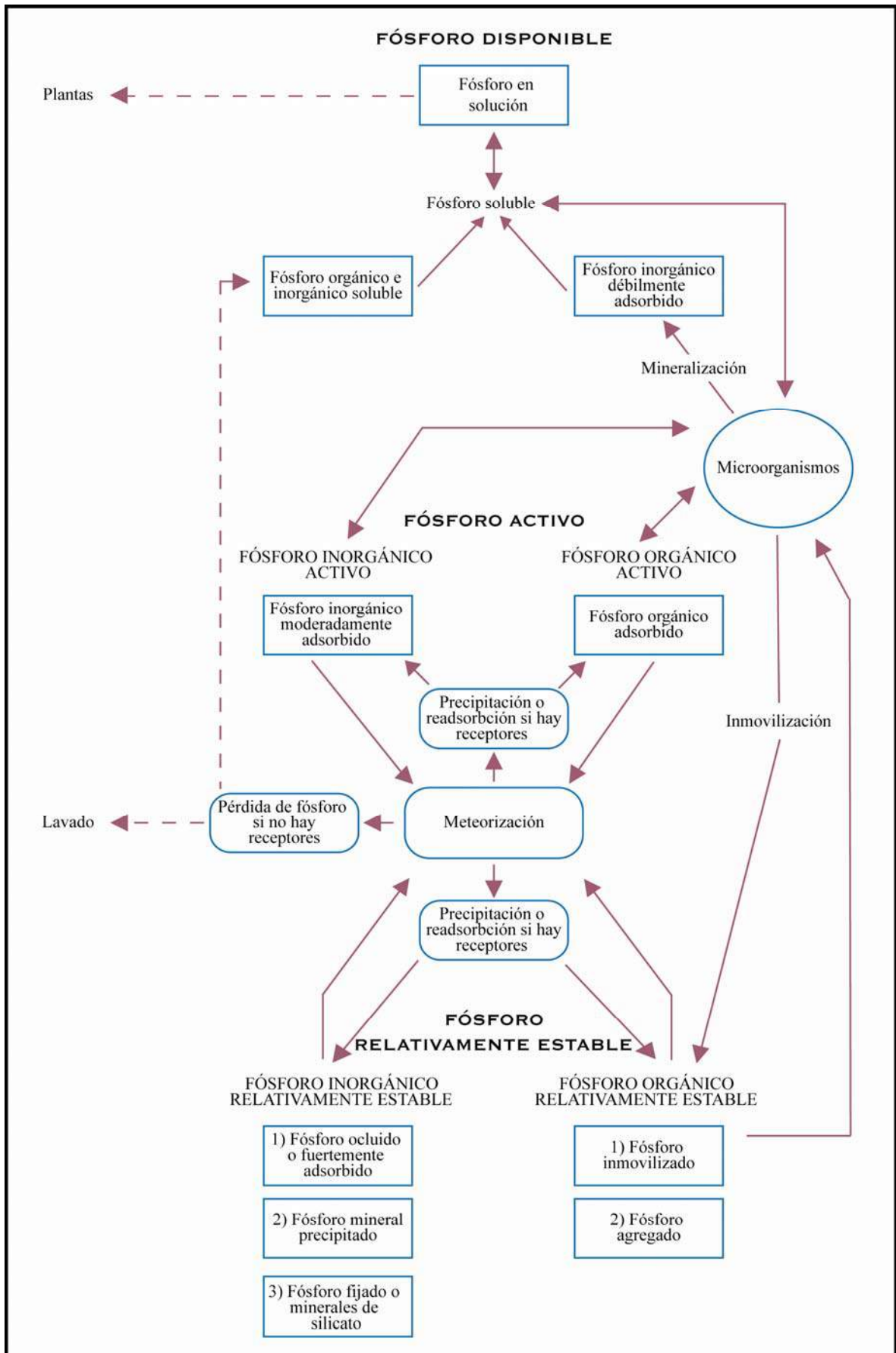


Figura 2.2: Ciclo del fósforo en el suelo. Los distintos tipos de fósforo están agrupados de acuerdo a su “actividad” (adaptada de Holliday y Gartner 2007, fig. 1, pp. 304).

CAPÍTULO 2

Los microorganismos tienen un papel especialmente importante en la transformación de un tipo de fósforo en otro. Por un lado producen la mineralización que implica el paso del fósforo orgánico a fósforo inorgánico débilmente adsorbido que puede pasar a la solución del suelo y ser tomado por las plantas (Holliday y Gartner 2007; Leonardi *et al.* 1999). Por otra parte, también intervienen en la inmovilización, es decir la formación de fósforo orgánico relativamente estable y resistente a los procesos de disolución (Holliday y Gartner 2007).

El fósforo disponible es altamente móvil y susceptible a todo tipo de transformaciones (Holliday y Gartner 2007). No obstante, a pesar de su movilidad, siempre está presente en los sitios arqueológicos. El fósforo activo corresponde a aquellas formas ligadas moderadamente a las partículas de un depósito y están sujetas a algunas transformaciones cuando se produce una prolongada exposición a la acción de los microorganismos y la meteorización (Holliday y Gartner 2007). Este tipo de fósforo a veces puede ser el más abundante en los sitios arqueológicos (Holliday y Gartner 2007). En cambio, el fósforo estable no es comúnmente susceptible a las transformaciones aunque en algunos tipos de suelos puede llegar a verse afectado por la acción de los microorganismos y la meteorización (Holliday y Gartner 2007).

2.2.4. RELACIÓN CON OTRAS VARIABLES SEDIMENTOLÓGICAS

El tipo de fosfato que se fija en los sedimentos depende principalmente del pH, de la naturaleza y cantidad de los componentes del depósito y del tiempo, entre otros factores.

A. PH

CAPÍTULO 2

No sólo es importante qué tipos de componentes están presentes en un depósito sedimentario sino también su pH, ya que el tiempo por el que persiste el fósforo en él depende de la acidez/alcalinidad del mismo (Eidt 1973).

En ambientes ácidos el fósforo forma compuestos con el hierro y el aluminio (*v.g.* estrengita, variscita, etc.), mientras que en ambientes básicos se forman compuestos con calcio (*v.g.* hidroxiapatita) y en menor medida magnesio (Barreira 1978; Bethell y Máté 1989; Buckman y Brady 1966; Holliday y Gartner 2007; Valdés 1995). Por lo tanto, los primeros compuestos tienen una solubilidad mínima con pH entre 3 y 4, pero con valores más básicos parte del fósforo de estos compuestos con Fe/Al queda liberado, reduciéndose la capacidad de fijación del depósito. Con un pH de 6 comienza la formación de sales insolubles de calcio, pero las apatitas (los fosfatos cálcicos más insolubles) comienzan a formarse con un pH por encima de 7 (McLaren y Cameron 1996). Por lo tanto se podría decir que la menor fijación de fósforo se da cuando el pH está entre 6 y 7, siendo mayor su solubilidad y movilidad (ver **figura 2.3**) (Holliday Gartner 2007). Asimismo, según Schlezinger y Howes (2000) hay una relación negativa entre el pH y el fósforo orgánico y una relación positiva con el fósforo inorgánico.

B. GRANULOMETRÍA Y MINERALOGÍA

En algunos sedimentos arenosos el fósforo se mantiene soluble y puede filtrarse y/o lavarse debido a la ausencia de hierro y/o aluminio (Eidt 1973; Valdés 1995), generando desplazamientos horizontales y verticales en el depósito. Sin embargo, estos movimientos son pequeños (Holliday y Gartner 2007). Por otra parte, las partículas tamaño arcilla tienen más superficie por unidad de masa (por ejemplo: por kg) y más carga eléctrica que la arena. Estas condiciones generan que los sedimentos con textura fina sean más reactivos y tengan una mayor capacidad de absorción de fósforo (Holliday Gartner 2007).

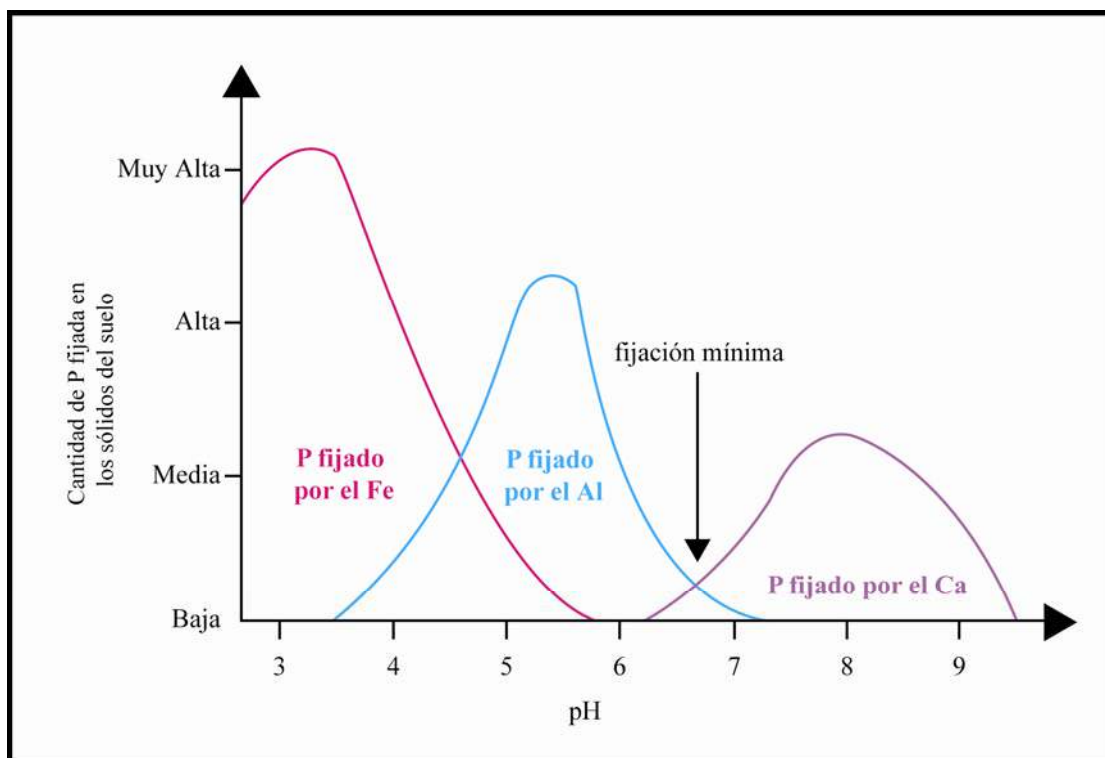


Figura 2.3: Grado de fijación de los distintos tipos de fosfatos según el pH del suelo (adaptada de Heredia 2000, fig. 6, pp. 300).

La mineralogía también es importante ya que la retención es mayor en substratos ricos en calcio y hierro (Dauncey 1952). Debido a que algunas arcillas están compuestas por hierro y aluminio, rápidamente reaccionan fijando el fósforo. Sin embargo, los índices de absorción son menores ante la presencia de caolinita (Holliday Gartner 2007).

C. TIEMPO

El tiempo es otro de los factores determinantes, ya que el fósforo se va transformando químicamente con el transcurso del mismo (McLaren y Cameron 1996). Por un lado, el 70% del fósforo orgánico se mineraliza rápidamente en casi cien años (Hassan 1981). Sin embargo, la transformación del fósforo mineral es pausada y constante requiriendo varios cientos de años (Valdés 1995). Por esta razón se ha propuesto la presencia de distintos tipos de fósforo inorgánico insoluble como un método de cronología relativa (Eidt 1977; Valdés 1995).

McLaren y Cameron (1996) mencionan una secuencia de transformación del fósforo durante el desarrollo de un suelo natural de Nueva Zelanda. Ellos afirman que la pérdida de fósforo por lavado es considerable en una escala de miles de años, pero es extremadamente baja anualmente. Si bien es sólo un ejemplo, este índice de pérdida se generaliza en la gran mayoría de los suelos. Por lo tanto, aunque el fósforo total va disminuyendo en el tiempo, este proceso es extremadamente lento en la naturaleza (Eidt 1977) potencializando el uso del fósforo en la Arqueología.

2.2.5. FUENTES DEL FÓSFORO

Existen cuatro fuentes principales del fósforo en los sedimentos: los compuestos naturales de los elementos ya presentes, los residuos vegetales, el estiércol de animales y los fertilizantes antrópicos (Buckman y Brady 1966). A continuación se comentarán brevemente estas distintas fuentes.

A. PROCEDENCIA GEOLÓGICA

La fuente primaria de fósforo en un depósito sedimentario es la roca subyacente (Bethell y Máté 1989; Leonardi *et al.* 1999; Valdés 1995). Cabe destacar que la apatita (mineral con fosfato de calcio) está presente en una gran variedad de rocas, aunque en pequeñas cantidades (Eidt 1977; Hassan 1981; Valdés 1995). Estas rocas se denominan según el porcentaje de apatita: fosforita (mayor al 50%), roca fosfática (mayor al 20%) y roca ligeramente fosfática (menor al 20% y mayor al 5%) (S. Rojas de Tramontini com. pers.). Esta presencia es especialmente importante en las rocas eruptivas y sedimentarias fosfatadas (Valdés 1995).

B. PROCEDENCIA VEGETAL

El fósforo proveniente de las plantas es casi en su totalidad orgánico (Hassan 1981; Leonardi *et al.* 1999). Sin embargo se debe tener en cuenta que se mantiene como tal por poco tiempo, ya que puede ser tomado por microorganismos y convertirse en fósforo inorgánico (Hassan 1981).

C. PROCEDENCIA ANIMAL

Los animales (incluyendo también al hombre) aportan fósforo al substrato durante su vida y luego de su muerte. En primer lugar hay un aporte constante de fósforo orgánico a través del excremento y la orina, esta última en menor medida (Hassan 1981; McLaren y Cameron 1996). La acumulación de desechos del ganado (por ejemplo en corrales) genera altas concentraciones de fósforo que persisten en el tiempo (Craddock *et al.* 1985; Entwistle *et al.* 2000; Kligmann 2003). El fósforo orgánico también se libera luego de la muerte a través de la descomposición de la materia orgánica (Leonardi *et al.* 1999). Tanto la descomposición de los huesos de vertebrados como de las partes duras de invertebrados generan fósforo inorgánico en los sedimentos subyacentes (Chamley 1990; Hassan 1981; Stein 1987).

Los huesos están compuestos por: 9% de agua, 22% de materia orgánica (colágeno, proteínas y grasas) y 69% de materia inorgánica, de la cual el mayor porcentaje es un mineral de calcio denominado hidroxiapatita (calcio + grupo fosfato + grupo hidróxido) (Hassan 1981; Linse 1992; Valdés 1995; Weiner *et al.* 1993). En el proceso de descomposición se liberan los poros de los huesos, permitiendo la salida del fósforo y la posterior penetración de distintas sustancias provenientes del entorno de depositación. La sustitución de minerales, que variará de acuerdo al pH del depósito, provoca la desmineralización del hueso (situación que puede conducir a su destrucción o fosilización dependiendo del mineral reemplazante) (Linse 1992; Valdés 1995). Incluso, en el marco de la Arqueología, se ha planteado una relación entre el estado de meteorización de los huesos y la

presencia de apatita y/o cantidad de fósforo (Karkanas *et al.* 1999; Kligmann 2003; Weiner *et al.* 1993).

D. PROCEDENCIA ANTRÓPICA

Una de las principales fuentes antrópicas es la fertilización artificial de los suelos a cultivar. Cabe destacar que menos del 50% del fósforo proveniente de fertilizantes es tomado por las plantas, el resto es fijado en el suelo, razón por la cual es necesaria la aplicación de altas dosis de dichos productos. Sin embargo, según algunos estudios experimentales la fijación de los fertilizantes modernos ocurre sólo en los primeros 30 cm por debajo de la superficie (Leonardi *et al.* 1999) esperándose, por lo tanto, poca modificación en sitios arqueológicos subyacentes. Es decir que, al parecer, el uso actual de fertilizantes no enmascara el contenido de fósforo arqueológico (Cavanagh 1988).

El hombre también puede incorporar fósforo al substrato indirectamente o sin una intención deliberada. Los desechos líticos, la cerámica o el adobe generan poco fósforo (Hassan 1981) mientras que la depositación de restos óseos, plantas o guano produce mayores cantidades, sobre todo si dichos desechos se concentran en un mismo lugar (por ejemplo en cementerios, basurales o corrales) (*v.g.* Barba y Ortiz 1992; Kligmann 2003; Middleton y Price 1996; Sánchez Vizcaíno y Cañabate 1999; Valdés 1995; Wells *et al.* 2000). También se ha determinado que las áreas destinadas a la preparación de comidas y su consumo presentan grandes cantidades de fósforo, al igual que las estructuras asociadas a fogones y/o cenizas (*v.g.* Barba y Ortiz 1992; Middleton y Price 1996; Parnell *et al.* 2002b; Scudder 2001). Asimismo se han registrado concentraciones altas de fósforo asociadas a la actividad metalúrgica (Sánchez y Ramos 2002). En cambio, los lugares de tránsito como pasillos o patios suelen tener bajo contenido de fósforo (*v.g.* Barba y Ortiz 1992; Parnell *et al.* 2002b; Sánchez Vizcaíno y Cañabate 1999).

CAPÍTULO 2

Por otra parte no sólo diversas actividades generan cantidades diferenciales de fósforo, sino que también la misma distinción puede hacerse en las diferentes etapas de producción de una misma actividad. En la **figura 2.4** se observan dos ejemplos de actividades distintas (consumo de fauna y producción lítica) con la cantidad de fósforo esperable para cada etapa de las cadenas operativas correspondientes. Se debe aclarar que para el consumo de fauna la cantidad de fósforo que se incorpora en los sedimentos dependerá del grado de meteorización de los huesos descartados.

Por último, cabe destacar que se debe ser cuidadoso en las interpretaciones arqueológicas inversas, ya que no siempre las altas concentraciones de fósforo están asociadas sólo a actividades humanas. Por ejemplo el guano puede provenir de animales no relacionados directamente con la actividad humana (*v.g.* murciélagos, palomas, etc.) (Weiner *et al.* 1993). Asimismo, la ausencia de fósforo no necesariamente equivale a ausencia de actividad antrópica (Kligmann y Ratto 2007). Por lo tanto, es sumamente importante que los resultados del fósforo se integren con la información contextual de cada sitio en particular (*v.g.* otras variables sedimentológicas, artefactos, ecofactos, estructuras, etc.).

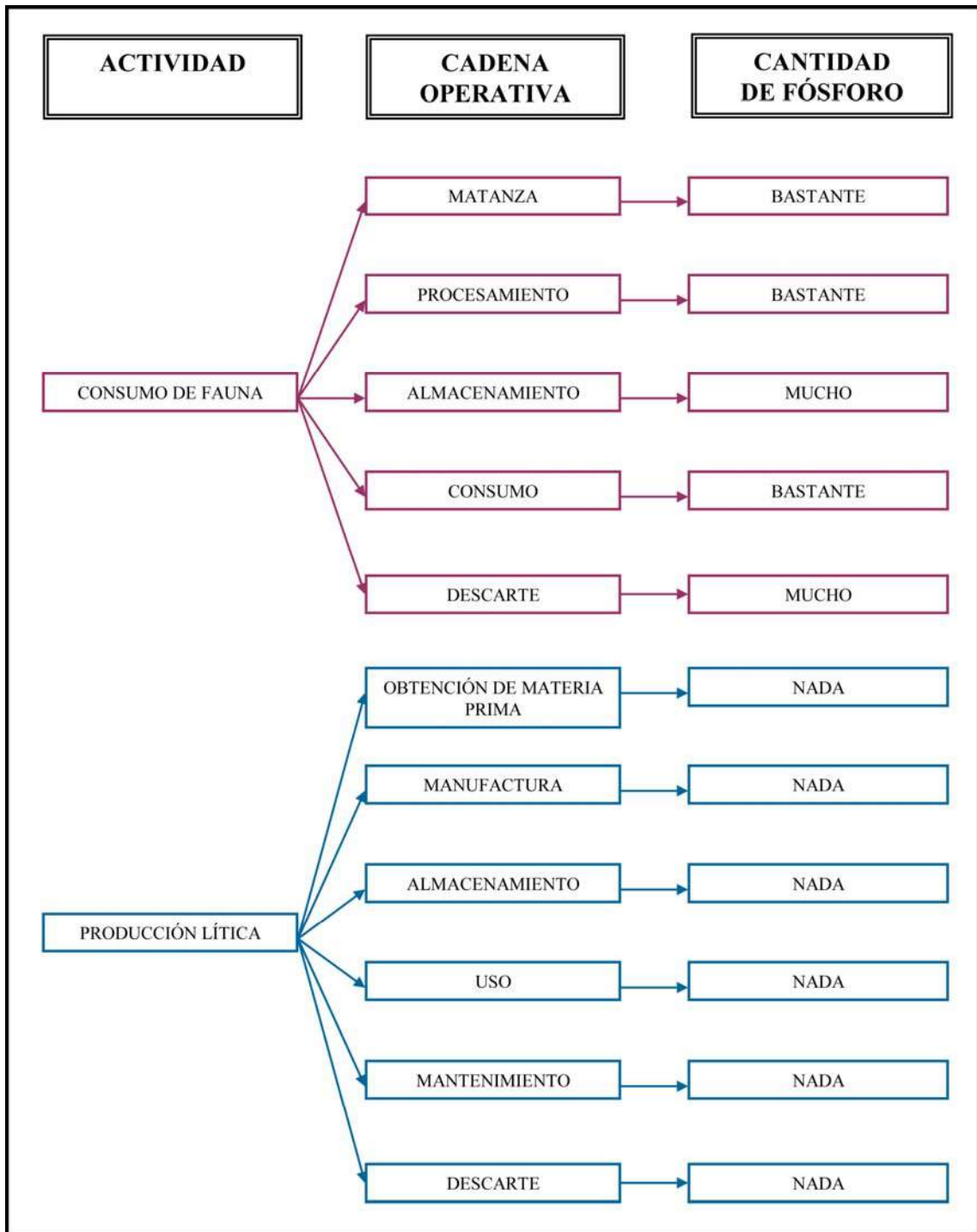


Figura 2.4: Ejemplos de actividades y su consecuente descarte de fósforo en los sedimentos.

3. ANTECEDENTES

El uso del fósforo en la Arqueología se remonta a la década de 1930 y hasta la actualidad esta variable se ha utilizado con distintos objetivos. Asimismo se han desarrollado numerosas técnicas y discusiones en torno a la metodología de medición más adecuada. Por lo tanto, en este capítulo se describirá brevemente la historia del uso del fósforo en la Arqueología y los objetivos con los cuales se ha recurrido a su medición. Finalmente se resumirán los métodos utilizados brindándose especial atención a aquellos adaptados especialmente a los problemas arqueológicos.

3.1. LOS ANÁLISIS DE FÓSFORO EN LA ARQUEOLOGÍA

El primer uso sistemático de los análisis de fósforo para resolver un problema arqueológico se remonta a la primera mitad del siglo XIX. A comienzos de la década de 1930 el agrónomo sueco Olaf Arrhenius notó que las altas concentraciones de este elemento coincidían con las ocupaciones humanas tanto actuales como pasadas (Bethell y Máté 1989). De esta manera concluyó que los análisis de fósforo podían ser utilizados para localizar sitios sin evidencias macroscópicas e incluso enterrados a grandes profundidades (Bethell y Máté 1989; Cook y Heizer 1965). Prácticamente una década más tarde, Walter Lorch desarrolla en Alemania un método de campo para testear grandes extensiones del territorio. Las variaciones de las cantidades de fosfatos le permitieron reconstruir a grandes rasgos la geografía del asentamiento diferenciando distintos tipos de sitios (Bethell y Máté 1989). Sin embargo, los análisis de fósforo no se incorporaron inmediatamente a la investigación arqueológica debido principalmente a que los trabajos de estos autores tuvieron poca circulación.

A lo largo de la década de 1950 el fósforo se utilizó en algunos trabajos aislados. Dauncey (1952) sintetiza y discute los métodos de medición de fosfatos usados hasta el momento y los objetivos con los cuales se recurrió a dichas técnicas. En general critica la confiabilidad de las investigaciones a gran escala basadas en métodos de campo y concluye que esta variable sólo es útil para resolver algunos problemas específicos (Dauncey 1952).

Por otra parte, ante la respuesta diferencial de los cultivos de su propia granja, Dietz (1957) decide realizar un muestreo sistemático de dos grandes áreas donde sólo había hallado algunos desechos de talla. Estos análisis los realiza en colaboración con algunos agrónomos y, a partir de los datos de fósforo disponible obtenidos, el autor propone la existencia de un sitio de habitación indígena. Esta hipótesis es luego confirmada con el hallazgo en excavación de algunos fogones (Dietz 1957). El autor concluye que el método puede ser realizado por cualquier arqueólogo con un simple entrenamiento y que no es muy costoso, resaltando la importancia del fósforo para hallar sitios donde no hay evidencia macroscópica y para simplificar el trabajo de excavación (por ejemplo propone hallar enterratorios mediante sondeos en montículos) (Dietz 1957).

Solecki (1951) es uno de los primeros que utiliza el fósforo para resolver una problemática intrasitio, ya que recurre al análisis de muestras de sedimento procedentes de distintas estructuras de enterramiento situadas en un mismo montículo. El autor solicita a un laboratorio de suelos la medición de fósforo disponible y pH con el objetivo de corroborar si en aquellas estructuras carentes de restos óseos (pero con artefactos) también se depositaron esqueletos, aunque no se hayan conservado. Las altas concentraciones de fósforo y el pH ácido confirman su hipótesis concluyendo que estos aspectos de la química del suelo deben ser considerados en todo trabajo de campo (Solecki 1951).

Recién durante las décadas de 1960 y 1970 se comienzan a incorporar

sistemáticamente al trabajo arqueológico diferentes técnicas y aspectos de la química del suelo con el objetivo de alcanzar una Arqueología más “científica” (Bethell y Máté 1989). Por ejemplo Cook y Heizer (1965) hacen especial énfasis en la importancia de considerar todo el sistema de depositación y fijación de los elementos químicos antes de interpretar sus concentraciones en sitios de asentamiento. A través de la consideración y ejemplificación de distintas problemáticas concluyen que la cantidad de fosfatos de cualquier sitio arqueológico no debe ser aislada de otros elementos químicos (por ejemplo calcio, carbono o nitrógeno) y de las características generales del sustrato (Cook y Heizer 1965).

Durante las décadas de 1970 y 1980 la atención comienza a dirigirse con más énfasis hacia las técnicas de medición y análisis del fósforo. Por un lado, algunos autores presentan nuevas metodologías para medir esta variable adaptando la técnica a la Arqueología y proponen métodos que puedan ser realizados específicamente por arqueólogos, tanto en el campo como en un laboratorio (*v.g.* Craddock *et al.* 1985; Eidt 1973, 1977; Van der Merwe y Stein 1972; Woods 1977). Por otra parte se reconoce la importancia de las técnicas de muestreo y de interpretación de los datos, detallándose incluso posibles gráficos para presentar los resultados o métodos estadísticos para explicarlos/interpretarlos (Cavanagh *et al.* 1988; Sjöberg 1976).

Paralelamente se comienza a indagar de manera sistemática la clase de información que brinda cada uno de los tipos de fósforo especificándose los métodos correspondientes para medirlos. Ahler (1973) propone testear la utilidad del fósforo total, el fósforo disponible y la materia orgánica para describir cambios estratigráficos en la intensidad de la ocupación humana de un sitio. Por ejemplo Ottaway (1984) utiliza los datos de fósforo total, inorgánico y orgánico para evaluar la intensidad de la ocupación humana de un sitio de Yugoslavia con una secuencia temporal de 5.000 años. El fósforo orgánico (calculado como la

diferencia entre los otros dos tipos medidos) le ha sido útil a este autor en la medida en que lo correlacionó con la evidencia paleobotánica y de asentamiento, permitiéndole entender integralmente la intensidad de la ocupación, la dieta y el sistema agrícola (Ottaway 1984). En general se acepta la idea de que los métodos de fraccionamiento del fósforo son muy útiles para la Arqueología ya que permiten diferenciar entre el fósforo de origen antropogénico de aquel presente naturalmente en los depósitos (Bethell y Máté 1989). Varios estudios demuestran que no sólo es importante la concentración de uno de los tipos de fósforo sino su relación con otras formas de fosfatos (*v.g.* Ahler 1973; Bethell y Máté 1989; Eidt 1977; Ottaway 1984; Woods 1977). Sin embargo, es importante tener en cuenta que la distribución de los compuestos de fósforo varía de acuerdo al tipo de suelo, el pH y la presencia de agua (White 1978).

Durante la década de 1990 y en el comienzo de los 2000 los trabajos sobre fósforo en Arqueología aumentan considerablemente. Por un lado se continúa con la experimentación en las técnicas de determinación proponiendo, en algunos casos, pequeñas modificaciones a métodos usados tradicionalmente (*v.g.* Bjelajac *et al.* 1996; Entwistle y Abrahams 1997; Sánchez Vizcaíno y Cañabate 1999). Asimismo algunos estudios profundizan en los distintos tipos de fósforo y su dinámica en los depósitos arqueológicos (*v.g.* Leonardi *et al.* 1999; Lillios 1992; Schlezinger y Howes 2000; Valdés 1995). Por otra parte, varios autores recurren a métodos de medición más complejos como ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometry), entre otros (*v.g.* Entwistle y Abrahams 1997; Entwistle *et al.* 1998, 2000; Linderholm y Lundberg 1994; Middleton y Price 1996; Parnell *et al.* 2002a; Schiegl *et al.* 1996). Además se complementa la información del fósforo con otros elementos químicos (*v.g.* Barba y Ortiz 1992; Entwistle y Abrahams 1997; Entwistle *et al.* 1998, 2000; Linderholm y Lundberg 1994; Middleton y Price 1996; Parnell *et al.* 2002a), independientemente del uso de variables alternativas de carácter sedimentológico (por ejemplo pH, materia orgánica, granulometría,

microartefactos, etc.).

3.2. LOS USOS ARQUEOLÓGICOS DEL FÓSFORO

A lo largo de la historia de los análisis sedimentológicos en Arqueología, el fósforo no sólo ha sido la variable química más utilizada sino también la más eficiente para resolver una gran variedad de problemáticas, como por ejemplo:

- ubicar sitios potenciales y determinar sus límites (*v.g.* Bjelajac *et al.* 1996; Cavanagh *et al.* 1988; Craddock *et al.* 1985; Hardy 2004),
- confirmar la presencia antrópica cuando el registro macroscópico es escaso o nulo (*v.g.* Cruxent 1962; Davidson *et al.* 2006; Karkanias *et al.* 1999; Schiegl *et al.* 1996; Schlezinger y Howes 2000; Valdés 1995; Weiner *et al.* 1993),
- reconocer funcionalidad y/o áreas de actividad (*v.g.* Barba y Ortiz 1992; Entwistle *et al.* 2000; Killion *et al.* 1989; Middleton y Price 1996; Lippi 1988; Parnell *et al.* 2002a, 2002b; Sánchez Vizcaíno y Cañabate 1999; Sánchez y Ramos 2002; Scudder 2001; Wells *et al.* 2000),
- estimar la intensidad de la ocupación humana (*v.g.* Craddock *et al.* 1985; Entwistle *et al.* 1998; Ottaway 1984; Woods 1977),
- evaluar prácticas agrícolas pasadas (*v.g.* Berlin *et al.* 1977; Bryant y Davidson 1996; Davidson y Carter 1998; Leonardi *et al.* 1999; Smyth *et al.* 1995) e
- inferir posibles funciones de vasijas arqueológicas (*v.g.* Cackette *et al.* 1987; Dunnell y Hunt 1990).

Cabe destacar que, más allá de los numerosos usos que ha tenido esta

variable, en la bibliografía constantemente se resalta la importancia de disponer de muestras de control naturales para poder realizar cualquier inferencia de carácter arqueológico (v.g. Ahler 1973; Bethel y Máté 1989; Cook y Heizer 1965; Kligmann 2003; Van der Merwe y Stein 1972; White 1978).

3.3. LOS ANÁLISIS DE FÓSFORO EN LA ARQUEOLOGÍA ARGENTINA

A pesar de la utilidad que ha demostrado tener el análisis de fósforo en la resolución de problemas arqueológicos, lamentablemente los trabajos geoarqueológicos de este tipo no han tenido una amplia difusión en la Argentina. Por lo general, los análisis de sedimentos provenientes de sitios arqueológicos han sido realizados en su mayoría por geólogos que sólo elaboraron informes, no existiendo un verdadero intercambio interdisciplinario (Kligmann 2003). Por otra parte, en dichos estudios geológicos, muchas veces no se tienen en cuenta ciertas variables importantes para la Arqueología (como por ejemplo el fósforo), debido a que ambas disciplinas responden a distintos objetivos generales.

Recientemente esta situación se está modificando, siendo más común la incorporación de los estudios geoarqueológicos en los proyectos de investigación. En general todas las variables sedimentológicas aportan importante información para entender la historia depositacional de un sitio. Un ejemplo claro de esto es la Tesis de Doctorado de Kligmann (2003) quien llevó a cabo dichos análisis complementándolos con estudios de microvertebrados y diatomeas para entender la dinámica cultural de tres sitios de la Puna meridional catamarqueña. Entre otras cosas, esta autora destaca la importancia del contenido de fósforo de los sedimentos para resolver problemáticas arqueológicas cuando el registro macroscópico es escaso o nulo (Kligmann 2003). Asimismo se ha demostrado la utilidad de algunos kits agronómicos para la determinación de fósforo en muestras arqueológicas (Kligmann 2003; Kligmann y Ratto 2007).

También se ha recurrido a la medición de fósforo, entre otras variables agronómicas, para evaluar prácticas de cultivo en Antofagasta de la Sierra (Puna de Catamarca) (Tchilinguirian y Olivera 2000). En el valle del Bolsón (Catamarca) se ha complementado el estudio de microfósiles (*v.g.* diatomeas, fitolitos, microcarbones, polen, etc.) con la determinación de fósforo, materia orgánica y pH para distinguir prácticas agrícolas (*v.g.* fertilización, irrigación, rotación y/o alternancia de cultivos, etc.) y evaluar la funcionalidad de distintos tipos de estructuras productivas (*v.g.* canchones, aterrazamientos, acequias, corrales, etc.) (Korstanje y Cuenya 2006, 2007).

Por otro lado, en la región pampeana y en Neuquén, algunos arqueólogos han utilizado los análisis de fósforo como una alternativa para delimitar sitios arqueológicos y diferenciar niveles estratigráficos arqueológicamente fértiles (Eugenio y Murgo 1994, 1996-1998; Pérez *et al.* 2007). Por último, Medina (2002) en su Tesis de Licenciatura, recurrió a la medición de fósforo y pH en muestras de sedimentos de un sitio de las sierras de Córdoba, para determinar la presencia humana ante la escasez de registro macroscópico.

3.4. EVALUACIÓN DE DISTINTOS MÉTODOS PARA MEDIR FÓSFORO

En la literatura arqueológica se pueden rastrear diferentes métodos y técnicas para medir el fósforo en los sedimentos. Desde métodos sencillos de campo, que informan la cantidad de fósforo disponible presente en la muestra, hasta métodos más complejos de laboratorio que suelen ser más exactos y, a veces, brindan información sobre los diferentes tipos de fósforo hallados. En general se pueden definir cinco grandes grupos de métodos de determinación de fósforo. En primer lugar hay digestiones ácidas para conocer la cantidad de fósforo total presente en una muestra (Terry *et al.* 2000). Todas estas técnicas deben realizarse en un laboratorio bien equipado, llevan mucho tiempo y muchas veces suelen ser

análisis costosos. En segundo lugar se encuentran aquellos métodos de fraccionamiento de fósforo, es decir que permiten conocer la concentración de cada uno de los tipos de fósforo (Terry *et al.* 2000). Estas técnicas son mucho más complejas, requieren un intenso trabajo y, a veces, se utilizan reactivos muy peligrosos. Por lo tanto se debe contar con personal entrenado para realizar este tipo de trabajo o solicitarlo a un tercero, implicando una importante inversión de dinero. En tercer lugar Terry *et al.* (2000) mencionan el método de campo desarrollado por Eidt (1973, 1977) (*Spot Test* o *Ring Test*). Básicamente la cantidad de fósforo se determina a partir de la medición de tres características de los anillos de color que se desarrollan en un papel de filtro. En un cuarto grupo, estos mismos autores incluyen aquellos métodos que permiten conocer la cantidad de fósforo soluble y lábil con una simple extracción y determinación con colorímetro (Terry *et al.* 2000). Si bien este tipo de fósforo no siempre es proporcional a la cantidad de fósforo total, es útil para realizar prospecciones o reconocer áreas de actividad (Terry *et al.* 2000). Por último, aquí se agrega un quinto grupo de técnicas no mencionadas por estos autores. Es decir, todos aquellos kits agronómicos que brindan resultados cuantitativos pero a partir de una determinación cualitativa (comparando el color desarrollado en la muestra con una escala predefinida de colores).

Sin embargo, los métodos difieren no sólo en su instrumentación sino también en la precisión de los resultados (Holliday y Stein 1989), siendo los resultados variables de acuerdo a la técnica elegida. El conocer estas características y tener presente el problema arqueológico que se quiere comprender ayudará a elegir la técnica más adecuada. Debido a que los resultados son método-dependientes, el fósforo, es una de las variables más evaluada en cuanto a sus procedimientos de medición y potencialidades en el campo de la Arqueología (Stein 1987) (*v.g.* Bjelajac *et al.* 1996; Eidt 1973, 1977; Hassan 1981; White 1978; Woods 1977, entre muchos otros).

Eidt (1973, 1977) propone una metodología para determinar e interpretar el contenido de fósforo en función de la Arqueología que incluye dos técnicas diferentes según el objetivo de la investigación. Para determinar el tipo de actividades pasadas realizadas en un sitio, su intensidad e incluso una cronología relativa, Eidt propone un complejo método de laboratorio para conocer los distintos tipos de fosfatos inorgánicos presentes en las muestras de sedimento (Eidt 1977). En cambio, para definir en el campo los límites de un sitio, el autor presenta una técnica sencilla y rápida que permite conocer la cantidad aproximada de fósforo disponible en función de una escala de cinco rangos (ver **tabla 3.1**) (Eidt 1973). Además de simplificar el material necesario y adaptarlo para su transporte, el autor suplantó uno de los reactivos tradicionalmente utilizado (ácido nítrico) por ácido clorhídrico, ya que brinda mejores resultados en todo tipo de suelos independientemente de su pH (debido a que en muestras alcalinas el ácido nítrico no es efectivo porque el calcio lo neutraliza) (Eidt 1973).

Valor de fósforo	Longitud de las líneas (mm)	Tiempo de aparición de las líneas (minutos)	Porcentaje de anillos alrededor de la muestra
1. Nada	0	0	0
2. Débil	≤ 1	2	variable
3. Regular	2	1 - 2	50
4. Bueno	3 - 5	1/2 - 1	75
5. Fuerte	8	1/2	100

Tabla 3.1: Valores de fósforo propuestos por Eidt para el *Ring Test* (Tomada de Eidt 1973, tabla 1, pp. 209).

Dada sus características y accesibilidad esta técnica fue utilizada reiteradamente para resolver distintas problemáticas, más allá de la propuesta por Eidt (*v.g.* Bjelajac *et al.* 1996; Eugenio y Murgo 1996-1998; Lippi 1988; Medina 2002; Smyth *et al.* 1995). Debido a la utilidad de esta técnica, varios años más tarde algunos autores han propuesto modificaciones o intentado calibrar sus rangos cualitativos con un método cuantitativo de laboratorio (*v.g.* Bjelajac *et al.* 1996;

Eugenio y Murgó 1996-1998; Smyth *et al.* 1995). Por un lado, Bjelajac *et al.* (1996) presentan una modificación en la técnica de Eidt agregando dos características más de los anillos de color. Luego cuantifican algunas de estas variables para diferenciar estadísticamente muestras *on-site* de aquellas *off-site*. Si bien esta metodología les brinda resultados útiles y adecuados a su objetivo, los autores no mencionan los datos obtenidos de acuerdo a la escala original de Eidt. Por lo tanto no es posible determinar si las variables nuevas introducidas coincidían con dicha escala o incluso son útiles para definir cada uno de los niveles de fósforo. Por otra parte, dado que el análisis de fósforo sólo fue desarrollado lateralmente en el trabajo de Smyth *et al.* (1995) el mismo carece de la información necesaria para replicar la calibración que proponen. No sólo no se detalla el método cuantitativo utilizado de patrón sino que además no se explicitan las pautas seguidas para establecer los rangos en ppm de fósforo (ver **tabla 3.2**). Por último, Eugenio y Murgó (1996-1998) utilizan para distintos grupos de muestras dos métodos cuantitativos de laboratorio para calibrar estadísticamente cada uno de los rangos cualitativos de la técnica de Eidt. Sin embargo, no explicitan adecuadamente cómo definieron esos rangos en ppm de fósforo (ver **tabla 3.3**). Además al no medir todas las muestras con todos los métodos no pueden afirmar cuál de las dos técnicas de laboratorio se ajusta más a los rangos de Eidt. Al parecer, en estos últimos dos trabajos las calibraciones no coinciden entre sí dado que, para la extracción en el laboratorio, no se utilizaron los mismos reactivos del método de Eidt (1973).

Escala del método de Eidt	Valores promedio del método de laboratorio (ppm de fósforo)	Rango propuesto (ppm de fósforo)
1	131,5	< 200
2	267,75	200 - 400
3	493	400 - 600
4	694,5	600 - 750
5	980	> 750

Tabla 3.2: Calibración del método de Eidt (1973) propuesta por Smyth *et al.* (1995).

Escala del método de Eidt	Rango propuesto (ppm de fósforo)
1	---
2	< 500
3	150 - 500
4	500 - 1400
5	1400 - 3600 ó >

Tabla 3.3: Calibración del método de Eidt (1973) propuesta por Eugenio y Murgo (1996-1998).

Luego del trabajo de Eidt (1973) algunos autores propusieron como alternativa algunos métodos cuantitativos adaptados al campo. Por ejemplo Hassan (1981) aplica un método laboratorio en el campo utilizando un colorímetro portátil. Lo evalúa en función de su rapidez, la posibilidad de medir varias muestras simultáneamente, la accesibilidad del colorímetro, y la sensibilidad del método para detectar diferencias mínimas en las cantidades de fósforo (Hassan 1981). Craddock *et al.* (1985) también proponen un método rápido y portátil, pero adecuado para determinar altas concentraciones de fósforo.

Paralelamente a los trabajos recién comentados se extiende el uso de kits agronómicos para determinar la cantidad de fósforo presente en los sitios arqueológicos. Dado que estos kits están preparados para ser utilizados por agricultores, miden el fósforo disponible para las plantas, son sencillos y rápidos. A pesar de los numerosos intentos de complejizar los métodos de medición del fósforo para ajustar los resultados y para obtener mayor información, la existencia

de varios trabajos fundamentados en este tipo de *tests* demuestra que de una forma u otra estos kits son útiles para resolver ciertos problemas arqueológicos.

Terry *et al.* (2000) utilizan un kit agronómico (Hach Co., Loveland) para hallar y prospeccionar estructuras arqueológicamente significativas y así guiar la excavación. En este kit se utiliza Mehlich 2 como extractante y para la determinación se recurre a un colorímetro portátil. En un principio, y siguiendo las instrucciones del equipo, a los autores les llevó 17 minutos completar todo el proceso para una sola muestra. Con la intención de agilizar los tiempos, adaptaron el método para poder medir seis muestras simultáneamente. Además aclaran que el procedimiento es mucho más rápido si trabajan dos técnicos juntos, permitiendo determinar hasta 36 muestras por hora. Asimismo, tomaron un grupo de 35 muestras a las cuales se les aplicó también la técnica de Eidt y se les midió fósforo disponible y fósforo total con métodos de laboratorio. Terry *et al.* (2000) concluyen que la extracción de Mehlich 2 es sensible a los valores bajos de fosfato, se ve poco afectado por el fósforo residual del agua y es útil tanto en suelos ácidos como alcalinos (todas estas son ventajas por sobre el método de laboratorio para medir fósforo disponible). Parnell *et al.* (2002a) también correlacionan los valores de fósforo disponible obtenidos con ese mismo kit y los de fósforo total determinados con un complejo método de laboratorio y concluyen que el más útil para discriminar áreas de actividad es el fósforo disponible. Por otra parte, afirman que el fósforo total no es adecuado para la Arqueología porque, al extraer todo el fósforo presente, enmascara el fósforo antropogénico (Parnell *et al.* 2002a; Terry *et al.* 2000). Por último afirman que el *Ring Test* no les fue de utilidad para diferenciar las áreas con mayores concentraciones de fósforo (Terry *et al.* 2000). En general se puede decir que los autores de ambos trabajos proponen el kit con el extractante de Mehlich por ser el más accesible, económico, sencillo y portátil (Parnell *et al.* 2002a; Terry *et al.* 2000). Ese mismo kit fue también utilizado por varios autores para entender los patrones de uso de sitios de Guatemala y El Salvador (Parnell *et*

al. 2002a, 2002b; Terry *et al.* 2004; Wells *et al.* 2000).

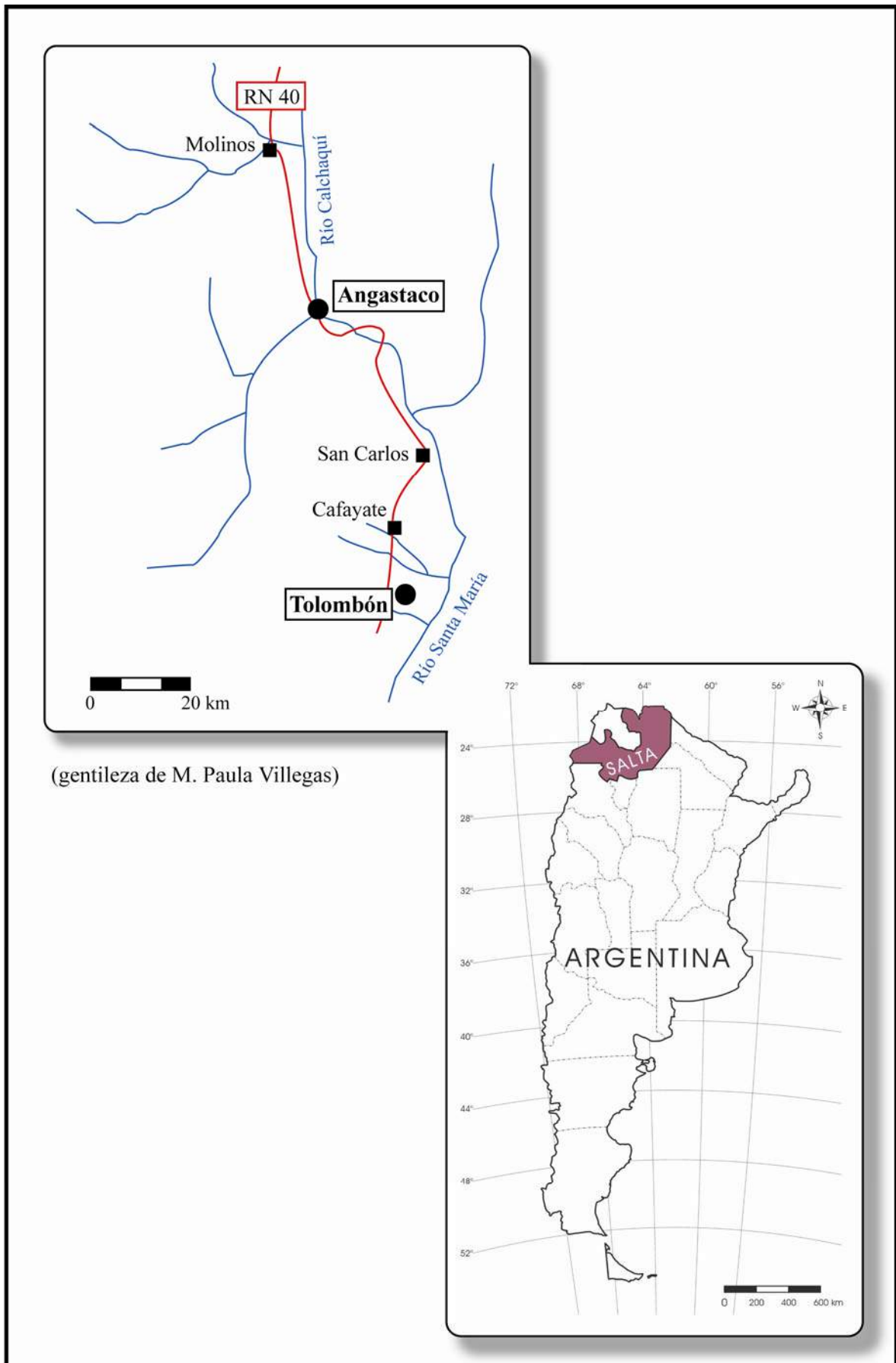
Por último, también se han utilizado kits semejantes al recién mencionado, pero la determinación del color se realiza mediante comparación con una escala predefinida. Si bien esta metodología brinda resultados semicuantitativos, los datos obtenidos sirvieron para resolver los problemas planteados. Por ejemplo Lippi (1988) complementa los resultados de un kit agronómico con el método propuesto por Eidt para reconstruir la estratigrafía y detectar áreas de actividad de un sitio ubicado en la selva Ecuatoriana. Este autor remarca las carencias de ambas técnicas y presenta sólo los resultados del *Ring Test*, sin aclarar si hay alguna relación entre los resultados de los dos métodos. Al parecer los primeros datos le fueron más útiles que los obtenidos con el kit agronómico, sin embargo, no explicita cuál fue el problema con dicho equipo. Por otra parte, aquí en la Argentina, se utilizaron kits agronómicos de origen extranjero combinados con otras variables sedimentológicas (por ejemplo pH, color, granulometría, etc.) (Kligmann 2003; Kligmann y Ratto 2007). En ambos trabajos, los equipos dieron buenos resultados en la interpretación de la estratigrafía de sitios de la provincia de Catamarca (Alero 12, Corral de San Francisco, Tambo de San Francisco y Fiambalá 1).

4. PROCEDENCIA DE LAS MUESTRAS

Las muestras que fueron utilizadas para testear los métodos provienen de dos sitios arqueológicos ubicados en la provincia de Salta (Argentina): Tolombón (Dpto. de Cafayate) y Tambo de Angastaco (Dpto. San Carlos). A continuación se hará una breve descripción de cada uno de los sitios mencionando la procedencia de las muestras. Cabe mencionar que la siguiente información sólo servirá para contextualizarlas.

4.1. TOLOMBÓN

Este sitio se encuentra a 12 km al sur de la actual ciudad de Cafayate sobre la Ruta Nacional Nº 40 y en la margen izquierda del río Santa María o Yocavil (ver **figura 4.1**). Está limitado por los faldeos de Tolombón y La Puntilla y se caracteriza por sus grandes dimensiones (más de 200 recintos y un fuerte) y por su importante rol durante el Período de Desarrollos Regionales y las Conquistas Inca e Hispana (AD 1221 y AD 1630, calibrado con 2 sigma, de acuerdo a seis fechados radiocarbónicos de uno de los sectores) (Williams 2003).



(gentileza de M. Paula Villegas)

Figura 4.1: Ubicación de los sitios de donde provienen las muestras de sedimentos.

A lo largo del siglo XX este sitio fue excavado en varias ocasiones por Francisco de Aparicio (entre los años 1943 y 1946) y por Lafón y Krapovickas (en 1956) siendo declarado monumento histórico nacional en 1944 (Williams 2003). En general Williams (2002-2005) define a Tolombón como un centro político importante antes de la llegada de los incas y fue un centro de jerarquía menor dentro de la estructura político-administrativa incaica.

El sitio tiene una superficie construida de 35 ha. y su origen se ubica probablemente entre el 900 y 1000 d.C. Es un conglomerado arquitectónico en cuyo trazado se alternan residencias con lugares destinados a la producción agrícola, la recolección del algarrobo, la molienda y la funebria (Williams 2002-2005). Está conformado por cinco grandes sectores distribuidos sobre cumbre, talud, laderas y pie del cerro (ver **figura 4.2**).

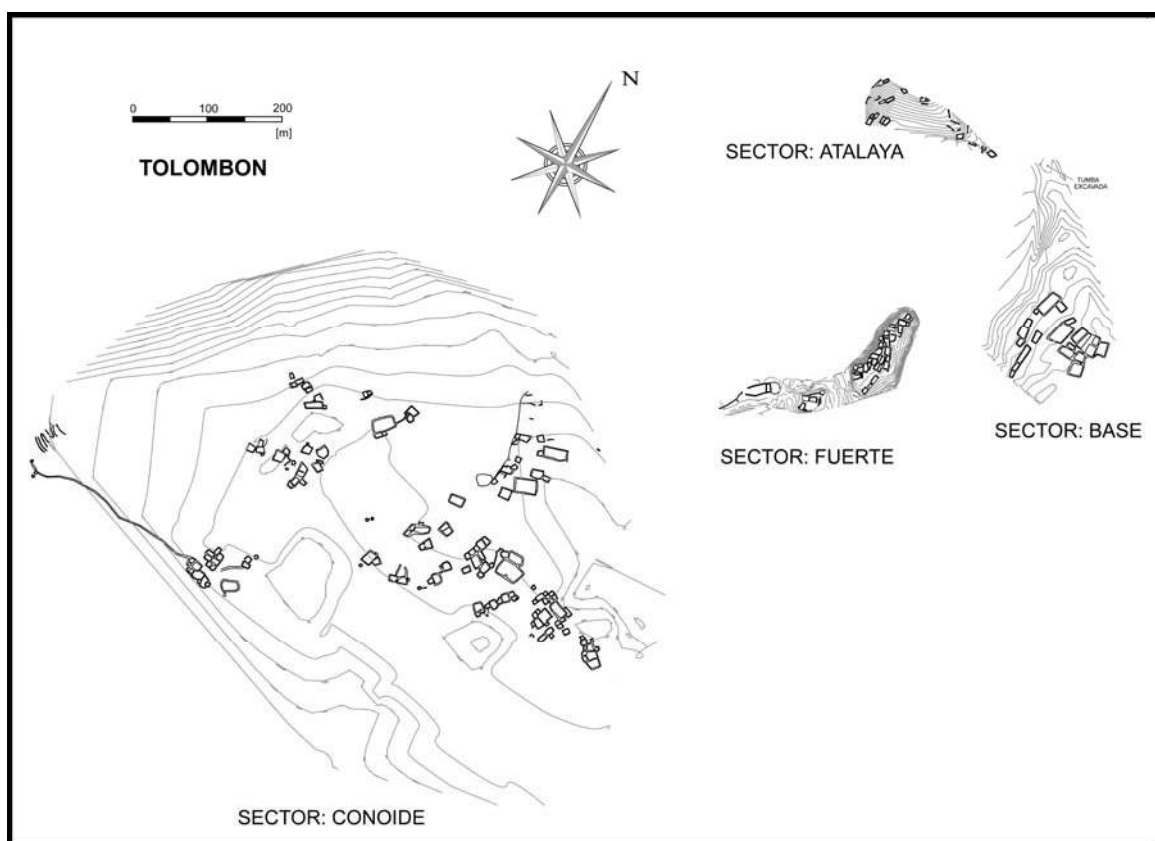


Figura 4.2: Plano del sitio Tolombón (Valle Yocavil, Salta) con los sectores diferenciados y las curvas de nivel correspondientes (tomado de Williams 2002-2005, fig. 4, pp. 188).

El sector *Atalaya* es una de las vías de acceso al fuerte y está defendido por una serie de murallas. La parte que fue relevada está cubierta de posibles troneras y estructuras con parapetos defensivos (Williams 2003). El *Fuerte* tiene un acceso difícil y se encuentra defendido por murallas escalonadas con recintos adosados. El sector *Talud* está conformado por recintos ubicados en niveles escalonados artificiales (Williams 2003).

El sector *Conoide* constituye el núcleo urbano o área residencial y está formado por viviendas y campos de cultivo (ver **foto 4.1**). El estado de conservación general de la arquitectura es regular. En este sector se definieron 7 divisiones arquitectónicas y se realizaron 15 sondeos, de los cuales 14 fueron en recintos y 1 en un patio.



Foto 4.1: Vista general del sector *Conoide* de Tolombón, tomada desde el sector *Fuerte* (gentileza de M. Soledad Gheggi).

Por último se encuentra el sector *Base* que también es residencial aunque aquí la visibilidad de las estructuras arquitectónicas es baja (Williams 2003). En este sector se ha excavado la totalidad del recinto 6, una cuadrícula del recinto 4 ubicado en la pendiente del cerro y otra cuadrícula de un patio. Asimismo se localizó y excavó una tumba de tipo circular. Cabe mencionar que actualmente se

dispone de seis fechados radiocarbónicos sobre carbón (recinto 6) y dos sobre hueso humano (tumba circular) que indican un rango de ocupación entre el AD 1160 y AD 1630 (Williams 2002-2005, 2003; Williams *et al.* 2007).

En los sondeos y excavaciones se han recuperado un gran número de fragmentos cerámicos y tres piezas enteras, estas últimas procedentes de la estructura circular excavada en el sector Conoide (entre las divisiones arquitectónicas D y E). En los sedimentos procedentes del interior de una de estas vasijas de estilo Santamariano bicolor se recuperó un gran número de restos óseos (NISP=7408) correspondientes a 20 individuos de Anfisbenas (Kligmann *et al.* 2006). Su presencia en el sitio se interpretó como consecuencia de la actividad antrópica intencional, probablemente con fines de índole ritual o ceremonial.

En el recinto 6 del sector Base se recuperaron evidencias de actividad metalúrgica (escorias, concreciones y artefactos), un gran número de artefactos líticos (siendo especialmente escasos en el sector Conoide), restos de vegetales (marlos, semillas y fragmentos de calabaza) y restos óseos principalmente correspondientes a camélidos. Todos estos datos nos indican que en los lugares de donde provienen las muestras se realizaron distintos tipos de actividades. Esto implica que el conjunto de muestras con el que se trabajó es bastante variado.

Todas las muestras de este sitio fueron tomadas entre los años 2000 y 2005 y se distribuyen de la siguiente manera: 1 del *Fuerte* (TOL 3), 1 del camino hacia el *Fuerte* (TOL 2), 14 de las distintas divisiones arquitectónicas del sector *Conoide* (TOL 2), 18 del recinto 6 del sector *Base* (TOL 2) y 2 muestras de la tumba excavada en este último sector (TOL-TUM).

4.2. TAMBO DE ANGASTACO

El pucará de Angastaco se encuentra a 25 km al este de Gualfín sobre la

margen derecha del río Calchaquí (ver **figura 4.1**). Tiene una superficie aproximada de 4,5 ha cuya planta subcuadrangular consta de una muralla con atalayas cuadrangulares y ha sido definido como un centro estatal incaico ubicado en un área estratégica (Williams *et al.* 2007). El Tambo del mismo nombre se ubica a 180 m hacia el Este (interrumpido por la actual Ruta Nacional N° 40) (ver **figura 4.3** y **foto 4.2**).

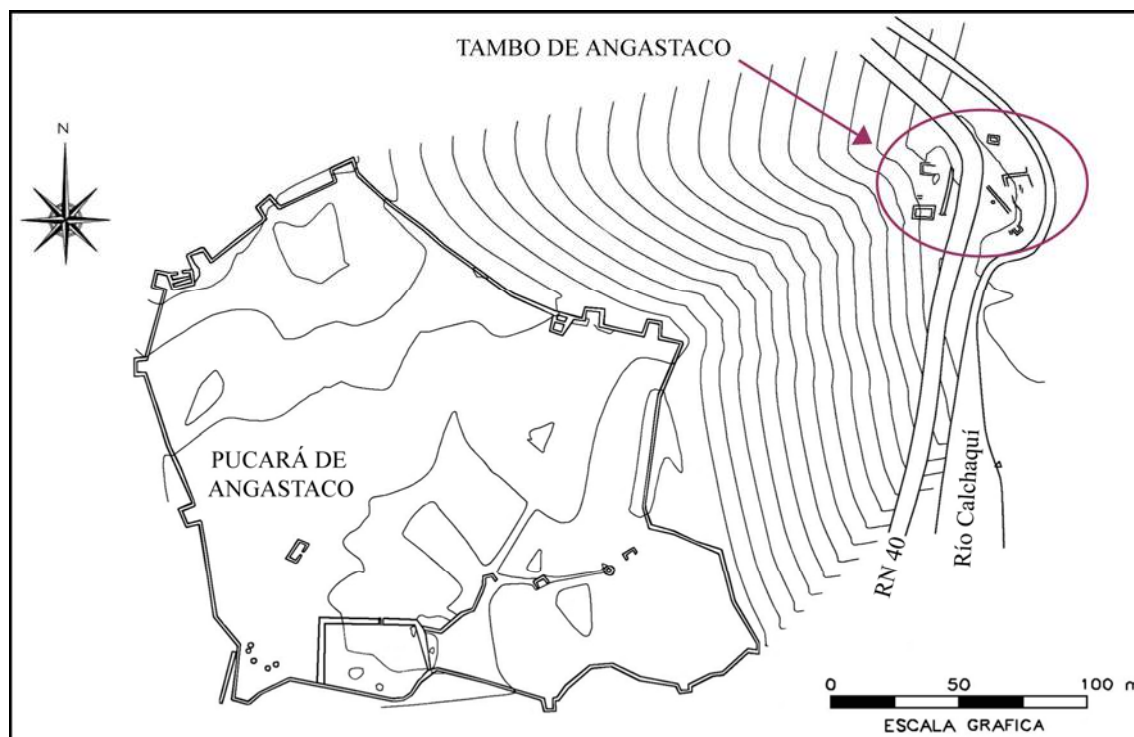


Figura 4.3: Plano del sitio Tambo de Angastaco (Valle Calchaquí, Salta) con las curvas de nivel correspondientes (adaptado de Williams 2002-2005, fig. 5, pp. 192).

Actualmente este conjunto arquitectónico se encuentra bastante destruido por las actividades agrícolas y constructivas, diferenciándose un sector correspondiente al borde de una barranca situada en el límite actual del sitio que no fue el límite verdadero del mismo (ver **figura 4.3**). De la excavación de este sector se obtuvo un fechado radiocarbónico sobre carbón correspondiente a un rango de años entre AD 1290 y AD 1450 (Cremonte y Williams 2007). En general hay una baja representación de material lítico en relación con la cerámica (Williams *et al.* 2007).



Foto 4.2: Vista general del Tambo de Angastaco, tomada desde el *pukara* del mismo nombre (gentileza de M. Paula Villegas).

Si bien las investigaciones comenzaron en el año 2003, todas las muestras de sedimentos, procedentes del Tambo, fueron tomadas en el 2005. Sobre un total de 18 muestras (ANG-TAM), 15 provienen del recinto 1 y sólo 3 del recinto 2. También se obtuvieron 6 muestras (ANG-TAM-BAR) del sector barranca propuesto como una posible área de descarte.

5. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen las pautas y técnicas estadísticas que se utilizaron para comparar los distintos métodos utilizados para medir fósforo. Para alcanzar los objetivos propuestos se emplearon 60 muestras de sedimentos provenientes de dos sitios arqueológicos de la provincia de Salta (36 de Tolombón y 24 del Tambo de Angastaco). Las muestras provienen de lugares que fueron utilizados para diferentes clases de actividades (preparado y consumo de alimentos, manufactura de artefactos, enterramientos, etc.), motivo por el cual el conjunto con el que se trabajará es variado. Sin embargo, no se interpretará el significado arqueológico de los resultados particulares de cada una de las muestras quedando dicha tarea a cargo de la Dra. Débora Kligmann.

5.1. LA ELECCIÓN DE LOS MÉTODOS

La totalidad de las muestras de sedimentos fueron analizadas con tres métodos distintos que permiten conocer la cantidad de fósforo disponible¹² y en sólo diez de ellas se testeó un cuarto método. Principalmente la búsqueda se orientó hacia aquellos métodos que pudieran ser realizados por un geoarqueólogo sin acceso a un laboratorio complejo de sedimentología.

Teniendo en cuenta lo recién mencionado, en primer lugar, se inició una intensa búsqueda bibliográfica sobre los diferentes métodos ya utilizados en el campo de la Arqueología. De todos los métodos relevados (y ya comentados en los Antecedentes), se eligió el *Ring Test* desarrollado por Eidt (1973, 1977), debido a que es una de las técnicas más utilizada en la Arqueología. De ahora en más me

¹² Cabe destacar que todo método utilizado para medir el fósforo presente en una muestra implica dos etapas: una extracción del mismo y la medición propiamente dicha.

referiré a esta técnica como el **Método 1**.

En segundo lugar se eligió un kit agronómico para medir fósforo disponible en suelos desarrollado por Hanna Instruments e importado de Italia (**Método 2**).

En tercer lugar se recurrió a un método de laboratorio (**Método 3**). Dada la enorme cantidad de técnicas de laboratorio existentes para medir fósforo disponible, se eligió aquella que pudiera ser comparable con el kit recién mencionado. Este último utiliza el método de extracción Mehlich 2, sin embargo dicho método fue rápidamente perfeccionado por quien lo propuso (Mehlich 1984), dando origen a Mehlich 3. Para la etapa de medición se utilizó la metodología propuesta por Murphy y Riley (1962).

Por último, se evaluó la posibilidad de experimentar con otro kit denominado "Checkit Lovibond" e importado de Alemania (**Método 4**). Sin embargo el mismo está preparado para analizar agua. Por lo tanto se contempló la necesidad de modificar la técnica para adaptarla a muestras de sedimentos arqueológicos. Dado que la brecha entre la medición de fósforo en agua y sedimentos implicó una importante extrapolación sólo se testeó el método con unas pocas muestras del Tambo de Angastaco para evaluar si se justificaba la inversión en la compra de nuevos reactivos.

5.2. COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS

Luego de la elección de los métodos se llevó a cabo su realización. En esta instancia se registraron dos tipos de datos para cada uno de ellos. Por un lado, como se explicará en esta sección, se observó todo aquello referente a los métodos en sí mismos para luego poder compararlos. Por otra parte se registraron los resultados de fósforo.

A la hora de elegir un método entre varios para medir una variable se deben tener en cuenta una serie de consideraciones que fueron resumidas por Holliday y Stein (1989) en: costos de uso, eficiencia y precisión de los resultados. Además de los **costos de uso** y la **eficiencia**, aquí también se tuvo en cuenta el grado de **accesibilidad** a determinada técnica, ya que muchas veces es esta característica (junto con los costos) lo que determina la elección de uno u otro método. Finalmente, se optó por registrar la **confiabilidad**, dejándose para un trabajo posterior la evaluación de la precisión y exactitud de los métodos¹³. Por lo tanto, los métodos aquí utilizados¹⁴ fueron comparados en función de estos cuatro grupos de variables.

Costos de uso: se evaluó todo aquello que implique un gasto. Por dicha razón se tomaron las siguientes variables:

- *Cantidad de muestra necesaria:* es considerada un costo ya que a veces la cantidad de muestra disponible es poca y se hace necesario evaluar la relevancia de todas las variables sedimentológicas que se quieren analizar. Esto no constituye un problema si dicha consideración es tenida en cuenta antes de la toma de las muestras.
- *Inversión inicial:* incluye todo aquello imprescindible para la medición de una primera tanda de muestras, se registró el costo total y el costo por muestra. Aquí se incluye tanto el material que se consume como aquel que, una vez adquirido, no debe reponerse en un largo plazo. Los costos obviamente son sólo orientativos ya que los precios están sujetos a la economía de nuestro país, sobre todo en aquellas cosas que

¹³ La precisión de los resultados de un método se refiere a cuán cercanas están las distintas mediciones de una misma muestra. En cambio, la exactitud hace referencia a cuán cercano está el resultado del valor real de una muestra (R. Plá com. pers.). Muchas veces este valor nunca se llega a conocer.

¹⁴ Si bien en algunos casos es posible discriminar entre la extracción del fósforo y luego su determinación, a la hora de evaluar los métodos se consideraron las dos etapas en conjunto, ya que una no tiene sentido sin la otra.

son importadas (ciertos reactivos y los kits agronómicos). Para algunas de las técnicas se necesitan materiales que suelen estar disponibles en cualquier tipo de laboratorio destinado para análisis químicos (*v.g.* vasos de precipitados, pipetas, matraces, Erlenmeyers, etc.). Si bien en la Arqueología argentina los equipos de investigación no suelen contar con este tipo de laboratorios, sólo se detallan los elementos necesarios pero no se consignan sus costos, debido a que son materiales básicos y pueden conseguirse en cualquier local de instrumental para laboratorios.

- *Gastos de reposición:* aquí se consignaron los valores actuales de todo el material que se agota cada 100 muestras y que, por lo tanto, debe renovarse (*v.g.* agua destilada, reactivos, papeles de filtro, etc.). Se debe tener en cuenta que, por ejemplo, algunos reactivos tienen mayor duración que otros. Esto se debe principalmente a que en general hay una cantidad mínima de compra para los reactivos y los mismos tienen distinto rendimiento. Por dicha razón, aquí se tomó un valor aproximado y orientativo de la inversión necesaria para 100 muestras y se calculó un costo promedio por muestra.

Accesibilidad: implica las facilidades o dificultades de acceso a la realización de los métodos y está pensada desde la Arqueología, ya que en general los equipos de investigación no disponen de laboratorios químicos ni de gente preparada para realizar este tipo de análisis. Aquí se considerarán las siguientes variables:

- *Tipo de equipamiento necesario:* en este punto se evaluó la especificidad de todo el equipamiento necesario para la realización de cada una de las técnicas, considerándose la necesidad de equipos específicos. Por lo tanto se lo clasificó como: **poco específico, específico o muy**

específico.

- *Complejidad:* está dada por el grado de entrenamiento técnico requerido para la realización de los métodos. Fue medida en función de una persona no entrenada en el trabajo de laboratorio y con escasos conocimientos de química. Se la clasificó según si es **baja, intermedia o alta.**
- *Peligrosidad:* está relacionada con el uso de protección especial (*v.g.* guantes, barbijo, etc.) y/o equipamiento específico (por ejemplo una campana para la eliminación de gases tóxicos). En general se corresponde con las características de los reactivos y la preparación de las soluciones necesarias. Fue medida en función de si es **baja, intermedia o alta.**
- *Portabilidad:* aquí simplemente se registró si el equipo para realizar cada método es portátil.

Eficiencia: tiene que ver con todo lo referente al tiempo que se debe invertir en la medición y determinación del fósforo. Se controlaron las siguientes variables:

- *Preparativos:* incluye el tiempo que lleva rotular el material necesario, separar la cantidad de muestra necesaria y/o preparar las soluciones, según sea el caso.
- *Tiempo promedio:* es el tiempo que lleva la realización del método completo y el tiempo promedio por muestra.
- *Simultaneidad:* se evaluó la posibilidad de procesar varias muestras simultáneamente.

Confiabilidad: para definirla se tuvieron en cuenta las siguientes variables:

- *Tipo de método:* puede ser cualitativo, semicuantitativo o cuantitativo¹⁵, según el tipo de resultados y cómo se determinan los mismos. Aquí se define como método **cualitativo** aquel que brinda resultados relativos y su determinación es en algún grado subjetiva. Es decir, que en la medición de una variable no se obtiene un valor numérico sino que sólo se conoce si hay “mucho”, “poco” o “nada”. Por el contrario, a partir de un método **cuantitativo** se obtienen resultados numéricos y su determinación es objetiva. Por lo tanto, un método **semicuantitativo** se encuentra entre los dos extremos recién mencionados, por ejemplo los resultados son numéricos pero asimismo son asignados a partir de la elección subjetiva de un color.
- *Tipo de resultados:* si los resultados no corresponden a un valor numérico se los consideró **relativos** ya que una muestra tiene una cantidad de fósforo en comparación con otra. En cambio si los resultados son numéricos aquí fueron definidos como **absolutos**.
- *Unidad de medida:* una misma unidad permite la comparación de los resultados, en general es **ppm** pero suelen utilizarse otros equivalentes.
- *Límite de medición:* se registró si el método tiene un rango máximo de medición y la posibilidad de realizar diluciones para ajustar los resultados.
- *Fuentes de error:* se registraron para cada etapa del método. Un mismo método puede tener **pocas**, **algunas** o **varias** fuentes de error.

¹⁵ Cabe destacar que esta escala fue armada en función de los métodos aquí testeados, aunque los métodos de medición de fósforo pueden ser clasificados de otras maneras (v.g. Holliday y Gartner 2007). Por otra parte, Kligmann (2003) también utiliza la definición aquí propuesta para caracterizar el método de fósforo utilizado en su tesis de doctorado.

5.3. COMPARACIÓN DE LOS VALORES DE FÓSFORO

En una segunda instancia se articularon los valores de fósforo obtenidos en los diferentes métodos, permitiendo evaluar si existe o no correlación entre ellos. Asimismo se correlacionaron los resultados de fósforo con el pH de las muestras que ya había sido medido junto con la Dra. Débora Kligmann en el marco del proyecto en el cual se inscribe esta tesis¹⁶.

Para esto se calcularon los coeficientes de correlación (r) ajustando aquellos valores extremos que introducían ruido en la medición. El mayor problema surgió con los métodos 2 y 3 dados los valores extremadamente altos obtenidos con el **Método 3** para algunas muestras. Por lo tanto, en esta correlación se utilizaron sólo aquellas muestras que no superaran las 200 ppm de fósforo y se quitaron dos excepciones que estaban fuera de la nube de puntos (quedando un total de 34 muestras). Para comparar los resultados del **Método 2** y del **Método 3** también se calculó la diferencia entre ambas mediciones.

Las correlaciones se plasmaron en una tabla que será comentada en el capítulo de Resultados y luego se graficaron sólo las relevantes en ejes de coordenadas, estas figuras serán comentadas en el capítulo de Discusión. En primer lugar, se debe aclarar que el índice de correlación utilizado indica el grado de relación lineal existente entre dos variables. Por lo tanto un valor cercano a cero no es evidencia de la ausencia de relación, sólo indica la falta de una relación lineal (Devore 2001). Entonces, el grado de relación depende del valor r , siendo: débil ($< 0,5$), moderada ($\geq 0,5$ y $< 0,8$) o fuerte ($\geq 0,8$ y ≤ 1) (Devore 2001). Por otra parte el valor de r no depende de cuál de las dos variables sea x y cuál sea y (Devore 2001). En consecuencia, en los gráficos el orden de las variables fue elegido en función de

¹⁶ El pH de todas las muestras fue medido con un pH-metro digital disponible en el equipo de investigación de acuerdo a la metodología ya utilizada anteriormente (Kligmann 2003).

su mejor visualización. Por último, cabe mencionar que en dichas figuras se plasmaron los valores absolutos, ya que la unidad de medida y la escala no influye en el coeficiente de correlación (Devore 2001). Por consiguiente, la escala de las figuras también fue elegida buscando la mejor presentación de los datos.

Dado que los resultados obtenidos en el **Método 1** no corresponden a una escala numérica se optó por realizar una cuantificación de los mismos para poder calcular las correlaciones y graficarlos (la misma será explicada en el siguiente capítulo). Se debe aclarar que los valores obtenidos a partir de dicha cuantificación son absolutos y en ningún caso corresponden a ppm de fósforo. Aquellos valores que superaron los límites del **Método 2** también fueron cuantificados arbitrariamente.

Dadas las características del **Método 3** se pudieron realizar varias mediciones de las mismas muestras. En este caso específico se calcularon las medias aritméticas y desviaciones estándar correspondientes para poder evaluar el error de dichas determinaciones. Cuando las muestras tuvieran más de una medición válida se tomó como valor final el promedio de las mismas.

5.4. EXPECTATIVAS

Una vez elegidos los métodos a evaluar y las variables a medir se plantearon algunas expectativas respecto a la utilidad de cada uno de ellos para la Arqueología. Para cada método se esperaba:

- Que el **Método 1** fuera poco costoso, accesible y/o que brindara resultados confiables, debido a que es muy utilizado en la Arqueología. A su vez se esperaba poder calibrarlo con el **Método 3**.
- Que el **Método 2** resultara accesible, útil y de resultados confiables

dada su semejanza con otros kits ya utilizados en la Arqueología y comentados en los Antecedentes. Asimismo se esperaba que tuviera una correlación alta con el **Método 3**.

- Que el **Método 3** fuera complejo y difícil de llevar a cabo, aunque con resultados altamente confiables.

- Dado que el **Método 4** (en sus dos variantes) era totalmente desconocido, no se plantearon expectativas en cuanto a su utilidad. Lo único esperable era que el **Método 4a** extrajera muy bajas cantidades de fósforo por utilizar sólo agua destilada. Para el **Método 4b** se planteó que correlacionara con el **Método 2** debido a que se utilizó el mismo extractante.

6. MÉTODOS Y TÉCNICAS

En este capítulo se describe a modo de “recetas de cocina” cada uno de los métodos que se utilizaron para medir fósforo disponible. Se utiliza el mayor detalle posible para permitir la replicabilidad de cada uno de ellos por cualquier lector interesado. Por dicha razón en cada método se especifican los reactivos necesarios, la preparación de las soluciones, la extracción del fósforo y su determinación.

6.1. MÉTODO 1

Este método es una versión modificada aquí del *Ring Test* desarrollado por Eidt (1973) para la Arqueología. También se tuvieron en cuenta las modificaciones propuestas por Bjelajac *et al.* (1996) ya comentadas en los Antecedentes.

6.1.1. REATIVOS NECESARIOS

R1: ácido clorhídrico (HCl) 5N¹⁷

R2: molibdato de amonio químicamente puro

R3: ácido ascórbico (C₆H₈O₆) químicamente puro

6.1.2. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES¹⁸

SOLUCIÓN A

¹⁷ Esto es la normalidad, es decir la concentración de la disolución de un cuerpo (Galiana Mingot 1992).

¹⁸ Todos los químicos que se utilizaron en esta tesis son para uso exclusivo de laboratorio. Se explicita esto porque los químicos vienen de distintas calidades de acuerdo a su utilidad.

- Se agregaron 30 ml de **R1** a 5 g de **R2**.
- Se disolvió todo en 100 ml de agua destilada fría.
- La preparación se guardó en un frasco de 100 ml con gotero.
- Este reactivo se utiliza para extraer el fosfato y puede ser usado por un mes, por eso se etiquetó debidamente el frasco y se consignó la fecha de vencimiento.

SOLUCIÓN B

- Se disolvió 1 g de **R3** en 200 ml de agua destilada.
- La preparación resultante se guardó en un frasco de 100 ml con gotero.
- Este reactivo se usa como un agente reductor y debe ser preparado diariamente. Por esta razón se etiquetó el frasco para asegurarse de utilizar siempre el mismo para este reactivo.

6.1.3. PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DE FÓSFORO

- Se tomaron 50 mg de la muestra¹⁹ y se ubicaron sobre un papel de filtro²⁰ (situado sobre la boca de un vaso de precipitados de 50 ml).
- Se agregaron 2 gotas de la *solución A* a la muestra.
- Luego de 30 segundos se agregaron 2 gotas de la *solución B*.

6.1.4. PROCEDIMIENTO DE DETERMINACIÓN DE FÓSFORO

Un minuto y medio después de agregar la *solución B*, comienza a desarrollarse un color azul cuya intensidad depende de la cantidad de fósforo

¹⁹ Siempre se utilizó una cuchara ya que las muestras nunca deben ser tomadas con la mano. Asimismo se higienizó la cuchara entre cada muestra. Estas dos acciones nunca deben ser obviadas para evitar la contaminación de las muestras y fueron realizadas sistemáticamente en todos los métodos.

²⁰ Se debe utilizar este número de papel porque es de bastante retención. Esto es muy importante ya que sobre el papel se ven las líneas y los reactivos deben ser retenidos en el papel y no traspasarlo. Asimismo es libre de fósforo.

presente en la muestra (como líneas azul oscuro desde el centro hacia fuera) (ver **figura 6.1** y **foto 6.1**). Su largo y densidad aumenta con el tiempo. Debido a que las cantidades débiles de fósforo tardan en aparecer, las lecturas se hicieron a los dos minutos y no después (de acuerdo a lo recomendado por Eidt 1973).

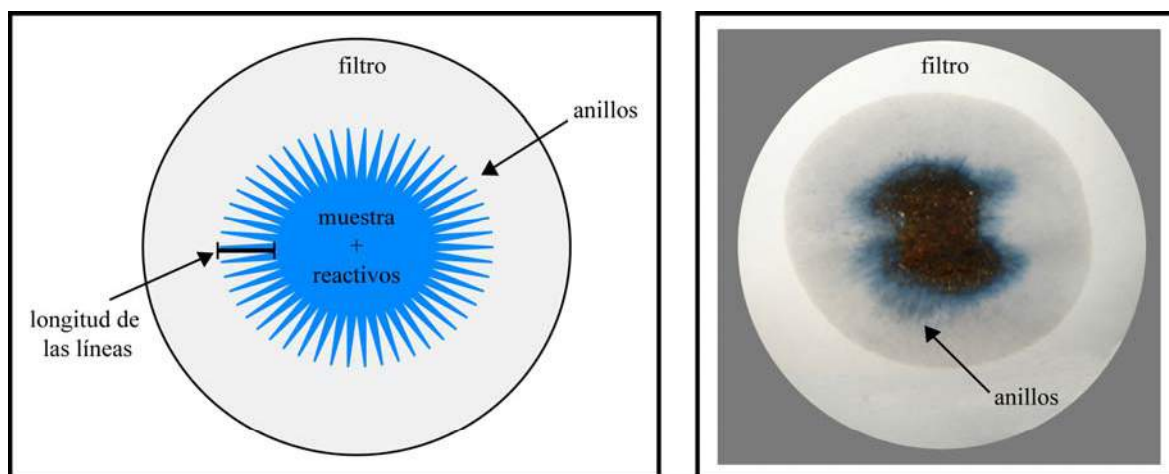


Figura 6.1: Esquema de los anillos que se desarrollan sobre el papel de filtro en el **Método 1** (modificado de Eugenio y Murgo 1996-1998, fig. 1, pp. 33).

Foto 6.1: Papel de filtro resultante una vez agregados los dos reactivos del **Método 1**.

Las diferencias observadas se marcaron siguiendo una escala adaptada de los trabajos de Eidt (1973) y de Bjelajac *et al.* (1996). En dicha escala (ver **tabla 6.1**) se combinaron las variables que toman ambos autores: largo de las líneas, tiempo de aparición de las líneas, porcentaje de anillos alrededor de la muestra (Eidt 1973), tiempo de aparición del color y el color de la muestra (Bjelajac *et al.* 1996). Para medir este último se armó una escala de colores (ver **figura 6.2**). Cuando la medición resultó entre dos valores de fósforo, se optó por aquel predominante según la cantidad de variables que lo definían.

Valor de Fósforo	Tiempo de aparición del color (segundos)	Tiempo de aparición de las líneas (segundos)	Color	Longitud de las líneas (mm)	Porcentaje de anillos alrededor de la muestra
Nulo	0 (0)	0 (0)	ninguno (0)	0	0 (0)
Bajo	> 20 (1)	≥ 120 (1)	azul claro (1)	≤ 1	25 (1)
Intermedio	> 10 y ≤ 20 (2)	≥ 60 y < 120 (2)	azul intermedio (2)	> 1 y ≤ 2	50 (1)
Alto	> 5 y ≤ 10 (3)	≥ 30 y < 60 (3)	azul oscuro (3)	> 2 y ≤ 5	75 (1)
Muy alto	≤ 5 (4)	< 30 (4)	azul muy oscuro (4)	> 5	100 (2)

Tabla 6.1: Escala de medición de fósforo adaptada de Eidt (1973) y Bjelajac *et al.* (1996). Las variables están ordenadas de acuerdo al orden de medición y entre paréntesis se registra la cuantificación de cada una.

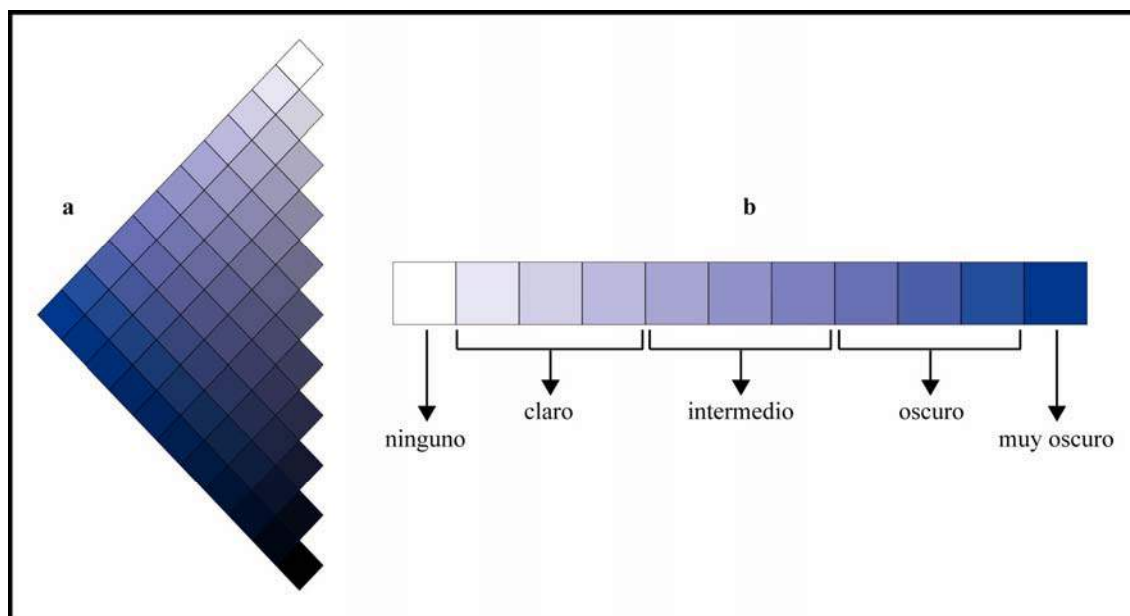


Figura 6.2: Escalas de colores elaboradas para el Método 1. a) Escala de azul hacia el blanco y hacia el negro. b) Escala finalmente utilizada.

6.1.5. TESTEO DEL MÉTODO

Antes de comenzar con la medición de las muestras se llevaron a cabo dos pruebas previas para testear que los reactivos eran efectivos para medir fósforo,

confirmando que no estaban vencidos ni contaminados.

- Se aplicó el método a una muestra de fertilizante, esperando un valor de fósforo “muy alto”. En caso de que el valor de fósforo fuera bajo, uno o ambos reactivos no servirían para medir fósforo.
- Se llevó a cabo el método, pero sin muestra sobre el papel de filtro esperando un valor de fósforo cercano a “nulo”. Si hay presencia de fósforo, esto está indicando que alguno de los materiales está vencido o contaminado.

6.1.6. PROCEDIMIENTO DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO

A cada variable medida para este método (ver **tabla 6.1**) se la cuantificó siguiendo pautas determinadas subjetivamente (valores entre paréntesis en la misma tabla). En general el criterio principal que se utilizó fue que el mayor valor de fósforo tuviera también el mayor valor numérico.

A las primeras dos variables se les asignó valores del 0 al 4 de acuerdo a los límites de cada nivel de fósforo (nótese que a menor cantidad de segundos corresponde mayor cantidad de fósforo, es una relación inversa). A los colores también se les asignó un valor del 0 al 4, siendo el 4 el más oscuro de todos. En cambio para cuantificar la longitud de las líneas se utilizó el valor absoluto de las mismas, es decir sin la unidad de medida (mm). Esto fue posible porque cuanto más grandes son las líneas, mayor es la cantidad de fósforo presente. Dada la dificultad de identificar el porcentaje de anillos (como se comentará más adelante), se optó por asignarle 1 a todo valor menor al 100% y 2 al 100%.

Para realizar todas las correlaciones y gráficos se utilizó la sumatoria de todos estos valores asignados.

6.2. MÉTODO 2

Aquí se describe el método correspondiente al kit agronómico marca Hanna (modelo HI-38073) tal cual lo indican las instrucciones provistas en el mismo. Dado que todos los reactivos vienen preparados para utilizar, aquí no es necesaria una etapa de preparación de soluciones.

6.2.1. PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DE FÓSFORO

- Se tomó 1 ml de *solución extractante Mehlich 2* con una pipeta plástica y se lo colocó dentro de un tubo de ensayos de plástico con tapa, se llevó a 10 ml con agua destilada y se mezcló.
- A esta solución se le agregó 1 g de la muestra. La muestra fue medida en un pequeño envase provisto en el kit ("*sample cup*").
- Se agitó el tubo a mano durante 5 minutos.
- Finalizado el tiempo, se filtró la solución en un pequeño envase utilizando un embudo y un papel de filtro, todas estas cosas pertenecen al kit de extracción (ver **foto 6.2**).



Foto 6.2: Elementos suministrados por el kit de Hanna Instruments (**Método 2**).

6.2.2. PROCEDIMIENTO DE DETERMINACIÓN DE FÓSFORO

- Se tomaron 0,75 ml de lo filtrado (o extracto de fósforo) con una pequeña jeringa y se colocaron en un tubo de ensayos de vidrio. Se llevó con agua destilada a 7,5 ml y se mezcló.
- Este tubo se colocó en el orificio izquierdo del *checker disc* (ver **figura 6.3**) Este será el patrón blanco.

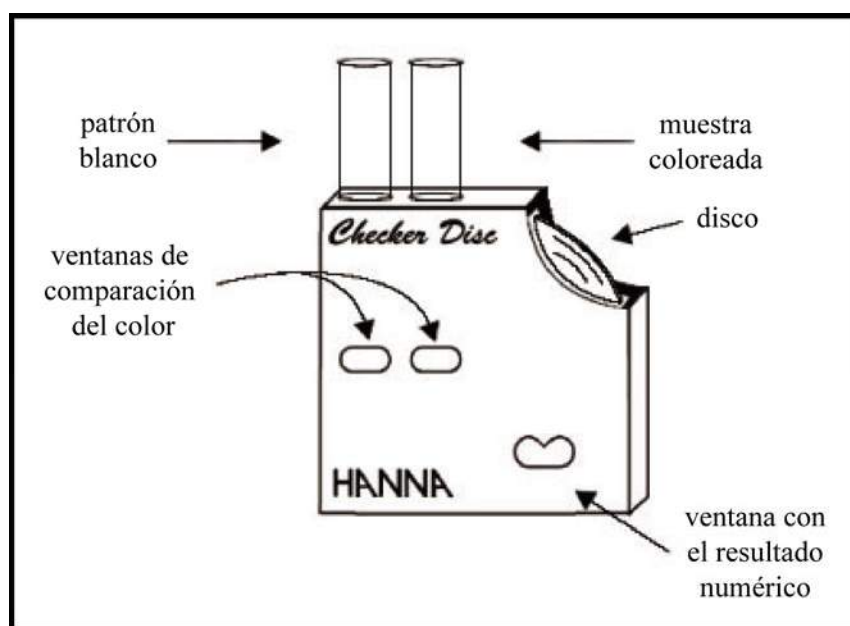


Figura 6.3: Esquema del *checker disc* del Método 2 (tomado del instructivo de Hanna Instruments).

- Se repitió la operación con otro tubo similar y se le agregó un sobre con *reactivo de fosfato* (HI 93713-0). Se tapó el tubo y se agitó vigorosamente durante 20 segundos. Ésta es la muestra que se comparó. Se colocó en el orificio derecho del *checker disc* (ver **foto 6.2** y **figura 6.3**). Para la determinación se esperaron 3 minutos ya que la solución comienza poco a poco a adquirir un tinte azul que se intensifica con el tiempo.
- Se sostuvo el *checker disc* contra una fuente de luz natural a una distancia aproximada de 30 cm de los ojos. Se giró el disco y se

observó a través de unas pequeñas ventanas una escala de distintos tonos de azul. El cambio entre los tonos es gradual y a medida que se va girando el disco se observan distintos valores (de 0 a 50). Cuando se encontró un color semejante a la muestra se registró el valor correspondiente y se lo multiplicó por 3,3. El resultado se expresó en ppm de fósforo.

6.2.3. TESTEO DEL MÉTODO

Antes de comenzar con la medición de las muestras se llevaron a cabo dos pruebas previas para testear que los reactivos eran efectivos para medir fósforo.

- Se aplicó el método a una muestra de fertilizante, esperando un valor de fósforo alto.
- Se llevó a cabo el método, pero sin muestra esperando un valor de fósforo cercano a cero. Si hay alguna presencia de fósforo se debe a que alguno de los materiales está vencido o contaminado.

6.2.4. PROCEDIMIENTO DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO

En aquellos casos en que el color desarrollado en la muestra superaba el patrón se registró “más de 165” cuando era apenas más oscuro y “mucho más de 165” cuando el color era bastante más oscuro que el máximo de la escala. Para cuantificar estos dos casos se le asignó al primero 181,5 ppm y al segundo 198 ppm. Estos valores surgen de multiplicar 55 y 60 por 3,3 respectivamente (ambos valores elegidos arbitrariamente).

6.3. MÉTODO 3

El método que aquí se describe consiste en dos etapas: la extracción del fósforo y su determinación. Para cada una de las etapas se utilizaron dos técnicas particulares. Por tal motivo aquí se las describe por separado para evitar confusiones posteriores. Para la extracción, como se mencionó en el capítulo anterior, se utilizó el extractante Mehlich 3 desarrollado por el autor del mismo nombre (Mehlich 1984), mientras que para la determinación se utilizó la metodología de Murphy y Riley (1962).

6.3.1. REACTIVOS NECESARIOS

Para la extracción de fósforo:

R1: nitrato de amonio (NH_4NO_3) PM 80.05

R2: fluoruro de amonio (NH_4F) PM 37.04

R3: ácido acético glacial (CH_3COOH) 99.5%, PM 60.04, 17.4 N

R4: ácido nítrico (HNO_3) 68-70%, PM 63.02, 15.5 N

R5: ácido etilendiaminotetraacético (EDTA),
(HOOCCH_2)₂NCH₂CH₂N(CH₂COOH)₂ PM 292.24

Para la determinación de fósforo:

R6: ácido sulfúrico (H_2SO_4)

R7: molibdato de amonio

R8: tartrato de antimonio y potasio

R9: ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)

Para la curva de calibración:

R10: fosfato de potasio (KH_2PO_4)

R6: ácido sulfúrico (H_2SO_4)

6.3.2. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Para la extracción de fósforo:

SOLUCIÓN A (para 125 determinaciones) ²¹

- En un matraz de 25 ml se coloraron 15 ml de agua destilada, se agregaron 3,5 g de **R2** y se mezcló.
- Luego se agregaron 1,83 g de **R5** y se disolvió.
- Se completó el volumen de 25 ml con agua destilada.
- Se mezcló toda la solución enérgicamente y se colocó en un envase plástico.

SOLUCIÓN B (para 100 determinaciones)

- En un matraz de 2,5 l de plástico se agregaron 2 l de agua destilada y se disolvieron 50 g de **R1**.
- Luego se agregaron 10 ml de la *solución A* y se mezcló.
- Posteriormente se agregaron 28,75 ml de **R3** y 2,05 ml de **R4**.
- Se completó el volumen de 2,5 l con agua destilada y se mezcló muy fuerte. El pH deberá ser $2,5 \pm 0,1$.

Para la determinación de fósforo:

SOLUCIÓN C (para 125 mediciones)

- Se diluyeron 35 ml de **R6** en 250 ml de agua destilada. Para hacer esto se sumergió la base del vaso de precipitados en un poco de agua fría y muy lentamente se hizo deslizar el ácido sulfúrico por una varilla de vidrio. Esto se debe a que la reacción genera mucha temperatura.
- Aparte se diluyeron 3 g de **R7** en 100 ml de agua destilada.
- Además, y también por separado, se diluyeron 0,0685 g de **R8** en 50 ml de agua destilada.

²¹ Aquí se habla de mediciones y no de muestras debido a que a veces una muestra deber ser diluida y nuevamente medida. Por lo cual el número de mediciones se multiplica no coincidiendo siempre con la cantidad de muestras. Por lo tanto, esto debe ser considerado también en la preparación de la solución de Murphy y Riley.

- Finalmente se mezclaron las tres soluciones recién mencionadas y se llevó a 500 ml.
- Esta solución se guardó en la heladera en un frasco de vidrio color caramelo debidamente etiquetado. Para su utilización hay que retirarlo media hora antes para que tome temperatura ambiente.

SOLUCIÓN D (para 25 mediciones)

Esta es la única solución que debe ser preparada en el mismo día de uso y no puede ser guardada.

- Se sacó *solución C* de la heladera unos minutos antes de la preparación y se esperó a que tomara temperatura ambiente.
- Luego se diluyeron 0,528 g de **R9** en 100 ml de *solución C*.

Para la curva de calibración:

SOLUCIÓN DE REFERENCIA DE FÓSFORO DE 100 PPM

- Se secaron 80 g de **R10** a 40 °C.
- Una vez desecado, se disolvieron 0,44 g con agua destilada en un vaso de precipitados.
- Luego se agregaron cuidadosamente y con agitación 5 ml de **R6**.
- Se dejó enfriar la solución, se la transfirió a un matraz aforado²² de 1000 ml y se llevó a volumen con agua destilada.
- Esta solución se guardó en la heladera en un frasco de vidrio color caramelo debidamente etiquetado. Para su utilización hay que retirarlo media hora antes para que tome temperatura ambiente.

SOLUCIÓN DE REFERENCIA DE FÓSFORO DE 2 PPM

²² Un matraz es un vaso de vidrio de forma esférica y terminado en un cuello estrecho y recto. Cuando un vaso o pipeta es aforado significa que el volumen indicado no es equivalente a la capacidad total del recipiente.

- Se colocó en un matraz aforado de 50 ml, 1 ml de la solución de referencia de fósforo de 100 ppm.
- Luego se llevó a volumen con agua destilada.
- Esta solución también se guardó en la heladera. Para su utilización hay que retirarlo media hora antes para que tome temperatura ambiente.

6.3.3. PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DE FÓSFORO

Siempre se debe recordar que la relación suelo:extractante tiene que ser 1:10.

- Se tomó 1 g de muestra (seca y pasada por tamiz de 2 mm) y se colocó dentro de un Erlenmeyer y se agregaron 10 ml de extractante Mehlich 3 (o solución B).
- Se agitó durante 5 minutos en un agitador (marca Big Bill Thermolyne) a 150 rpm²³ (ver foto 6.3). La cantidad de muestras que se pueden hacer está dada por la capacidad del agitador. En este caso sólo se podían agitar 15 Erlenmeyer simultáneamente.



Foto: 6.3: Agitador utilizado para la extracción de fósforo con el Método 3.

²³ Revoluciones por minuto.

- Finalizado este tiempo se filtró la solución utilizando papel de filtro²⁴ de porosidad media, embudo y un frasco de vidrio (ver **foto 6.4**).



Foto: 6.4: Filtrado de las muestras en el **Método 3**.

6.3.4. PROCEDIMIENTO DE DETERMINACIÓN DE FÓSFORO

Una vez filtradas las muestras de sedimento se las preparó para la determinación:

- Se tomó 1 ml del líquido filtrado²⁵ y se le agregaron 4 ml de *solución D*. Se completó el volumen de 25 ml con agua destilada y se agitó.
- Se esperaron aproximadamente 15 minutos para que desarrolle el color²⁶ (ver **fotos 6.5 y 6.6**)

²⁴ Se utilizó el papel de filtro de 110 mm, 589 Blue Ribbon (ashless) de S&S, libre de fósforo.

²⁵ Una vez desarrollado, este color es estable por al menos 24 hs. (S. Rojas de Tramontini com. pers.).

²⁶ La cantidad de ml que se toman del filtrado depende de la cantidad de fósforo esperable en cada muestra. Generalmente se toman 4 ml, pero debido a que las muestras arqueológicas suelen presentar grandes concentraciones de fósforo, aquí se optó por tomar sólo 1 ml del extracto filtrado.



Foto: 6.5: Desarrollo del color en las muestras según el Método 3.

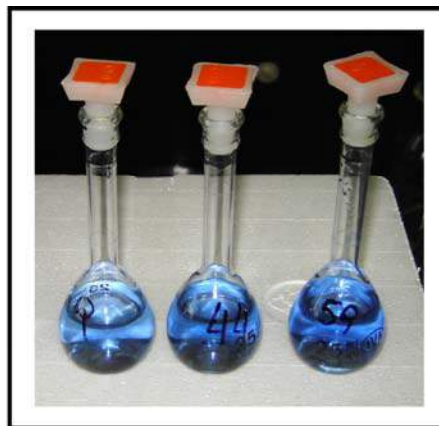


Foto: 6.6: Ejemplo de muestras arqueológicas que desarrollaron mucho color (Método 3).

Paralelamente, se preparó un blanco y cuatro patrones de fósforo. El primero se utilizó para calibrar el espectrofotómetro a cero mientras que los cuatro restantes constituyeron la curva de calibración utilizada posteriormente para inferir las cantidades de fósforo:

- En matraces aforados de 25 ml, se colocaron diferentes cantidades de la *solución de referencia de fósforo de 2 ppm* (ver **tabla 6.2**) y se le agregaron, en forma sucesiva, 4 ml de *solución B* y 4 ml de *solución D*. Luego se completó el volumen con agua destilada.

ppm P en la solución	ml de <i>solución patrón de fósforo de 2 ppm</i>	ml de <i>solución B</i> (Mehlich 3)	ml de <i>solución D</i> (Murphy y Riley)	Volumen final (ml)
0	0 (blanco)	4	4	25
0,08	1	4	4	25
0,16	2	4	4	25
0,24	3	4	4	25
0,40	5	4	4	25

Tabla 6.2: Preparación de la curva de calibración de fósforo para el Método 3.

- Se agitaron las soluciones y se esperó aproximadamente 15 minutos para que desarrolle el color. El resultado fue una escala graduada de color azul desde el blanco (0 ml) a un azul medianamente oscuro (5 ml) (ver **foto 6.7**).

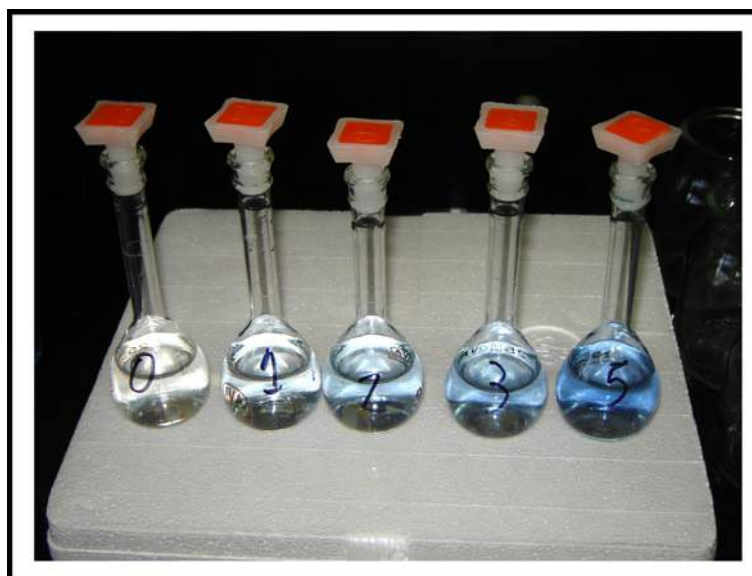


Foto 6.7: Curva de calibración preparada para la determinación de fósforo con el **Método 3**.

El espectrofotómetro (marca Hitachi, modelo U-1100) fue encendido media hora antes de realizar las lecturas para que se estabilice (ver **foto 6.8**). Cuando todas las muestras y la curva de calibración hubieron desarrollado el color, se encendió la lámpara de luz visible y se esperó de 5 a 10 minutos para que se caliente. Mientras tanto se colocaron las muestras coloreadas en cubetas plásticas específicas para espectrofotómetros y se leyó la absorbancia de cada una con una longitud de onda de 880 nm (ver **foto 6.9**). Primero se usó el blanco fijándolo como cero, luego la curva de calibración y finalmente las muestras de sedimento.

Cuando la absorbancia de alguna muestra resultó ser menor o mayor que la del valor mínimo o máximo de la curva de calibración se realizó una o varias repeticiones concentrando o diluyendo el extracto²⁷ según fuera necesario. De todas maneras, los casos en que el color desarrollado fuera mucho mayor que el de

²⁷ En primer lugar se probó con una dilución de 5 ml de extracto llevado a 25 ml de agua destilada. Si aun así sobrepasaba el valor de la curva, se realizó una nueva dilución de 1 ml de extracto en 25 ml de agua destilada. En aquellos casos en que las diluciones presentaran una absorbancia muy baja, se tomaron 0,5 ml del extracto. Sólo se recurrió a esta última opción cuando las diluciones no sirvieran, dado que utilizar esta pequeña cantidad de extracto introduce bastante error en la medición.

la curva de calibración era predecible la necesidad de hacer una dilución (por ejemplo nótese las diferencias de color en las **fotos 6.6 y 6.7**, correspondientes a muestras arqueológicas y a los patrones respectivamente).

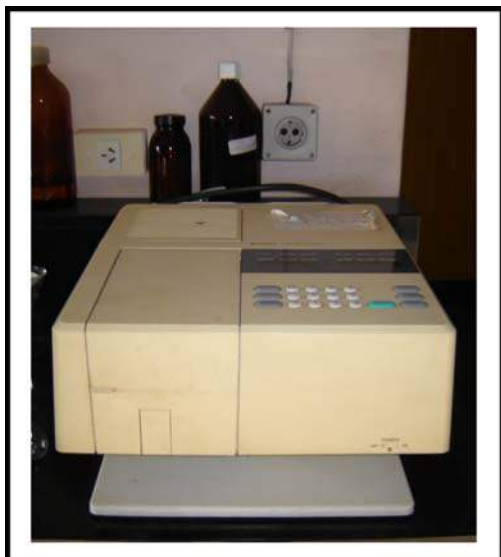


Foto 6.8: Espectrofotómetro utilizado para la determinación de fósforo con el **Método 3**.

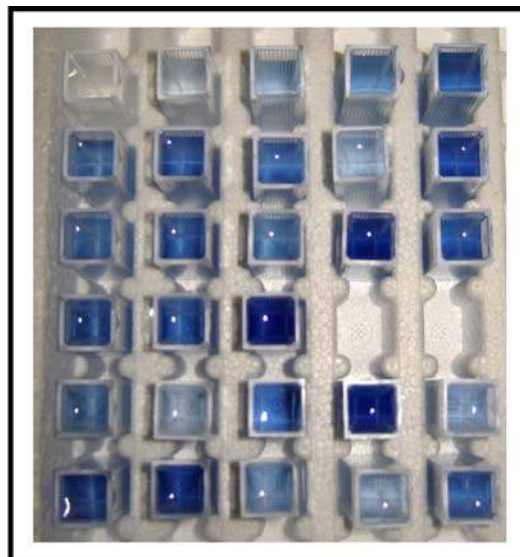


Foto 6.9: Cubetas para espectrofotómetro con las muestras coloreadas (**Método 3**). La fila superior corresponde a la curva de calibración.

6.3.5. TESTEO DEL MÉTODO

En este método el testeo de los reactivos lo constituyen el blanco utilizado para calibrar el espectrofotómetro y la curva de calibración. Es decir, que si dicha curva se asemeja a una recta, todo el procedimiento fue bien hecho sin ninguna contaminación.

6.3.6. PROCEDIMIENTO DE CUANTIFICACIÓN DE FÓSFORO

Una vez registradas las absorbancias de todas las muestras, se las cuantificó para obtener las ppm de fósforo correspondientes. Para ello se realizó una recta de regresión y la ecuación correspondiente con los valores de la curva de calibración

(donde para un valor dado, el eje x se refería a las ppm de fósforo y el eje y a la absorbancia), incluyendo el valor R^2 . Si esta curva está bien hecha los puntos se alinearán formando una recta y los datos tendrán un valor R^2 cercano a 1 (ver **figura 6.4**). Es decir que, cuanto más se acerque este valor a 1 más exacta será la curva, y por lo tanto las cantidades de fósforo inferidas. Si los puntos resultantes se alejan mucho de la recta, la curva de calibración deberá ser realizada nuevamente²⁸.

La forma de la ecuación resultante será: $y = m \cdot x + b$; donde y es la absorbancia y x es la cantidad de fósforo en ppm que hay en la solución coloreada. Por lo tanto:

$$\boxed{\text{absorbancia} = m \cdot \text{ppm P} + b} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\text{ppm P} = \frac{\text{absorbancia} - b}{m}}$$

Una vez que se conoce la cantidad de fósforo presente en la solución se debe llevar dicha cantidad al sedimento. Para esto se utiliza la siguiente fórmula:

$$\boxed{\text{ug P/g suelo} = \text{ppm P solución} \cdot \frac{\text{ml extractante}}{\text{g suelo}} \cdot \frac{\text{ml completados}}{\text{ml extracto}} \cdot \text{dilución}^{29}}$$

Se eligieron 14 muestras al azar para realizar repeticiones, tres de ellas tienen tres repeticiones y las restantes tienen dos mediciones. En estos casos, el valor final que se tomó fue un promedio de todos los resultados obtenidos.

²⁸ Muchas veces la curva de calibración no resulta adecuada debido a errores en el pipeteo. Por dicha razón hay que ser muy cuidadoso a la hora de preparar la curva de calibración. Para minimizar el error aquí se utilizaron pipetas de doble enrase.

²⁹ La dilución es la cantidad de extracto que hay en determinada cantidad de agua destilada. Por lo tanto se calcula como: ml agua / ml extracto. Cuando no se realiza una dilución (es decir, que se trabaja con el concentrado puro) esta parte de la fórmula no se considera o directamente se reemplaza por el valor 1.

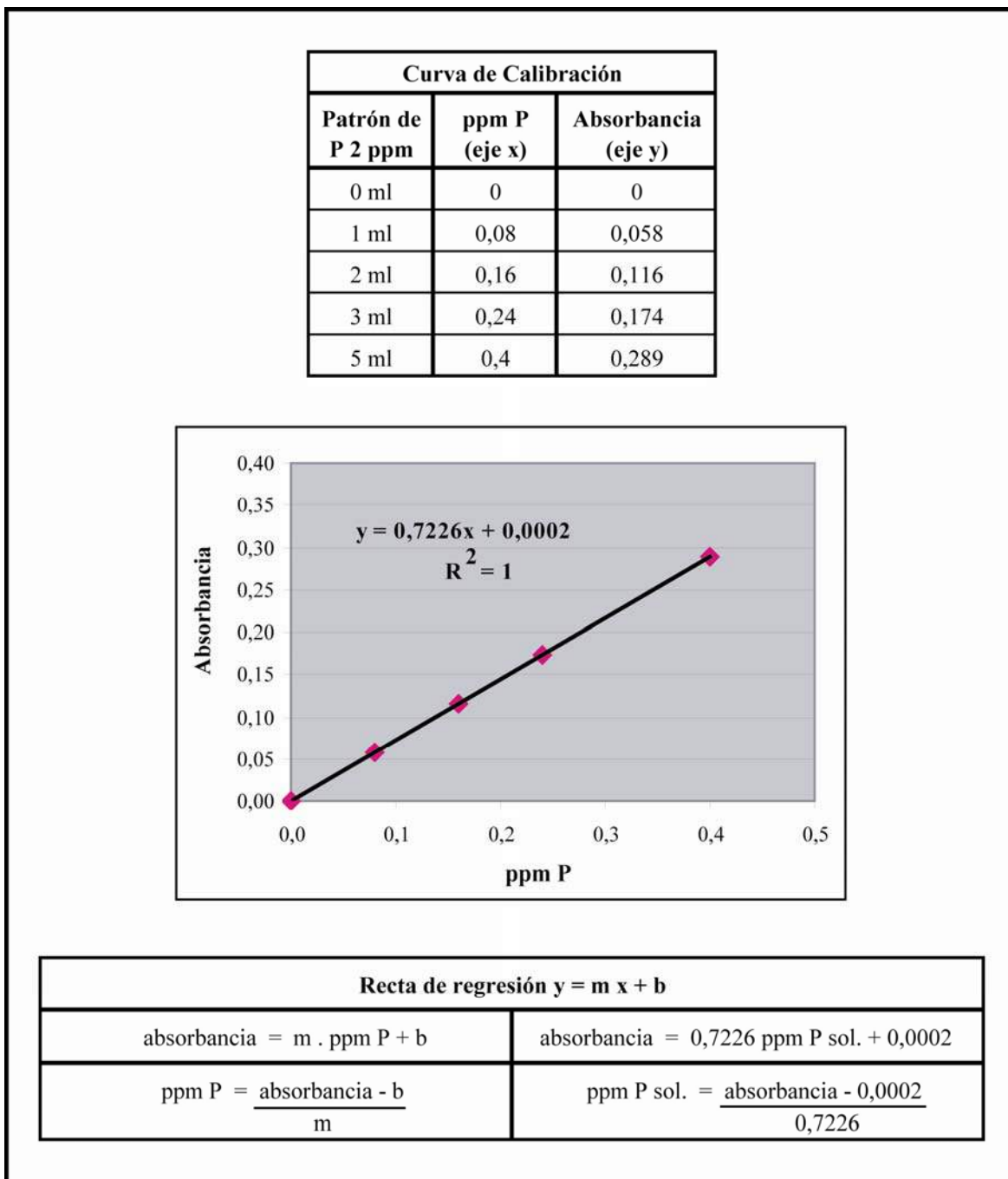


Figura 6.4: Ejemplo de curva de calibración correcta para cuantificar los resultados del Método 3.

6.4. MÉTODO 4A

Debido a que el kit Lovibond está preparado para medir la cantidad de fósforo en agua, el mismo sólo está basado en la coloración de la muestra líquida para su determinación. Por lo tanto, se tuvo que extraer previamente el fósforo de

los sedimentos. Para dicha extracción se utilizaron dos técnicas diferentes para evaluar cuál de ellas era la más indicada: en primer lugar se utilizó agua destilada como único extractante (**Método 4a**) y en segundo lugar se aprovechó el filtrado sobrante del Método 2, es decir el extractante Mehlich 2 (**Método 4b**). Cabe recalcar que ambas variantes del kit sólo fueron testeadas en algunas muestras de sedimentos³⁰.

6.4.1. PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DE FÓSFORO

- Se colocó 1 g de muestra dentro de un tubo de ensayos de plástico con tapa y se completó el volumen de 10 ml con agua destilada.
- Se agitó el tubo a mano durante 5 minutos.
- Finalizado el tiempo, se filtró la solución en un pequeño envase utilizando un embudo y un papel de filtro.
- Para todo este procedimiento se utilizaron los elementos pertenecientes al kit de extracción de Hanna Instruments (ver **foto 6.2**).

6.4.2. PROCEDIMIENTO DE DETERMINACIÓN DE FÓSFORO

Para esta etapa se utilizó el kit Lovibond que consiste en una pequeña caja plástica con tres compartimentos: el de la izquierda para determinar la cantidad de fosfato, el de la derecha para fósforo y el del medio para el patrón sin colorear (ver **foto 6.10**). Este último debe ser utilizado cuando la muestra de agua tiene alguna coloración propia.

³⁰ Para determinar qué muestras serían medidas con este método, se eligió al azar una de ellas (ANG - TAM 4) y se midió esta misma y las nueve siguientes. Debido a que el equipo viene provisto de 24 reactivos, sólo se midieron 10 muestras con cada método de extracción elegido y se testearon dos extremos para corroborar si el método funcionaba (uno sin muestra y el otro con fertilizante de fosfato).



Foto 6.10: Elementos suministrados por el kit de Lovibond (**Métodos 4a y 4b**).

- Se colocaron 10 ml de lo filtrado en el compartimiento derecho de la caja de determinación.
- Luego se disolvió una pastilla reactiva de fosfato (HR - R41) con la ayuda de una pequeña cuchara que también viene provista con el kit y se agitó vigorosamente la solución durante un minuto.
- Se esperaron 10 minutos para que desarrolle el color dentro de la gama de los amarillos. Se eligió el color del patrón que coincidía con la muestra y se registró el valor leído en ppm de fósforo.

6.4.3. TESTEO DEL MÉTODO

Antes de comenzar con la medición de las muestras se llevaron a cabo dos pruebas previas para testear que los reactivos eran efectivos para medir fósforo.

- Se aplicó el método a una muestra de fertilizante, esperando un valor de fósforo alto.

- Se llevó a cabo el método, pero sin muestra esperando un valor de fósforo cercano a cero. Si hay alguna presencia de fósforo se debe a que alguno de los materiales está vencido o contaminado.

6.5. MÉTODO 4B

Este método también consistió en una etapa de extracción y una de determinación del fósforo. Sin embargo aquí no se explicita todo el procedimiento debido a que se utilizó el mismo extracto obtenido durante la extracción del **Método 2**. Para la determinación se siguió un procedimiento semejante al del **Método 4a**:

- Se colocaron 5 ml de lo filtrado en el compartimiento derecho de la caja de determinación y se completó el volumen de 10 ml con agua destilada. Esta dilución se debió a que la cantidad de líquido filtrado no alcanzaba para completar todo el volumen requerido por el kit.
- Luego se disolvió una pastilla reactiva de fosfato (HR - R41) con la ayuda de una pequeña cuchara que también viene provista con el kit y se agitó vigorosamente la solución durante un minuto.
- Se esperaron 10 minutos para que desarrolle el color dentro de la gama de los amarillos. Se eligió el color del patrón que coincidía con la muestra y se registró el valor leído en ppm de fósforo. El valor resultante fue duplicado debido a la dilución realizada en el primer paso de esta etapa.

El método se testeó de la misma manera que en el **Método 4b**.

7. RESULTADOS

En este capítulo se describen las características de cada método de acuerdo con las variables explicitadas en el capítulo 5. Todos estos resultados se encuentran sintetizados en la **tabla 7.1**. En una segunda instancia se comentan los resultados obtenidos en función de la comparación de los valores brindados por cada método.

7.1. MÉTODO 1

7.1.1. COSTOS DE USO

Para la realización de este método se requieren 0.05 g de sedimento que pueden ser pesados o, ante la ausencia de una balanza, calculados con la punta de un cuchillo o instrumental semejante (Eidt 1973). En realidad no es necesario que dicha cantidad sea exacta, sólo es preciso que los sedimentos se humedezcan completamente con dos gotas de reactivo, por lo tanto la cantidad de muestra dependerá del tamaño del gotero. En un principio se pesaron todas las muestras y se utilizó un gotero promedio con el objetivo de evitar introducir error. Sin embargo se observó que en algunos casos la cantidad de muestra era excesiva o escasa respecto de las gotas, por lo tanto se tomó menor o mayor cantidad de muestra. Esto se debe a que el *peso* no es igual que el *volumen*, pero también se debe considerar que algunas muestras tienen mayor poder de absorción que otras.

		MÉTODO 1 <i>(Ring Test)</i>	MÉTODO 2 <i>(Hanna Instruments - Mehlich 2)</i>	MÉTODO 3 <i>(Mehlich 3)</i>	MÉTODO 4a <i>(Lovibond - agua destilada)</i>	MÉTODO 4b <i>(Lovibond - Mehlich 2)</i>
C O S T O S	Cantidad de Muestra (en g)	0,05	1	1	1	1
	Inversión Inicial (en \$)	230,60 (x 100 muestras)	488 (x 100 muestras)	520,90 (x 100 muestras)	101,10 (x 24 muestras)	234,20 (x 24 muestras)
	Inversión Inicial (en \$ por muestra)	2,31	4,88	5,21	4,21	9,76
	Gastos de Reposición (en \$)	194,30 (x 100 muestras)	156,30 (x 100 muestras)	33 (x 100 muestras)	165,90 (x 100 muestras)	299,00 (x 100 muestras)
	Gastos de Reposición (en \$ por muestra)	1,94	1,56	0,33	1,66	2,99
A C C E S I B I L I D A D	Equipamiento	Poco específico	Poco específico	Específico	Poco específico	Poco específico
	Complejidad	Baja	Baja	Intermedia	Baja	Baja
	Peligrosidad	Baja	Baja	Intermedia	Baja	Baja
	Portabilidad	Sí	Sí	No	Sí	Sí

Tabla 7.1: Detalle de cada método según las variables medidas.

		MÉTODO 1 (Ring Test)		MÉTODO 2 (Hanna Instruments - Mehlich 2)	MÉTODO 3 (Mehlich 3)		MÉTODO 4a (Lovibond - agua destilada)	MÉTODO 4b (Lovibond - Mehlich 2)
E F I C I E N C I A	Preparativos	20 minutos iniciales	10 minutos diarios	5 a 10 minutos entre cada muestra	1 día inicial	1 y 1/2 hora diaria	5 a 10 minutos entre cada muestra	5 a 10 minutos entre cada muestra
	Tiempo por muestra (minutos)	4		24	30-40		34	32
	Varias muestras en determinado tiempo	15 en 60 minutos		2 en 48 minutos	15 en 150 minutos		2 en 68 minutos	2 en 64 minutos
	Simultaneidad	No		No	Sí		No	No
C O N F I A B I L I D A D	Tipo de método	Cualitativo		Semicuantitativo	Cuantitativo		Semicuantitativo	Semicuantitativo
	Tipo de Resultados	Relativos		Absolutos	Absolutos		Absolutos	Absolutos
	Unidad de Medida	Valor de fósforo nulo a muy alto		ppm de fósforo	ppm de fósforo		ppm de fósforo	ppm fósforo
	Límite de Medición	Desconocido		0 a 165 ppm	Ilimitado		0 a 26,5 ppm	0 a 53 ppm
	Fuentes de Error	Algunas		Varias	Pocas		Varias	Varias

Tabla 7.1: Continuación.

CAPÍTULO 7

Para medir las primeras 100 muestras se necesita una inversión inicial de \$ 230,60 (ver **tabla 7.2** en el Apéndice) resultando en un costo por muestra de \$ 2,31. También se consideró el costo de los dos frascos con gotero ya que se recomienda que sean estériles y queden destinados para este uso (aún una vez terminados los análisis) con el objetivo de evitar posibles contaminaciones.

Dado que los reactivos rinden para varias preparaciones, si se desea medir más de 100 muestras sólo es necesario reponer los papeles de filtro, el agua destilada y el papel *tissue* (ver **tabla 7.3** en el Apéndice), reduciéndose el costo a \$ 194,30. Cabe aclarar que aquí se utilizaron los papeles de filtro Whatman que son los recomendados por Eidt (1973). Los mismos son de alta calidad, pero si se quieren reducir los costos se puede recurrir a otra marca un 30% más económica aproximadamente (*v.g.* S&S).

7.1.2. ACCESIBILIDAD

Los materiales necesarios para este método se pueden conseguir en cualquier laboratorio (ver **tabla 7.4** en el Apéndice) y, en caso de no tenerlos, se adquieren una sola vez quedando disponibles para análisis futuros y su reposición sólo se realiza por pérdida y/o rotura. Por otra parte, tanto los productos químicos como los de laboratorio se pueden obtener en cualquier negocio especializado en químicos y/o instrumental de laboratorio.

Llevar a cabo este método es sencillo y no requiere de mucho entrenamiento previo. No obstante la relatividad de algunos de los parámetros a medir genera ciertas dudas (por ejemplo el porcentaje de anillos, cómo medir las líneas, y cómo clasificar el color), por dicha razón se definieron previamente los criterios a seguir. Para solucionar el problema de la elección del color se armó una pequeña escala para tener de patrón guía (ver **figura 6.2**) y se testeó el método en sus dos

extremos (sin fósforo y con mucho fósforo). Asimismo se ajustó la determinación midiendo todas las variables posibles incluyendo tanto las mencionadas por Eidt (1973) como las propuestas por Bjelajac *et al.* (1996). Esto último ayudó a definir un valor cuando la medición de las variables resultaba entre dos categorías.

Este método es poco peligroso ya que con las precauciones necesarias no se corren riesgos de salud. Simplemente se debe recordar que ningún caso se debe ingerir los reactivos y que ante contacto con la piel (por ejemplo por salpicaduras) hay que lavar con abundante agua³¹.

La poca especificidad del equipamiento y los materiales necesarios permiten que este método sea portátil, de hecho el mismo Eidt (1973) lo propone como método de campo considerando las precauciones básicas de todo transporte de líquidos.

7.1.3. EFICIENCIA

El primer día de medición se deben destinar 20 minutos a la preparación de los reactivos, a partir del segundo día el tiempo se reduce a diez minutos o menos. Este proceso se agiliza si el primer día se pesa todo el ácido ascórbico que se necesitará sucesivamente, separándolo en pequeños recipientes.

Una vez que se tienen los reactivos preparados es posible analizar cerca de 15 muestras por hora. Por lo tanto, para analizar 100 muestras se pueden estimar de un día y medio a dos días de trabajo dependiendo de la cantidad de horas diarias destinadas a esta medición. Debido a las características del método (que requiere que las mediciones se realicen prácticamente al instante) es imposible medir varias

³¹ Estas precauciones deben ser tenidas en cuenta en todos los métodos a realizar. Además siempre se deben proteger los ojos y las mucosas de los labios por ser las zonas más sensibles que corren riesgo de verse afectadas. Asimismo se debe considerar para todo tipo de trabajo con químicos que el dorso de la mano es más resistente que la palma (R. Rosenfeld com. pers.).

CAPÍTULO 7

muestras simultáneamente. Sin embargo esta carencia se compensa con los pocos minutos que lleva medir cada muestra (4 minutos).

7.1.4. CONFIABILIDAD

Éste es un método cualitativo ya que no hay una extracción cuantificable del fósforo. Es decir, que todo lo que se extrae se determina directamente por colorimetría a partir de la aparición de líneas de color azul concéntricas. Los resultados son relativos debido a que no se refieren a cantidades absolutas otorgándose a la muestra un valor de fósforo entre 5 rangos (desde nulo hasta muy alto). Las principales fuentes de error están en la separación de la muestra (si ésta no llegara a pesarse), y en la medición subjetiva de algunas variables (color y porcentaje de anillos).

7.2. MÉTODO 2

7.2.1. COSTOS DE USO

Para llevar a cabo este método se precisa 1 g de muestra que se separa con un pequeño “dedal” provisto en el kit. Cabe aclarar que aquí se realizó el procedimiento tal cual lo indican las instrucciones y más adelante se discutirá el problema de la separación de la muestra.

Para comenzar a medir las primeras 100 muestras es necesaria una inversión monetaria de \$ 488 correspondiente al equipo completo, es decir aproximadamente \$ 5 de costo por muestra. Cabe aclarar que el kit incluye casi todo lo necesario para realizar el procedimiento completo, incluso el agua destilada. Lo único que es necesario agregar es el papel *tissue* para limpiar la cuchara con la que se manipulan las muestras para evitar contaminaciones (ver

tabla 7.5 en el Apéndice).

Si bien el kit contiene varios elementos que se consumen con las mediciones, cuando se compran a Hanna Instruments los repuestos, dicha empresa sólo provee la solución extractante y los reactivos de fosfatos. Esto implica que se deben adquirir por separado el agua destilada, el papel *tissue* y los filtros. Asimismo algunos de los elementos plásticos deben reponerse aproximadamente cada 100 muestras debido a roturas y desgastes propios del uso reiterado (ver tabla 7.6 en el Apéndice). Para reponer todos estos elementos se debe contar con \$ 156,30 cada 100 mediciones, es decir \$ 1,56 por muestra.

7.2.2. ACCESIBILIDAD

Todos los elementos de laboratorio que se requieren para realizar este método son poco específicos e incluso vienen incluidos en el kit, por lo tanto no es necesario disponer de material extra.

La complejidad de esta técnica es baja dado que no se requieren muchos conocimientos para llevarla a cabo. Es decir que se puede realizar siguiendo las instrucciones del kit sin requerir un entrenamiento previo. Obviamente que con el transcurso de las primeras mediciones el operador va tomando mayor práctica agilizándose el procedimiento (característica que es común a todo tipo método).

Asimismo la peligrosidad es baja debido a que tomando las precauciones necesarias no se corren mayores riesgos de salud, basta con proteger las manos con guantes de látex y evitar la ingestión de los productos.

Por último, el método es portátil debido a que este kit ya viene preparado para tal fin, obviamente tomando las precauciones necesarias para el traslado de líquidos.

7.2.3. EFICIENCIA

Para realizar este método no se necesita preparar ningún reactivo. Sin embargo se deben considerar entre 5 y 10 minutos entre cada medición para lavar y secar todo el material usado debido a que el kit está pensado para medir una sola muestra por vez, razón por la cual no es posible la simultaneidad de las mediciones. Se calculó que la medición de una muestra toma aproximadamente 24 minutos, es decir que un solo operador puede medir poco más de dos muestras por hora (18 minutos para la extracción³² y 6 minutos para la determinación del fósforo). En general, el procedimiento se agiliza bastante si trabajan dos personas a la par (mientras una lleva a cabo la técnica, la otra va lavando el material usado).

7.2.4. CONFIABILIDAD

Si bien utilizando este kit se obtienen resultados absolutos aquí se lo considera como un método semicuantitativo debido a que la determinación de dichas cantidades no es del todo objetiva. A continuación se mencionarán una serie de fallas o fuentes de error:

- La muestra no es pesada sino separada de acuerdo a su volumen.
- Para la extracción la muestra se agita manualmente, generando que la velocidad y tipo de movimiento puedan variar entre muestras. Dadas las dudas que generaba el tema de la agitación se eligió realizar un experimento en el cual se tomaron cuatro muestras al azar variando el mecanismo de agitación (ver **tabla 7.7** en el Apéndice).

³² Tanto en este método como en los siguientes, el tiempo de extracción depende en cierta medida del filtrado de la muestra, siendo más rápido en aquellas de granulometría más gruesa.

CAPÍTULO 7

- La cantidad de fósforo de una muestra se elige a partir de la similitud de color entre el extracto coloreado y una escala patrón. Esta elección se realiza a ojo desnudo contra una fuente de luz natural. Sin embargo en algunos casos hay un rango de colores entre los cuales es difícil determinar exactamente cuál es el que corresponde. Muchas veces se puede decir que hay un límite inferior en el que la muestra pasa a ser más oscura que el patrón y un límite superior en el que la muestra pasa a ser más clara, pero dentro de esos valores extremos es difícil elegir un color exacto. La dificultad se debe principalmente a que la escala de colores es continua y no con casilleros estancos donde se ven cortes netos.
- En la selección del color también influye la luz con la que se trabaja debido a que durante el día no es siempre la misma y además la claridad del ambiente no es la misma todos los días.
- Varias muestras arqueológicas superan la cantidad de fósforo límite del kit (165 ppm).

Las posibles soluciones a estos problemas serán comentadas en el Capítulo 8 (Discusión).

7.3. MÉTODO 3

7.3.1. COSTOS DE USO

Para este método se necesita 1 g de muestra, la cual fue pesada con una balanza de precisión. La inversión inicial que se necesita para las primeras 100 muestras es de \$ 520,90, es decir \$ 5,21 por muestra. Al igual que con los dos métodos antes mencionados, si se desea medir menor cantidad de muestras el costo por muestra obviamente aumenta.

Todos los reactivos necesarios para este método rinden para varias preparaciones dependiendo de la cantidad que se utiliza para cada una de las soluciones (ver **tabla 7.8** en el Apéndice). Por lo tanto sólo se deben reponer los filtros, el agua destilada y el papel *tissue* (ver **tabla 7.9** en el Apéndice) disminuyendo el costo a \$ 33 (o \$ 0,33 por muestra).

7.3.2. ACCESIBILIDAD

El tipo de equipamiento necesario para realizar este método es específico en el sentido que se requieren aparatos que no suelen estar disponibles en los equipos de investigación arqueológica (balanza de cuatro decimales, agitador y espectrofotómetro). A su vez, es preciso disponer de un lugar destinado para este tipo de análisis y numeroso material de laboratorio (*v.g.* matraces, pipetas, etc.) (ver **tabla 7.10** en el Apéndice). Por lo tanto se requiere el acceso a un laboratorio con normas de seguridad, pileta con agua corriente, y amplias mesadas donde sea posible tener los equipos instalados y trabajar cómodamente.

Si bien con uno o dos días de entrenamiento una persona puede empezar a analizar las muestras, es necesario que el operador tenga ciertos conocimientos básicos del manejo de laboratorio. El conocer los materiales y su utilización y el saber resolver problemas (por ejemplo el uso de pipetas y hacer diluciones) no sólo acelera el procedimiento sino que también ajusta la precisión y exactitud de los resultados. Por lo tanto, se calificó a este método con una complejidad intermedia.

Cuando se lleva a cabo este método es necesario tener en cuenta las normas de seguridad del laboratorio, sobre todo porque se trabaja con reactivos que pueden quemar la piel o que emiten vapores muy fuertes y para evitarlos se requiere de una campana. Por lo tanto la peligrosidad es intermedia

CAPÍTULO 7

recomendándose el uso de de guantes y barbijo.

Por último y a partir de todo lo descripto en los párrafos anteriores se desprende que este método no es portátil.

7.3.3. EFICIENCIA

Antes de comenzar con todo el procedimiento de extracción y medición del fósforo se debe destinar un primer día para preparar todas las soluciones necesarias. Luego se necesitará entre 1 y 1 ½ hora diaria para pesar las muestras y preparar la *Solución D* (se debe recordar que hay que retirar las soluciones de la heladera unos minutos antes para que tomen temperatura ambiente), en este momento también se debe encender el espectrofotómetro. El tiempo de los preparativos diarios se puede minimizar si el primer día se pesan todas las muestras y se guardan en pequeños tubos con tapa.

Para la determinación de una sola muestra se requieren alrededor de 40 minutos y para la realización del mismo procedimiento con 15 muestras se deben destinar 2 ½ horas (incluyendo el tiempo de carga de datos en la computadora). Sin embargo cabe aclarar que en ciertas ocasiones es necesario disponer de una hora más debido a que a veces es preciso repetir algunas muestras aprovechándose el extracto sobrante.

Como se mencionó en el párrafo anterior, el método permite determinar varias muestras simultáneamente. En este caso se trabajó con 15 muestras debido a que esa era la capacidad del agitador, sin embargo es posible trabajar con tandas más grandes o más chicas.

7.3.4. CONFIABILIDAD

CAPÍTULO 7

Este método es cuantitativo debido a que la determinación del color de la muestra es objetiva (se realiza mediante un espectrofotómetro). Una vez calibrados los datos registrados se obtienen cantidades de fósforo absolutas en ppm. La determinación no tiene límite y depende de los patrones que se utilizan, igualmente ante un exceso de color se pueden realizar diluciones para ajustar la determinación.

En este método la subjetividad del operador es mínima. A pesar de ello, se debe tener en cuenta que la práctica del operador ajusta aún más los resultados ya que la principal fuente de error está en la utilización de las pipetas. Esto se debe a que la falta de práctica puede generar que quede algo de volumen líquido en su interior.

7.4. MÉTODO 4A

7.4.1. COSTOS DE USO

Para realizar la extracción de fósforo se utilizó la misma cantidad de muestra que en el **Método 2** (1 g) y se la separó con el “dedal” provisto por el kit de Hanna Instruments. Cabe aclarar que dicho recipiente puede ser reemplazado por una balanza.

Para comenzar a medir muestras se necesita una inversión inicial de \$ 101,10 que incluye el kit y el material complementario para llevar a cabo el método (ver **tabla 7.11** en el Apéndice). Debido a que el kit está preparado para 24 determinaciones, el costo por muestra es de aproximadamente \$ 4,21. En cambio, el costo de reposición para 100 muestras asciende a \$ 165,90 (ver **tabla 7.12** en el Apéndice) con un costo por unidad de \$ 1,66.

7.4.2. ACCESIBILIDAD

El tipo de equipamiento necesario para este método es poco específico ya que son materiales que de no tenerse se pueden conseguir en cualquier establecimiento que venda instrumental de laboratorio (ver **tabla 7.13** en el Apéndice).

La complejidad es baja debido a que no se requiere demasiado entrenamiento previo y siguiendo las instrucciones lo puede realizar cualquier persona. Asimismo la peligrosidad es baja ya que el fósforo se disuelve con agua destilada y para su coloración se utiliza una tableta de fosfato fácil de manipular. Este kit es fácilmente transportable porque no contiene reactivos líquidos que corran peligro de derramarse.

7.4.3. EFICIENCIA

Para realizar este método no es necesario preparar reactivos, pero se deben considerar 5 o 10 minutos entre mediciones para el lavado y secado de todo el material. Se calculó que la medición de una muestra le lleva a un operador aproximadamente 34 minutos. El procedimiento se agiliza bastante si trabajan dos personas a la par (mientras una lleva a cabo la técnica, la otra va lavando el material usado). Es imposible medir simultáneamente varias muestras, dado que el kit está pensado para determinar una sola por vez.

7.4.4. CONFIABILIDAD

Si bien utilizando este kit se obtienen resultados absolutos aquí se lo considera como un método semicuantitativo debido a que la determinación de dichas cantidades no es del todo objetiva. Además el límite de medición es de 26,5 ppm de fósforo. Las fuentes de error se encuentran principalmente en la

separación de la muestra y su agitación.

7.5. MÉTODO 4B

7.5.1. COSTOS DE USO

Para realizar la extracción de fósforo se utilizó el mismo procedimiento del **Método 2**, por lo tanto se tomó 1 g de muestra separado con el “dedal” provisto por ese kit (dicho recipiente puede ser reemplazado por una balanza).

Para comenzar a medir las primeras muestras se necesita una inversión inicial de \$ 234,20 que incluye el kit y el material complementario para llevar a cabo el método (ver **tabla 7.14** en el Apéndice). Debido a que el kit está preparado para 24 determinaciones, el costo por muestra es de \$ 9,76. El costo de reposición de material para las siguientes 100 muestras es de \$ 299 (ver **tabla 7.15** en el Apéndice) con un costo por unidad de \$ 2,99.

7.5.2. ACCESIBILIDAD

El tipo de equipamiento necesario para este método es poco específico siendo el mismo que el detallado para el **Método 4a** (ver **tabla 7.13** en el Apéndice).

La complejidad es baja debido a que no se requiere demasiado entrenamiento previo y siguiendo las instrucciones lo puede realizar cualquier persona. Asimismo la peligrosidad es baja ya que para la extracción se utiliza el mismo reactivo del **Método 2** y para la determinación se requiere una tableta de fosfato. Este kit es fácilmente transportable y sólo se debe tener cuidado de no derramar el extractante líquido.

7.5.3. EFICIENCIA

Para realizar este método no es necesario preparar reactivos, pero se deben considerar 5 o 10 minutos entre mediciones para lavar y secar el material. Se calculó que la medición de una muestra le lleva a un operador aproximadamente 34 minutos. Como se mencionó anteriormente, aquí también el procedimiento se agiliza bastante si trabajan dos personas a la par. Es imposible medir simultáneamente varias muestras, dado que el kit está pensado para determinar una sola por vez.

7.5.4. CONFIABILIDAD

Si bien utilizando este kit se obtienen resultados absolutos aquí se lo considera como un método semicuantitativo debido a que la determinación de dichas cantidades no es del todo objetiva. Por otra parte, el límite de medición es de 53 ppm de fósforo. Las principales fuentes de error se encuentran en la separación de la muestra y su respectiva agitación manual.

7.6. COMPARACIÓN DE LOS VALORES DE FÓSFORO

En la **tabla 7.16** (ver en el Apéndice) se presentan los resultados de todos los métodos para cada muestra.

7.6.1. MÉTODO 1

En primer lugar, la cuantificación elegida para este método resultó efectiva dado que los valores absolutos resultantes permitieron diferenciar cada valor de fósforo, sin ninguna superposición (ver **tabla 7.17** en el Apéndice) (nulo = 0; bajo =

CAPÍTULO 7

entre 4,5 y 6,5; intermedio = entre 7 y 10; alto = entre 12 y 15; muy alto = entre 19 y 21).

Se intentó calibrar el **Método 1** con el **Método 2** y el **Método 3** estableciendo los límites en ppm de fósforo para cada valor relativo. Sin embargo, no fue posible dadas las numerosas superposiciones. Por otra parte, la relación **Método 1 - Método 2** y **Método 1 - Método 3** es débil en ambos casos (ver **tabla 7.18** en el Apéndice). Con el **Método 4a**, este método mantiene una relación moderada, pero inversa. Si bien con el **Método 4b** la relación también es inversa, en este caso es muy débil (ver **tabla 7.18** en el Apéndice).

7.6.2. MÉTODO 2

Al considerar todas las muestras, la correlación entre este método y el **Método 3** resultó ser muy baja (0,2) debido a que los altos valores obtenidos con el método de laboratorio (hasta 3000 ppm aproximadamente) introducían mucho ruido en dicho coeficiente. Por dicha razón se intentó equiparar ambos métodos llevándolos al mismo límite superior (200 ppm) (ver **tabla 7.20** en el Apéndice). En este último caso la correlación fue de 0,8 y la diferencia entre ambos métodos es de 46 ppm. Por otro lado, la correlación con el **Método 4a** es muy baja y con el **Método 4b** es bastante más alta (ver **tabla 7.18** en el Apéndice).

7.6.3. MÉTODO 3

Todo el procedimiento de cuantificación de este método fue plasmado en planillas armadas diariamente con la curva de calibración y fórmulas correspondientes (ver **tablas 7.21 a 7.36** y **figuras 7.1 a 7.5** en el Apéndice). En general los resultados son muy variables: hay muestras con poca cantidad de fósforo (desde 13 ppm) hasta muestras con altísima concentración del mismo

CAPÍTULO 7

(hasta 2400 ppm), pasando por todos los valores intermedios (ver **tabla 7.37** en el Apéndice). Dados estos extremos tan dispares, se calculó que la media aritmética es cercana a 300 ppm aproximadamente. Asimismo se calculó que el error promedio en la determinación de las 14 muestras que fueron medidas más de una vez es de 31 ppm (ver **tabla 7.37** en el Apéndice).

Con el **Método 4a** no se pudo establecer una relación lineal, mientras que con el **Método 4b** la relación es moderada (ver **tabla 7.18** en el Apéndice).

7.6.4. MÉTODOS 4A Y 4B

Estos métodos tienen entre sí una relación moderada (ver **tabla 7.18** en el Apéndice), siendo esto coherente con el hecho de que son variantes del mismo kit. Es decir que si bien el extractante es diferente, el reactivo para colorear la muestra es el mismo.

7.6.5. FÓSFORO Y PH

Las correlaciones entre el pH y el fósforo medido de acuerdo a cada uno de los métodos varían entre 0,2 y 0,5, pero en todos los casos la relación entre estas dos variables es negativa (ver **tabla 7.19** en el Apéndice).

8. DISCUSIÓN

En este capítulo se discutirán los métodos testeados en función de sus características particulares y luego se compararán entre sí. En una segunda instancia se discutirá la correlación de los resultados numéricos de cada uno de los métodos.

8.1. MÉTODO 1

En este método se necesita muy poca cantidad de muestra y principalmente no se requiere de una balanza para su separación. Es decir, que prácticamente con cualquier instrumento se puede separar la muestra. Además es un método relativamente económico ya que no necesita una gran inversión monetaria inicial ni de reposición. Lo más costoso que se debe adquirir son los papeles de filtro debido a su elevada calidad y porosidad, además se utilizó una de las marcas más caras del mercado. Sin embargo, existe la posibilidad de utilizar filtros de la misma calidad pero más económicos. Esta misma situación se repite con los productos químicos que vienen en grandes cantidades y de distintas marcas y costos. Por otra parte este método es factible para cualquier equipo de investigación debido al fácil acceso a los materiales necesarios. Además de ser un método poco peligroso y complejo tiene la posibilidad de ser realizado en el campo.

Si bien el procedimiento es sencillo y rápido, la relatividad de algunos de los parámetros a medir puede generar dudas. Por ello aquí no sólo se amplió el rango de las mediciones incluyendo las variables propuestas por Bjelajac *et al.* (1996), sino que también se modificaron levemente los límites de las categorías

originalmente propuestas por Eidt (1973) (comparar las **tablas 3.1** y **6.1**). Si bien los resultados no se modificaron mucho de los que habrían dado siguiendo la escala de Eidt (sólo en tres casos se vieron cambios, o sea el 5%), en algunos casos fueron útiles cuando la asignación de un valor era dudosa³³ (21%) (ver **tabla 7.17** en el Apéndice). Por lo tanto, se puede concluir que esta nueva escala propuesta en la presente tesis, no modifica los valores de fósforo finales, pero sí contribuye a la mejor asignación de los mismos.

Debido a los inconvenientes mencionados, y si bien Bjelajac *et al.* (1996) testeó el método con distintos operadores y no halló grandes diferencias entre los resultados obtenidos por cada uno, se aconseja que todas las mediciones las realice la misma persona. Por dicha razón se definieron previamente los criterios a seguir, asegurándose que el error de medición sea el mismo para todas las muestras a comparar.

A partir de todas estas características, aquí se considera que este método sólo es útil si el objetivo es diferenciar muestras con poco fósforo de otras con mucho, es decir como un primer testeo rápido.

8.2. MÉTODO 2

El *kit* correspondiente a este método es algo costoso aunque su realización es muy sencilla y rápida. Asimismo es accesible y portátil. El único inconveniente es que su disponibilidad en el mercado argentino es variable y no inmediata (lo

³³ Estas dudas se generaron principalmente en aquellas características que tienen un “vacío” entre un nivel y otro (por ejemplo en la longitud de las líneas entre “bueno” y “fuerte” hay un salto de 5 mm a 8 mm), es decir que no son mutuamente excluyentes (ver **tabla 3.1**). Por otra parte, de todas las variables aquí medidas, el porcentaje de anillos resultó ser la más relativa debido a que Eidt (1973) no menciona las pautas adecuadas para medirlo. Por otra parte tampoco lo hacen Bjelajac *et al.* (1996) ni Eugenio y Murgo (1996-1998). Este inconveniente se debe a que la mancha que se desarrolla cuando caen las gotas de los reactivos no es pareja ni mucho menos perfecta generando que los anillos se desarrollen de manera dispersa.

mismo sucede con los repuestos), por ello se debe calcular su uso con anticipación. La ventaja de este kit, en cuanto a eficiencia, es que no se deben preparar los reactivos ya que vienen listos para ser utilizados, ni es necesario que sean guardados en una heladera (para el **Método 1** y el **Método 3** se deben preparar soluciones diariamente, e incluso para este último se precisa una heladera para conservar los reactivos). Esta característica también es favorable para su portabilidad, sin embargo hay que lavar y secar el material entre cada muestra, con lo cual no sólo se pierde tiempo sino que hay que tener disponible agua corriente y papel para secar. Por otra parte, si se adquieren varios tubos de ensayos, pipetas, embudos y frascos para filtrar, se pueden medir varias muestras simultáneamente agilizándose muchísimo los tiempos necesarios.

Si bien este kit es mucho más accesible que su versión de laboratorio (**Método 3**), se deben tener en cuenta las limitaciones que presenta en cuanto a los resultados y las importantes fuentes de error inherentes al método (algunas de las cuales se pueden subsanar y otras no). Hay tres grandes sesgos que fueron mencionados en el capítulo anterior y que pueden solucionarse.

En primer lugar, al no pesarse la muestra se está equiparando el peso al volumen y, obviamente, peso y volumen no son conceptos equivalentes. Para evitar este sesgo se propone pesar la muestra. Con lo cual al kit en este caso habría que agregarle el hecho de disponer de una balanza de por lo menos dos decimales (para mayor exactitud). Sin embargo esto le quita portabilidad al método y además se complica levemente el procedimiento, llevando más tiempo. De todas maneras, se recomienda el uso de la balanza para ajustar aún más los resultados.

En segundo lugar, el problema de la agitación de la muestra es muy importante dado que determina en gran medida la cantidad de fósforo que se extrae. Por un lado la extracción del fósforo es mucho más variable si se realiza manualmente que si se hace con un agitador mecánico. Por otro lado, ésta también

CAPÍTULO 8

varía si la muestra se agita en un tubo de ensayos o en un Erlenmeyer (de esta última forma se extrae más). Finalmente, cuando se hacen varias muestras por día, la primera seguramente se agita con más fuerza que la última (a mayor velocidad o fuerza se extrae más fósforo) ya que es más difícil aplicarle la misma fuerza y el mismo movimiento a todas las muestras cuando la agitación es manual. Por esta razón se recomienda el uso de algún agitador mecánico aunque esto también le quita portabilidad al kit.

En tercer lugar, la determinación del color es la etapa más relativa del método y, al mismo tiempo, la más importante. Esta es una problemática inherente al método y de difícil solución. No obstante, aquí se propone testear en un futuro la utilización de un colorímetro para evitar la subjetividad en la elección del color.

El cuarto problema, y el más fácil de solucionar, es que la luz que se utiliza para la determinación del color influye en la lectura. El uso de la luz natural es lo más práctico y económico aunque no siempre es pareja (dependiendo no sólo del clima, sino también de la hora del día), por eso es mejor remitirse a una fuente de luz blanca artificial. Sin embargo, ante la utilización de un colorímetro, este inconveniente queda automáticamente salvado.

Por último, muchas de las muestras desarrollan un color más oscuro que el máximo de dicha escala patrón equivalente a una cantidad de fósforo mayor del límite de determinación del kit. Es decir que se sabe que tiene más de 165 ppm de fósforo, pero no cuánto más. La solución más inmediata para este problema es realizar una dilución del extracto o tomar menor cantidad del mismo (por ejemplo 0,25 ml en lugar de 0,75 ml de extracto). A pesar de eso, puede suceder que la muestra siga excediendo la escala (por ejemplo muestras que tengan más de 1000 ppm de fósforo), en estos casos sería imposible de cuantificar exactamente la cantidad de fósforo. Obviamente, aquí también se salvaría el problema con la

adquisición de un colorímetro.

Todas estas soluciones implican la adquisición de equipamiento extra, con lo cual no sólo se le quita portabilidad al método sino que también aumentan considerablemente los costos. En el caso de tener que jerarquizar estos problemas, se recomienda en primer lugar el acceso a un colorímetro (ya sea portátil o no), dado que el mismo evita no sólo la mayor cantidad de sesgos sino también los más importantes. En última instancia la elección dependerá de los objetivos que se tengan, del lugar donde se llevará a cabo la medición y del presupuesto disponible.

8.3. MÉTODO 3

Para realizar las primeras mediciones este método requiere la inversión monetaria más alta, sin embargo estos costos se equilibran con los gastos de reposición más bajos. Por otra parte no es demasiado complejo ni lento ya que tiene la posibilidad de medir varias muestras simultáneamente.

De todos los métodos testeados, este es el mejor en cuanto a su confiabilidad, debido a que es cuantitativo, brinda resultados absolutos y no tiene límites en su medición. Desafortunadamente, es el de más difícil acceso para cualquier equipo de investigación arqueológica. Esto se debe a que es necesario disponer de un laboratorio destinado para este tipo de análisis. La dificultad no radica en el acceso al equipo dado que no es muy complejo ni costoso sino en la disponibilidad de lugar físico y del entrenamiento necesario para el funcionamiento de cualquier laboratorio.

Durante la medición de las muestras se contó constantemente con la ayuda de una ingeniera agrónoma, sin embargo surgió un problema que pudo ser resuelto en el momento. En una oportunidad se utilizó un reactivo que, sin

CAPÍTULO 8

saberlo, estaba en mal estado y todas las muestras de esa tanda resultaron tener muy bajo contenido de fósforo. Estos resultados llamaban la atención, dadas las propias expectativas y las altas concentraciones registradas en muestras medidas anteriormente y, al repasar todo el procedimiento, se descubrió que el problema había sido el reactivo. Por lo tanto se optó por repetir el procedimiento con otros reactivos y las cantidades de fósforo resultaron ser mayores. Si este trabajo se hubiera mandado a hacer a un tercero, el arqueólogo sólo recibiría el informe y quizás le llamarían la atención dichos valores tan bajos respecto del contexto de las muestras.

Por lo tanto se puede concluir que, si bien este tipo de determinación puede ser encargada a un tercero (por ejemplo mandando las muestras a un laboratorio de suelos), es importante que el geoarqueólogo participe de dicho proceso ya que durante el mismo pueden surgir problemáticas relacionadas con la actividad humana (D. Kligmann com. pers.). Por otra parte implica una importante inversión monetaria si se debe analizar una gran cantidad de muestras (por ejemplo más de 100).

8.4. MÉTODOS 4A Y 4B

Aquí se discutirán juntos los **Métodos 4a** y **4b** dado que son dos variantes de una misma técnica. El kit que se utilizó está preparado para medir el fósforo en muestras de agua, por lo cual para medir sedimentos se le tuvo que agregar todo lo necesario para realizar una extracción. Aunque el material necesario es básico y no muy complejo (por ejemplo embudo, vaso para filtrar, pipeta, etc.), si no se dispone del mismo se encarecen los costos. A su vez, estos aumentan considerablemente si la extracción se realiza con reactivos (**Método 4b**) y no con agua.

Si bien son sencillos, su costo elevado y el tiempo que se debe invertir no se justifican dada su baja confiabilidad. Por eso se considera que, de todos los métodos evaluados, estos son los menos confiables debido a que son semicuantitativos, el límite de medición es muy bajo para muestras arqueológicas y, sobre todo, no están preparados para muestras de sedimentos.

8.5. COMENTARIOS SOBRE LOS VALORES DE FÓSFORO

Contrario a lo que se esperaba, no se pudo calibrar el **Método 1** con el **2** y el **3**, ni tampoco coincidía con las escalas propuestas por Smyth *et al.* (1995) y Eugenio y Murgo (1996-1998) (ver **tablas 3.2** y **3.3**) debido a que se utilizaron otros reactivos para la extracción de fósforo. Por otra parte, esto es coherente con las bajas correlaciones obtenidas (ver **figuras 8.1** y **8.2**), sin embargo no se puede afirmar cuál método mide más cantidad de fósforo porque los valores del **Método 1** no corresponden a ppm de fósforo. Por lo tanto para calibrar este método con un método de laboratorio cuantitativo se aconseja utilizar los mismos reactivos para la extracción, asegurándose que se extrae exactamente el mismo tipo de fósforo con ambas técnicas.

La relación fuerte entre el **Método 2** y el **Método 3** es coherente dado que se utiliza un extractante parecido (ver **figura 8.3**). Debido a que se esperaba una correlación más cercana a 1, en un primer momento se pensó que esta diferencia pudo deberse a que no se utilizaron exactamente los mismos reactivos. Sin embargo el autor que desarrolló estos extractantes propone una correlación casi perfecta entre Mehlich 2 (**Método 2**) y Mehlich 3 (**Método 3**) (Mehlich 1984). No obstante, la diferencia promedio aquí calculada no es muy alta, así que es posible que la baja correlación (con respecto a lo esperado) puedan deberse al problema de la determinación subjetiva del color ya comentado para el **Método 2**.

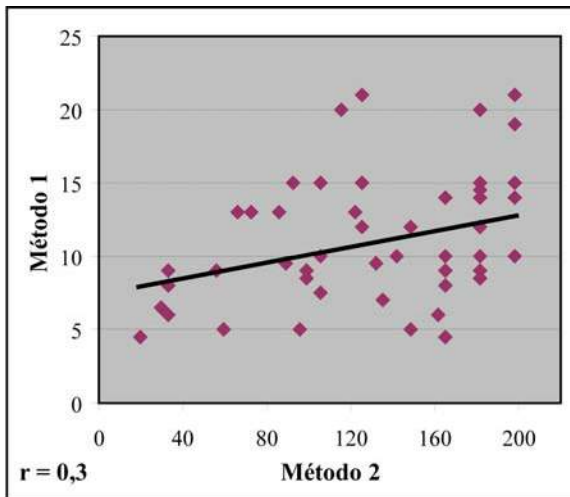


Figura 8.1: Correlación entre el Método 1 y el Método 2.

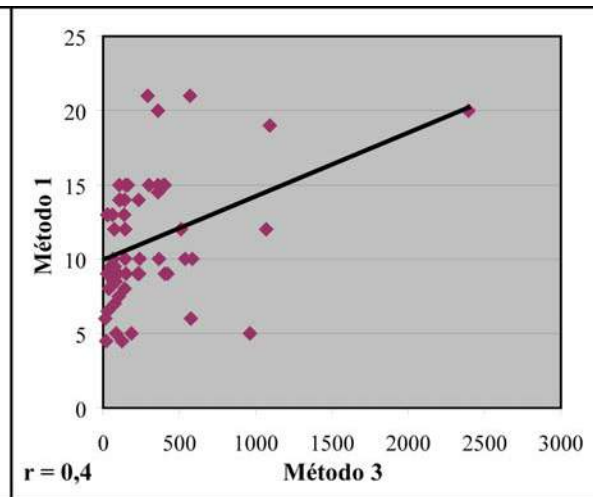


Figura 8.2: Correlación entre el Método 1 y el Método 3.

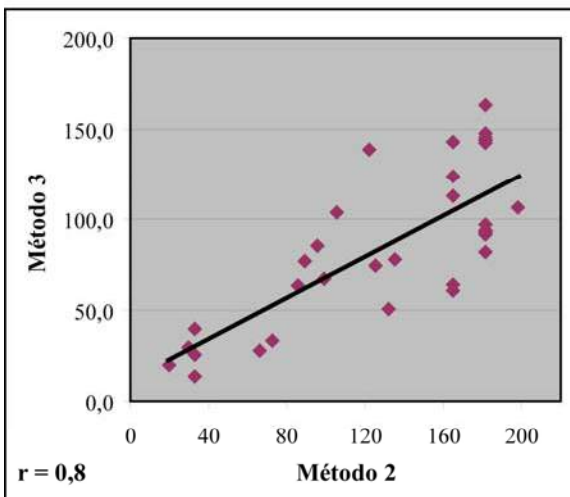


Figura 8.3: Correlación entre el Método 2 y el Método 3.

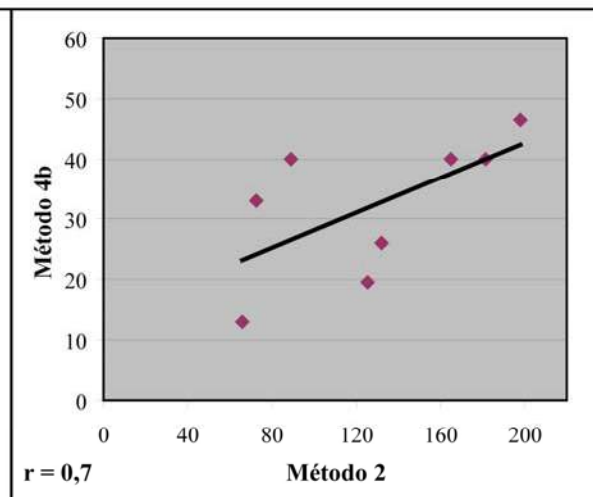


Figura 8.4: Correlación entre el Método 2 y el Método 4b.

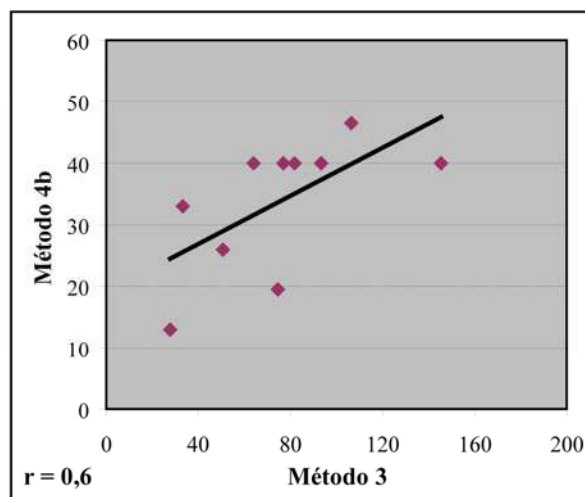


Figura 8.5: Correlación entre el Método 3 y el Método 4b.

El error calculado para el **Método 3** es bastante bajo considerando los valores

altos de fósforo que suelen encontrarse en las muestras arqueológicas (ver **tabla 7.37** en el Apéndice), sin embargo cabe destacar que este es sólo un promedio. Aquellas muestras con valores más altos tienen mayor error debido a las diluciones que es necesario realizar para ajustar el valor. En cambio las muestras con valores menores a 100 ppm tienen mucho menos error. No obstante, en general este método es bastante preciso considerando los objetivos arqueológicos, aunque para confirmarlo se deben realizar más experimentaciones. A pesar de ello, si se requiere mayor precisión será necesario medir varias veces cada muestra para ajustar los resultados.

Las altas correlaciones entre el **Método 4b** y los **Métodos 2 y 3** eran las esperadas debido a que se utilizó el mismo extractante (ver **figuras 8.4 y 8.5**). Esto indica que el método funciona aunque no es el más recomendado para la Arqueología, debido especialmente a su bajo límite de medición y altos costos.

En las **figuras 8.6 y 8.7** se graficaron los resultados de todas las muestras de cada sitio como resumen de la totalidad de los valores registrados. En cambio, en las **figuras 8.8 y 8.9** se plasmaron sólo aquellas muestras utilizadas para las correlaciones (o sea menores a 200 ppm) diferenciándose respectivamente las procedentes de Tolombón y del Tambo de Angastaco. En general se puede ver que el **Método 2** mide mayores cantidades de fósforo que los otros métodos. En estas figuras también se puede apreciar que el **Método 1** es menos sensible a los cambios que los **Métodos 2 y 3**. Es decir, aquellas muestras que según el **Método 1** tienen cantidades semejantes de fósforo, en los **Métodos 2 y 3** se ven pequeñas diferencias (por ejemplo ver muestras TOL 2 - 23 a TOL 2 - 27, ver **figura 8.8**). Si bien a grandes rasgos el **Método 1** tiene una curva semejante a los otros métodos, sólo registra aquellos cambios muy grandes (por ejemplo entre las muestras TOL 2 - 29 y TOL 3 - 1, ver **figura 8.8**), una situación semejante se da con el **Método 4b** (ver **figura 8.9**).

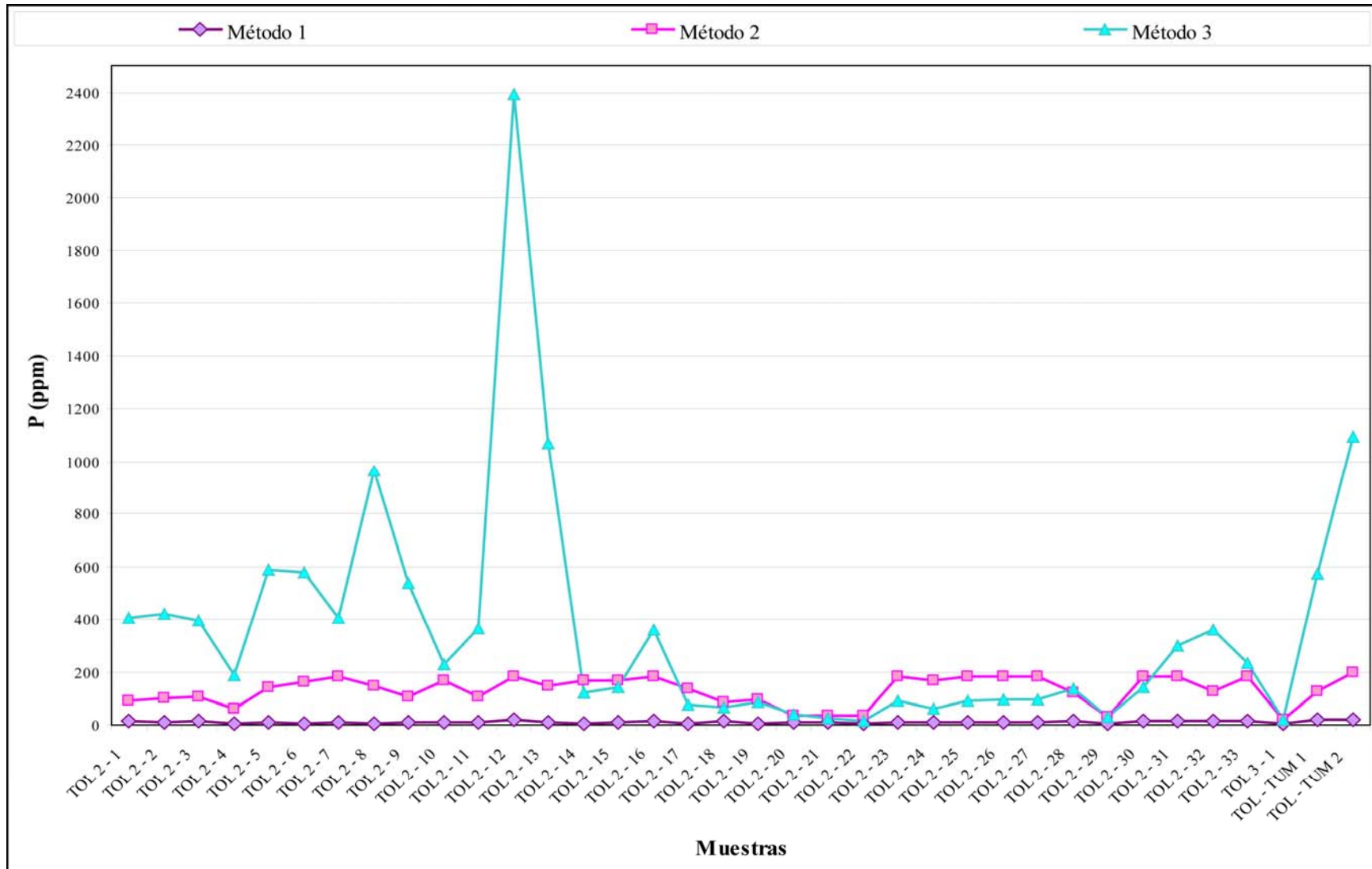


Figura 8.6: Resultados de todas las muestras del sitio Tolombón para todos los métodos.

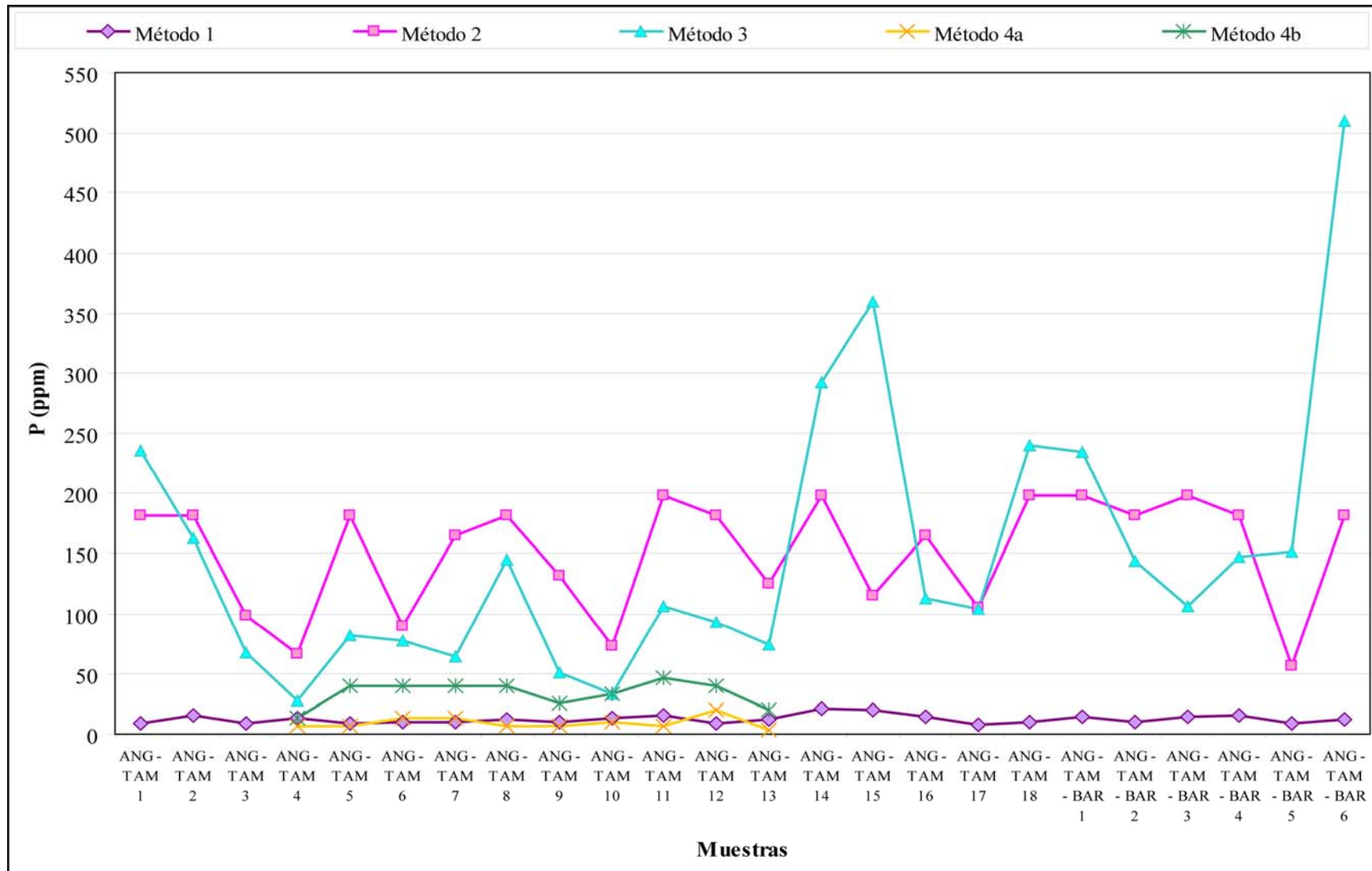


Figura 8.7: Resultados de todas las muestras del sitio Tambo de Angastaco para todos los métodos.

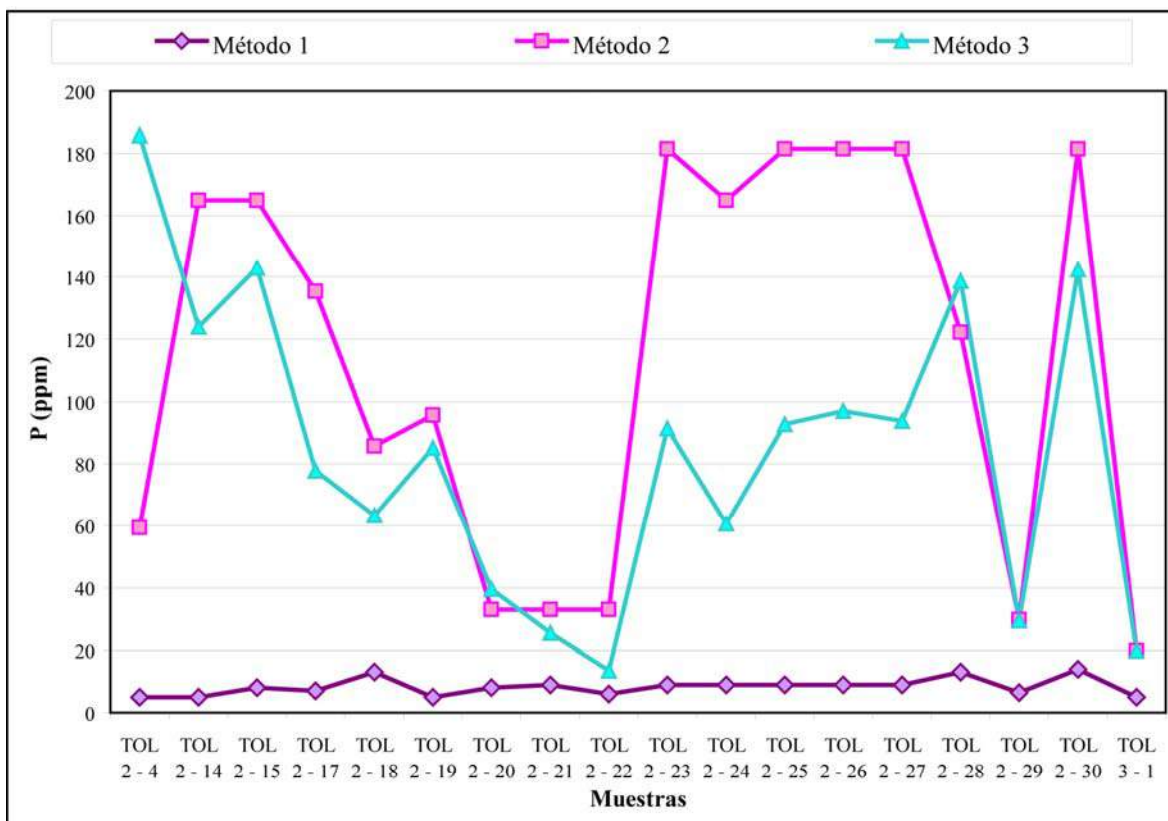


Figura 8.8: Valores menores a 200 ppm en las muestras del sitio Tolombón para todos los métodos.

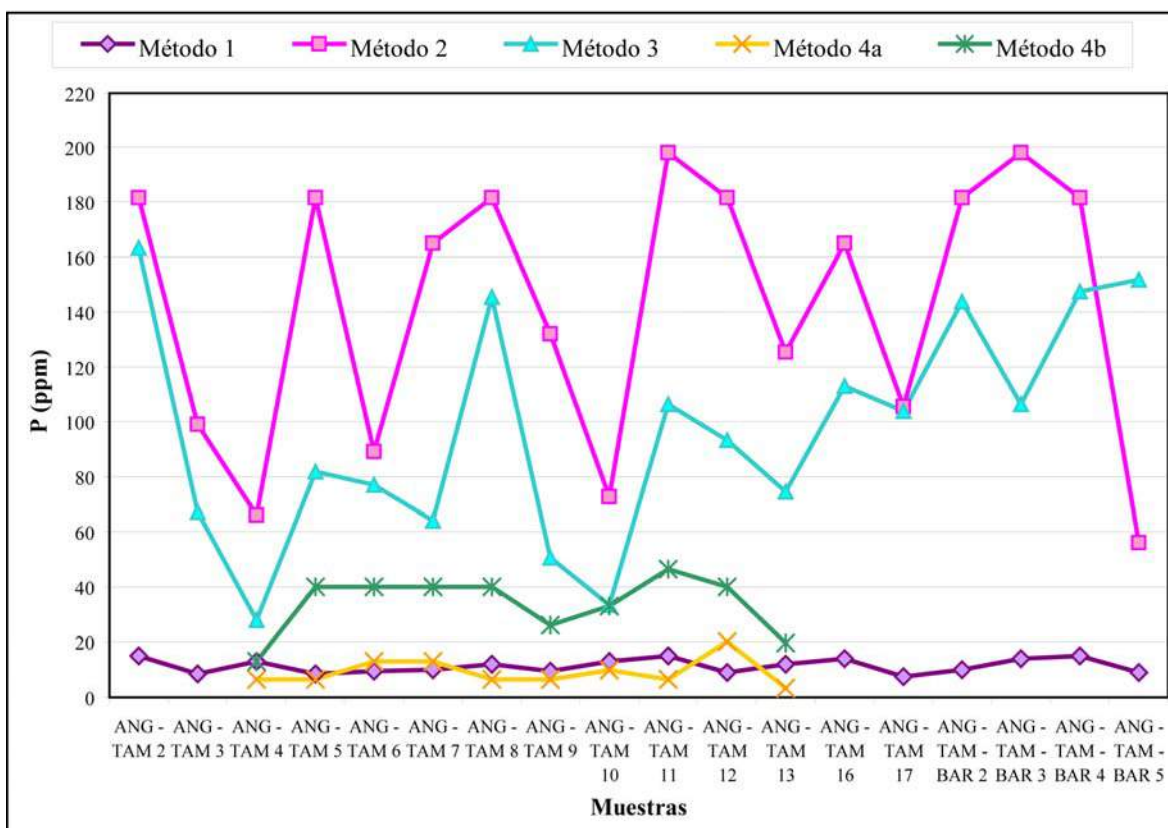


Figura 8.9: Valores menores a 200 ppm en las muestras del sitio tambo de Angastaco para todos los métodos.

CAPÍTULO 8

Los coeficientes de correlación (r) calculados entre el pH y el fósforo medido en todos los métodos indican una relación débil a moderada, presentándose las más altas en los **Métodos 1 y 4b** (ver **figuras 8.10 a 8.14**). Como se puede observar en estas mismas figuras la relación es negativa en todos los casos, indicando que una mayor cantidad de fósforo se correlaciona con un menor pH. Este tipo de relación no llama la atención dado que ya fue comentada por Kligmann (2003) para otros sitios del noroeste argentino donde la combinación fósforo - pH le fue de suma utilidad para identificar ocupaciones humanas pasadas.

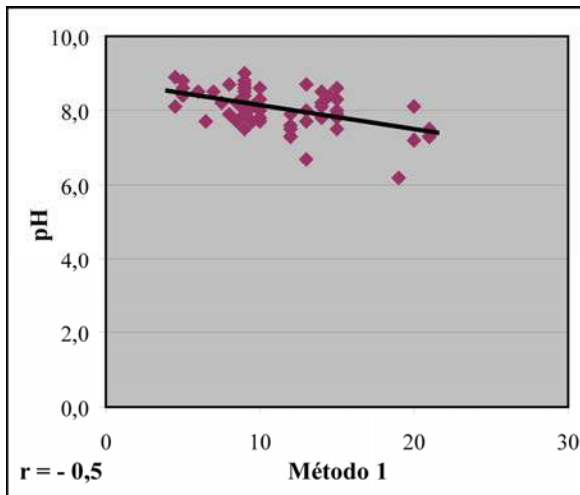


Figura 8.10: Correlación entre el pH y el Método 1.

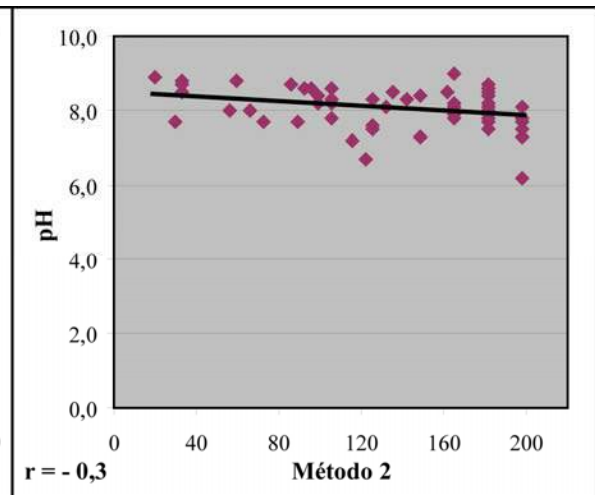


Figura 8.11: Correlación entre el pH y el Método 2.

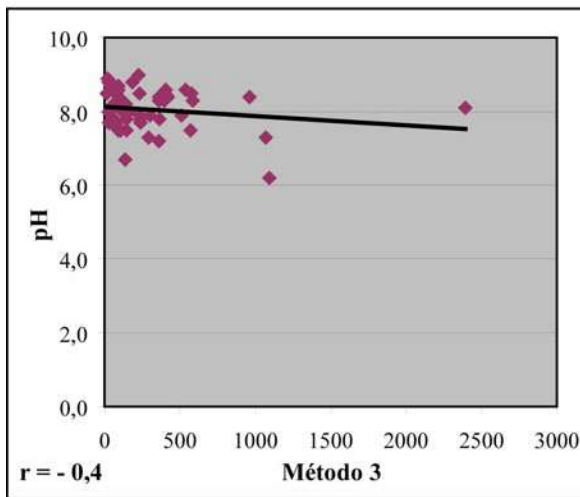


Figura 8.12: Correlación entre el pH y el Método 3.

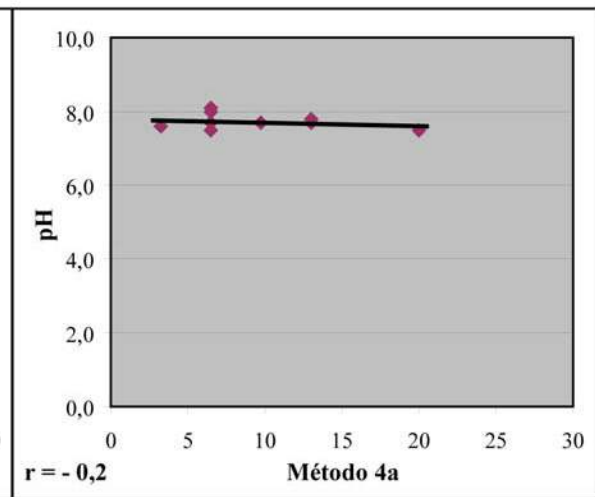


Figura 8.13: Correlación entre el pH y el Método 4a.

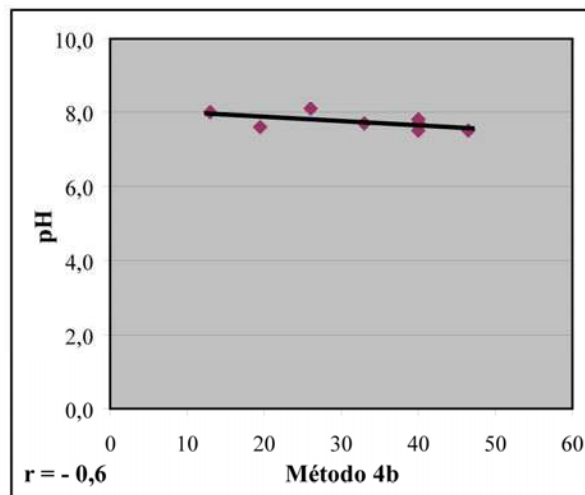


Figura 8.14: Correlación entre el pH y el Método 4b.

9. CONCLUSIONES

Dados los límites de espacio y tiempo, para la realización de esta tesis sólo se eligieron algunos métodos de la gran cantidad de técnicas disponibles para medir fósforo. Este problema surgió ante la necesidad de encontrar un método accesible que permita cuantificar grandes cantidades de fósforo, debido a que es una de las variables más útiles para la interpretación arqueológica. La elección estuvo orientada hacia técnicas que puedan ser realizadas por un equipo de Geoarqueología (en el cual me incluyo) que trabaja con sedimentos en el Instituto de Arqueología de la Facultad de Filosofía y Letras (UBA), y cuyo principal objetivo es montar un laboratorio básico para analizar las variables más sencillas e importantes. Por lo tanto aquí se testearon técnicas de determinación de fósforo que no sólo fueran accesibles económicamente, sino también metodológicamente.

En general se puede decir que el **Método 1** (*Ring Test* de Eidt) es el mejor para utilizar en el campo, dado su bajo costo, alta eficiencia y gran accesibilidad. Sin embargo, sólo es útil para diferenciar muestras a grandes rasgos debido a su baja confiabilidad. Por dicha razón para resultados más exactos se recomienda recurrir a otro tipo de técnica. Entonces, descartando las variantes del **Método 4** (kit para aguas) por su baja confiabilidad, sólo restan el **Método 2** (Mehlich 2 con un kit) y el **Método 3** (Mehlich 3 en laboratorio).

El **Método 3** es el mejor en cuanto a eficiencia y confiabilidad, pero es el de mayor costo y menor accesibilidad. Por dicha razón como alternativa se propone el **Método 2**, debido a sus bajos costos, alta accesibilidad, buena eficiencia y confiabilidad intermedia. No obstante la elección dependerá en última instancia de los objetivos particulares de cada investigación. Ante la necesidad de registrar pequeñas diferencias entre las muestras debido a una muy baja o muy alta

concentración de fósforo, se puede utilizar el **Método 3**. Sin embargo si se cuenta con el presupuesto y espacio suficiente también se puede recurrir al **Método 2** pero ajustándolo con otros equipos más específicos (*v.g.* balanza, agitador, espectrofotómetro, etc.). Si bien en este último caso aumentan considerablemente los costos, se debe tener en cuenta que estos materiales quedarían disponibles para trabajos futuros e incluso es posible su reutilización en la medición de otras variables (por ejemplo el hierro).

Como se mencionó anteriormente, el **Método 3** no es muy complejo para quien tiene ciertos conocimientos del manejo de un laboratorio. Sin embargo es de muy difícil acceso para un equipo que no posee un laboratorio propio. En este caso particular, los tiempos de preparación de esta tesis se extendieron más allá de lo esperable dado que no era posible utilizar un laboratorio ajeno. Hasta que fue posible contactar al personal de la División Agropecuaria del Centro Atómico Ezeiza (C.N.E.A.), tuvo lugar una larga peregrinación por varios lugares especializados en la medición de fósforo (*v.g.* Facultad de Agronomía y Facultad de Ciencias Exactas, ambas de la Universidad de Buenos Aires; Facultad de Agronomía de la Universidad Católica; Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTI); Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTA), entre otros), encontrando siempre una respuesta negativa. Esto demuestra que el método puede ser sencillo en cuanto a su complejidad y equipamiento necesario, sin embargo pasa a ser prácticamente inaccesible para quien dispone de los conocimientos pero no del laboratorio. Por otra parte se debe tener en cuenta que, en este caso, el análisis de sedimentos es el propio tema de trabajo y no algo ocasional. Por lo tanto, ante la necesidad de procesar continuamente una gran cantidad de muestras, no es posible estar incomodando a terceros ni depender de sus tiempos.

Muchas veces, ante esta carencia de laboratorio, los equipos de investigación suelen enviar las muestras a analizar. Sin embargo, el costo de los análisis pasa a

ser muy elevado cuando se dispone de una gran cantidad de muestras (aproximadamente entre \$ 30 y \$ 120 por muestra dependiendo del tipo de fósforo que se desea medir). Ante esta situación, en algunos casos se priorizan unas variables por sobre las otras, más aun cuando los sedimentos no son el único registro que debe ser estudiado. Por lo tanto, para casos como el propio, que se dispone de tandas de 200 a 300 muestras, estos costos están totalmente fuera de alcance. Asimismo se debe recalcar que para un geoarqueólogo es importante presenciar todo el proceso de medición de cada una de las variables sedimentológicas. Por consiguiente, si se envía tal cantidad de muestras para que las analice un tercero, se pierde el control de todo el procedimiento.

Como conclusión general se puede decir que, si bien el **Método 3** es el mejor para determinar la presencia de fósforo, dadas las complicaciones de acceso (tanto económicas como institucionales) se recomienda el uso del **Método 2**. Considerando todo lo anteriormente mencionado, se propone como un primer punto en la futura agenda de trabajo el evaluar el **Método 2** mediante la adquisición de un espectrofotómetro y un agitador (dado que ya se dispone de una balanza de precisión).

Paralelamente, se relacionarán los resultados aquí presentados con los datos obtenidos a partir de otros análisis sedimentológicos (color, granulometría, carbonatos, diatomeas, etc.) que se están llevando a cabo en el marco del mismo proyecto en el cual se inserta esta tesis. Asimismo se incursionará en la medición de otros elementos químicos también ubicuos para la reconstrucción del pasado (v.g. hierro, calcio, restos orgánicos, etc.).

Para los sitios Tolombón y Tambo de Angastaco se espera que las altas concentraciones de fósforo aquí registradas coincidan con focos de ocupación y/o con la realización de actividades que generen desechos orgánicos tales como el consumo de comida, la cría de animales en corrales, etc. A su vez, para el sector

barranca del Tambo de Angastaco, se espera que los datos de fósforo sean de utilidad para determinar si corresponde a un área de descarte. Por lo tanto, la interpretación conjunta de toda la información, tanto sedimentológica como contextual, permitirá conocer la historia depositacional de los sitios Tolombón y Tambo de Angastaco.

BIBLIOGRAFÍA

Ahler, S.A.

1973. Chemical analysis of deposits at Rogers Shelter, Missouri. *Plains Anthropologist* 18(60): 116-131.

Barba, L. y A. Ortiz

1992. Análisis químico de pisos de ocupación: un caso etnográfico en Tlaxcala, México. *Latin American Antiquity* 3(1): 63-82.

Barreira, E.A.

1978. *Fundamentos de Edafología para la Agricultura*. Primera edición. Editorial Hemisferio Sur S.A., Buenos Aires.

Berlin, C.L., J.R. Ambler, R.H. Hevly y G.G. Schaber

1977. Identification of a Sinagua agricultural field by aerial thermography, soil chemistry, pollen/plant analysis, and archaeology. *American Antiquity* 42(4): 588-600.

Bethell, P.H. y I. Máté

1989. The use of soil phosphate analysis in archaeology: a critique. En *Scientific Analysis in Archaeology*, editado por J. Anderson, pp. 1-29. Oxford University Committee for Archaeology Monograph 19, Oxford.

Bjelajac, V., E.M. Luby y R. Ray

1996. A validation test of a field-based phosphate analysis technique. *Journal of Archaeological Science* 23(2): 243-248.

Bryant, R.G. y D.A. Davidson

1996. The use of image analysis in the micromorphological study of old cultivated soils: an evaluation based on soils from the Island of Papa Stour, Shetland. *Journal of Archaeological Science* 23(6): 811-822.

Buckman, H.O. y N.C. Brady

1966. *Naturaleza y Propiedades de los Suelos. Texto de Edafología para Enseñanza.* Montaner y Simon S.A., Barcelona.

Cackette, M., J.M. D'Auria y B.E. Snow

1987. Examining earthenware vessel function by elemental phosphorus content. *Current Anthropology* 28(1): 121-127.

Cavanagh, W.G., S. Hirst y C.D. Litton

1988. Soil phosphate, site boundaries and change point analysis. *Journal of Field Archaeology* 15(1): 67-83.

Chamley, H.

1990. *Sedimentology.* Primera edición. Springer-Verlag, Berlin.

Cook, S.F. y R.F. Heizer

1965. *Studies on the Chemical Analysis of Archaeological Sites.* University of California Press, Berkeley.

Craddock, P.T., D. Gurney, F. Pryor y M.J. Hughes

1985. The application of phosphate analysis to the location and interpretation of archaeological sites. *Archaeological Journal* 142: 361-376.

Cremonte, M.B. y V.I. Williams

2007. La construcción social del paisaje durante la dominación inka en el NOA. En *Taller Procesos Sociales Prehispánicos en los Andes Meridionales*, Instituto Interdisciplinario de Tilcara, Jujuy. En prensa.

Cruxent, J.M.

1962. Phosphorus content of the Texas Street "hearths". *American Antiquity* 28(1): 90-91.

Dauncey, K.D.M.

1952. Phosphate content of soils in archaeological sites. *The Advancement of Science* IX(33): 33-36.

Davidson, D.A. y S.P. Carter

1998. Micromorphological evidence of past agricultural practices in cultivated soils: the impact of a traditional agricultural system on soils in Papa Stour, Shetland. *Journal of Archaeological Science* 25(9): 827-838.

Davidson, D.A., G. Dercon, M. Stewart y F. Watson

2006. The legacy of past urban waste disposal on local soils. *Journal of Archaeological Science* 33(6): 778-783.

Devore, J.L.

2001. *Probabilidad y Estadística para Ingeniería y Ciencias*. Quinta edición. Thomson Learning, México.

Dietz, E.F.

1957. Phosphorus accumulation in soil of an Indian habitation site. *American Antiquity* 22(4): 405-409.

Dunnell, R.C. y T.L. Hunt

1990. Elemental composition and inference of ceramic vessel function. *Current Anthropology* 31(3): 330-336.

Eidt, R.C.

1973. A rapid chemical field test for archaeological site surveying. *American Antiquity* 38(2): 206-210.

Eidt, R.C.

1977. Detection and examination of anthrosols by phosphate analysis. *Science* 197(4311): 1327-1333.

Entwistle, J.A. y P.W. Abrahams

1997. Multi-element analysis of soils and sediments from Scottish historical sites. The potential of inductively coupled plasma-mass spectrometry in rapid site investigation. *Journal of Archaeological Science* 24(5): 407-416.

Entwistle, J.A., P.W. Abrahams y R.A. Dodgshon

1998. Multi-element analysis of soils from Scottish historical sites. Interpreting land-use history through the physical and geochemical analysis of soil. *Journal of Archaeological Science* 25(1): 53-68.

Entwistle, J.A., P.W. Abrahams y R.A. Dodgshon

2000. The geoarchaeological significance and spatial variability of a range of physical and chemical soil properties from a former habitation site, Isle of Skye. *Journal of Archaeological Science* 27(4): 287-303.

Eugenio, E. y A.A. Murgo

1994. Delimitación de un sitio arqueológico mediante el contenido de fósforo en el suelo. *Arqueología* 4: 199-211.

Eugenio, E. y A.A. Murgo

1996-1998. Análisis de fosfatos en sitios arqueológicos mediante ensayos a la gota: principios, limitaciones y calibración semicuantitativa de la técnica de Eidt. *Palimpsesto Revista de Arqueología* 5: 24-40.

Galiana Mingot, T.

1992. Diccionario Ilustrado de las Ciencias y Técnicas. Ediciones Larousse, Buenos Aires.

Gladfelter, B.C.

1977. Geoarchaeology: the geomorphologist and archaeology. *American Antiquity* 42(4): 519-538.

Hardy, M.

2004. Soils from the Wynnehaven site: evidence for a Woodland habitation from soil chemistry. Trabajo presentado en el 69th Annual Meeting of the Society for American Archaeology, Montreal.

Hassan, F.A.

1978. Sediments in archaeology: methods and implications for palaeoenvironmental and cultural analysis. *Journal of Field Archaeology* 5(2): 197-213.

Hassan, F.A.

1981. Rapid quantitative determination of phosphate in archaeological sediments. *Journal of Field Archaeology* 8(3): 384-387.

Heredia, O.S.

2000. Fósforo. En *Principios de Edafología. Con Énfasis en Suelos Argentinos*, editado por M.E. Conti, pp. 293-311. Segunda edición. Editorial Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires.

Holliday, V.T.

1992. Soil formation, time, and archaeology. En *Soils and Archaeology*, editado por V.T. Holliday, pp. 101-118. Smithsonian Institution Press, Washington D.C.

Holliday, V.T. y W.G. Gartner

2007. Methods of soil P analysis in archaeology. *Journal of Archaeological Science* 34(2) 301-333.

Holliday, V.T. y J.K. Stein

1989. Variability of laboratory procedures and results in geoarchaeology. *Geoarchaeology* 4(4): 347-358.

Karkanias, P., N. Kyparissi-Apostolika, O. Bar-Yosef y S. Weiner

1999. Mineral assemblages in Theopetra, Greece: a framework for understanding diagenesis in a prehistoric cave. *Journal of Archaeological Science* 26(9): 1171-1180.

Killion, T.W., J.A. Sabloff, G. Tourtellot y N.P. Dunning

1989. Surface assemblages at Terminal Classic (A.D. 800-1000) Sayil, Puuc Region, Yucatán, Mexico. *Journal of Field Archaeology* 16(3): 273-294.

Kligmann, D.M.

1998. Procesos de formación del registro arqueológico: una propuesta alternativa a los modelos clásicos. *Metodología y Ciencia en Arqueología. Actas y Memorias del XI Congreso Nacional de Arqueología Argentina* (8° parte). Revista del Museo de Historia Natural de San Rafael XX, No. 1/2, pp. 123-136, San Rafael.

Kligmann, D.M.

2003. Procesos de formación de sitios arqueológicos: tres casos de estudio en la Puna meridional catamarqueña argentina. Tesis de Doctorado, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires. Ms.

Kligmann, D.M. y N. Ratto

2007. Aportes de la sedimentología a la arqueología: el caso del sitio Fiambalá 1 (Puna meridional catamarqueña). En *Actas del 2^{do} Congreso Argentino y 1^{ro} Latinoamericano de Arqueometría*. En proceso de evaluación.

Kligmann, D.M., A.M. Albino y E. Díaz País

2006. Small reptile remains and ceramic vessels: a close encounter in Northwest Argentina. Trabajo presentado en el *71st Annual Meeting of the Society for American Archaeology*, San Juan de Puerto Rico.

Korstanje M.A. y P. Cuenya

2006. Arqueología de la agricultura: suelos y microfósiles en campos de cultivo del Valle del Bolsón, Catamarca, Argentina. En *Matices Interdisciplinarios en Estudios Fitolíticos y de otros Microfósiles*, editado por A. Korstanje y P. Babot. BAR International Series. En prensa.

Korstanje M.A. y P. Cuenya

2007. Ancient agriculture and domestic activities in north western Argentina: a contextual approach studying silicaphytoliths and other microfossils in soils.

Quaternary International. En prensa.

Leonardi, G., M. Miglavacca y S. Nardi

1999. Soil phosphorus analysis as an integrative tool for recognizing buried ancient ploughsoils. *Journal of Archaeological Science* 26(4): 343-352.

Lillios, K.T.

1992. Phosphate fractionation of soils at Agroal, Portugal. *American Antiquity* 57(3): 495-506.

Linderholm, J. y E. Lundberg

1994. Chemical characterization of various archaeological soil samples using main and trace elements determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Archaeological Science* 21(3): 303-314.

Linse, A.R.

1992. Is bone safe in a shell midden? En *Deciphering a Shell Midden*, editado por J. Stein, pp. 327-345. Academic Press, San Diego.

Lippi, R.D.

1988. Paleotopography and phosphate analysis of a buried jungle site in Ecuador. *Journal of Field Archaeology* 15(1):85-97.

McLaren, R.G. y K.C. Cameron

1996. Soil Science. Sustainable Production and Environmental Protection. Segunda edición. Oxford University Press, Oxford.

Medina, M.

2002. Arqueofaunas y tafonomía: la importancia de la caza en contextos

formativos tardíos del sector central de Sierras Centrales. Tesis de Licenciatura, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires. Ms.

Mehlich, A.

1984. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 15(12): 1409-1416.

Middleton, W.D. y T.D. Price

1996. Identification of activity areas by multi-element characterization of sediments from modern and archaeological house floors using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. *Journal of Archaeological Science* 23(5): 673-687.

Murphy, J. y J.P. Riley

1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27: 31-36.

Ottaway, J.H.

1984. Persistence of organic phosphate in buried soils. *Nature* 307:257-259.

Parnell, J.J., R.E. Terry y Z. Nelson

2002a. Soil chemical analysis applied as an interpretive tool of ancient human activities at Piedras Negras, Guatemala. *Journal of Archaeological Science* 29(4): 379-404.

Parnell, J.J., R.E. Terry y P. Sheets

2002b. Soil chemical analysis of ancient activities in Cerén, El Salvador: a case study of a rapidly abandoned site. *Latin American Antiquity* 13(3): 331-342.

Pérez, A., P. Chiarelli, E. Grillo

2007. Determinación cuantitativa de fosfatos en suelos y su aplicación arqueológica. En *Resúmenes del 2^{do} Congreso Argentino y 1^{ro} Latinoamericano de Arqueometría*, editado por T.A. Palacios, pp. 98-99. Talleres Gráficos Centro Atómico Constituyentes, C.N.E.A., Buenos Aires.

Rapp, G. y C.L. Hill

1998. *Geoarchaeology. The Earth-Science Approach to Archaeological Interpretation*. Yale University Press, New Heaven.

Sánchez, A. y N. Ramos

2002. Phosphorus and copper analysis in a rescue excavation (Jaen, Spain). *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 2(1): 81-92.

Sánchez, A., M.L. Cañabate, y R. Lizcano

1996. Phosphorus analysis at archaeological sites: an optimization of the method and interpretation of the results. *Archaeometry* 38(1):151-164.

Sánchez Vizcaíno, A. y M.L. Cañabate

1999. Identification of activity areas by soil phosphorus and organic matter analysis in two rooms of the Iberian sanctuary "Cerro El Pajarillo". *Geoarchaeology* 14(1): 47-62.

Schiegl, S., P. Goldberg, O. Bar-Yosef y S. Weiner

1996. Ash deposits in Hayonim and Kebara Caves, Israel: macroscopic, microscopic and mineralogical observations, and their archaeological implications. *Journal of Archaeological Science* 23(5): 763-781.

Schlezniger, D.R. y B.L. Howes

2000. Organic phosphorus and elemental ratios as indicators of prehistoric human occupation. *Journal of Archaeological Science* 27(6): 479-492.

Scudder, S.J.

2001. Soil resources and anthropogenic changes at the Tibes site, Ponce, Puerto Rico. *Caribbean Journal of Science* 37(1-2): 30-40.

Sjöberg, A.

1976. Phosphate analysis of anthropic soils. *Journal of Field Archaeology* 3(4): 447-454.

Smyth, M.P., C.D. Dore y N.P. Dunning

1995. Interpreting prehistoric settlement patterns: lessons from the Maya center of Sayil, Yucatán. *Journal of Field Archaeology* 22(3): 321-347.

Solecki, R.S.

1951. Notes on soil analysis and archaeology. *American Antiquity* 16(3): 254-256.

Stein, J.K.

1985. Interpreting sediments in cultural settings. En *Archaeological Sediments in Context*, editado por J.K. Stein y W.R. Farrand, pp. 5-19. Center for the Study of Early Man, University of Orono, Maine.

Stein, J.K.

1987. Deposits for archaeologists. En *Advances in Archaeological Method and Theory* 11, editado por M.B. Schiffer, pp. 337-395. Academic Press, San Diego.

Stein, J.K.

1993. Scale in archaeology, geosciences, and geoarchaeology. En *Effects of Scale on Archaeological and Geoscientific Perspectives*, editado por J.K. Stein y A.R. Linse, pp. 1-10. Geological Society of America, Special Paper 283, Boulder.

Stein, J.K.

2001. Archaeological sediments in Cultural environments. En *Sediments in Archaeological Context*, editado por J.K. Stein y W.R. Farrand, pp. 1-28. The University of Utah Press, Salt Lake City.

Stein, J.K. y W.R. Farrand

1985. Context and geoarchaeology: an introduction. En *Archaeological Sediments in Context*, editado por J.K. Stein y W.R. Farrand, pp. 5-19. Center for the Study of Early Man, University of Orono, Maine.

Tarbuck, E.J. y F.K. Lutgens

1999. Ciencias de la Tierra. Una Introducción a la Geología Física. Sexta edición. Prentice Hall, Madrid.

Tchilinguirian, P. y D.E. Olivera

2000. De aguas y tierras: aportes para la reactivación de campos agrícolas arqueológicos en la Puna argentina. *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología XXV*: 99-118.

Terry, R.E., P.J. Hardin, S.D. Houston, S.D. Nelson, M.W. Jackson, J. Carr y J.J. Parnell

2000. Quantitative phosphorus measurement: a field test procedure for archaeological site analysis at Piedras Negras, Guatemala. *Geoarchaeology* 15(2):151-166.

Terry, R.E., F.G. Fernández, J.J. Parnell y T. Inomata

2004. The story in the floors: chemical signatures of ancient and modern Maya activities at Aguateca, Guatemala. *Journal of Archaeological Science* 31(9): 1237-1250.

Valdés, V.M.

1995. Cistas de la Edad de Bronce: el análisis de fosfatos como evidencia de la inhumación. *Complutum* 6: 329-352.

Van der Merwe, N.J. y P. Stein

1972. Soil chemistry of post molds and rodent burrows: identification without excavation. *American Antiquity* 37(2): 245-254.

Weiner, S., P. Goldberg y O. Bar-Yosef

1993. Bone preservation in Kebara Cave, Israel using on-site Fourier transform infrared spectrometry. *Journal of Archaeological Science* 20(6): 613-627.

Wells, E.C., R.E. Terry, J.J. Parnell, P.J. Hardin, M.W. Jackson y S.D. Houston

2000. Chemical analyses of ancient anthrosols in residential areas at Piedras Negras, Guatemala. *Journal of Archaeological Science* 27(5): 449-462.

White, E.M.

1978. Cautionary note on soil phosphate data interpretation for archaeology. *American Antiquity* 43(3): 507-508.

Williams, V.I.

2002-2005. Provincias y capitales. Una visita a Tolombón, Salta, Argentina. *Xama* (15-18): 177-198.

Williams, V.I.

2003. Nuevos datos sobre la prehistoria local en la Quebrada de Tolombón, provincia de Salta, Argentina. En *Anales (Nueva Época) 6: Local, Regional, Global: Prehistoria, Protohistoria e Historia en los Valles Calchaquíes*, editado por P. Cornell y P. Stenborg, pp. 163-210. Instituto Iberoamericano, Universidad de Göteborg, Göteborg.

Williams, V., M.P. Villegas, M.S. Gheggi, M.G. Chaparro

2007. Hospitalidad e intercambio en los valles mesotermiales del Noroeste Argentino. *Boletín de Arqueología PUCP* 9. En prensa.

Woods, W.I.

1977. The quantitative analysis of soil phosphate. *American Antiquity* 42(2): 248-252.

Apéndice



Materiales	Cantidad necesaria*	Cantidad mínima de compra	Costo	Rendimiento**	Total
Ácido clorhídrico (R1)	30 ml	1 l	\$ 21,80	33 preparaciones	\$ 21,80
Molibdato de amonio (R2)	5 g	20 g	\$ 9,00	4 preparaciones	\$ 9,00
Ácido ascórbico (R3)	1 g	20 g	\$ 2,00	20 preparaciones	\$ 2,00
Agua destilada***	500 ml	1 l	\$ 1,30	2 preparaciones	\$ 1,30
Filtros Whatman 42 de 9 cm	100 unidades	100 unidades	\$ 189,00	75 determinaciones	\$ 189,00
Frascos de vidrio color caramelo de 100 ml con gotero.	2	1	\$ 1,75	varias preparaciones	\$ 3,50
Papel tissue	100 unidades	75 unidades	\$ 2,00	75 determinaciones	\$ 4,00
Total					\$ 230,60

Tabla 7.2: Detalle de la inversión inicial necesaria para el **Método 1**.

Materiales	Cantidad necesaria	Cantidad mínima de compra	Costo	Rendimiento	Total
Agua destilada	500 ml	1 l	\$ 1,30	2 preparaciones	\$ 1,30
Filtros Whatman 42 de 9 cm	100 unidades	100 unidades	\$ 189,00	100 determinaciones	\$ 189,00
Papel tissue	100 unidades	75 unidades	\$ 2,00	75 determinaciones	\$ 4,00
Total					\$ 194,30

Tabla 7.3: Detalle de los materiales que se deben reponer cada 100 muestras para el **Método 1**.

Materiales	Cantidad
Balanza de dos decimales	1
Cuchara para levantar la muestra	1
Regla con milímetros	1
Reloj con segundero	1
Vasos de precipitados de 50 ml para apoyar los papeles de filtro	1
Vasos de precipitados de 400 ml para preparar reactivos	2
Varilla mezcladora	1

Tabla 7.4: Detalle del material de laboratorio necesario para realizar el **Método 1**.

* En esta columna se detalla la cantidad necesaria de cada material para preparar cada solución y/o realizar 100 determinaciones. La únicas excepciones son los Métodos 4a y 4b ya que el kit está preparado para 24 determinaciones.

** En esta columna se detallan la cantidad de preparaciones y/o determinaciones que se pueden realizar con la cantidad mínima de compra de cada material.

*** En todos los casos, la cantidad de agua destilada es aproximada y se debe disponer de cantidad extra ya que siempre puede ocurrir algún imprevisto (por ejemplo una equivocación, el derrame de algún reactivo, etc.).

Materiales	Cantidad necesaria	Cantidad mínima de compra	Costo	Rendimiento	Total
Kit Hanna (modelo HI 38073)	1	1	\$ 484,00	100 determinaciones	\$ 484,00
Papel tissue	100 unidades	75 unidades	\$ 2,00	75 determinaciones	\$ 4,00
Total					\$ 488,00

Tabla 7.5: Detalle de la inversión inicial necesaria para el **Método 2**.

Materiales	Cantidad necesaria	Cantidad mínima de compra	Costo	Rendimiento	Total
Agua destilada	2,25 l	3 l	\$ 1,30	133 determinaciones	\$ 3,90
Filtros (S&S 589 Blue Ribbon de 9 cm)	100 unidades	100 unidades	\$ 13,80	100 determinaciones	\$ 13,80
Jeringa de 1 ml	1	1	\$ 0,50	100 determinaciones	\$ 0,50
Papel tissue	100 unidades	75 unidades	\$ 2,00	75 determinaciones	\$ 4,00
Pipeta plástica de 1 ml	1	1	\$ 0,25	100 determinaciones	\$ 0,25
Repuestos de extractante y reactivo de fosfato (modelo HI 38073-100)	100 ml y 100 sobres	100 ml y 100 sobres	\$ 133,10	100 determinaciones	\$ 133,10
Tubo de ensayos plástico con tapa de 15 ml	1	1	\$ 0,75	100 determinaciones	\$ 0,75
Total					\$ 156,30

Tabla 7.6: Detalle de los materiales que se deben reponer cada 100 muestras para el **Método 2**.

Muestra	Agitador Manual		Agitador Mecánico			
	1 minuto		1 minuto		5 minutos	
	Tubo de ensayos	Erlenmeyer	Tubo de ensayos	Erlenmeyer	Tubo de ensayos	Erlenmeyer
TOL 2 - 19	80,52	74,56	72,86	89,84	84,75	88,15
TOL 2 - 20	31,01	43,29	30,57	38,54	30,55	43,46
TOL 2 - 23	95,84	81,35	61,54	91,54	71,16	96,64
ANG - TAM 4	36,00	40,39	52,34	33,25	65,86	26,12

Tabla 7.7: Resultados obtenidos en la experimentación con el tipo de agitación utilizada para extraer el fósforo. Todos los valores están en ppm de fósforo y fueron determinados con el **Método 3**.

Materiales	Cantidad necesaria	Cantidad mínima de compra	Costo	Rendimiento	Total
nitrato de amonio (R1)	50 g	250 g	\$ 56,70	5 preparaciones	\$ 56,70
fluoruro de amonio (R2)	3,5 g	250 g	\$ 226,00	71 preparaciones	\$ 226,00
ácido acético glacial (R3)	28,75 ml	1 l	\$ 25,80	34 preparaciones	\$ 25,80
ácido nítrico (R4)	2,05 ml	1 l	\$ 21,40	487 preparaciones	\$ 21,40
ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (R5)	1,83 g	250 g	\$ 21,90	136 preparaciones	\$ 21,90
ácido sulfúrico concentrado (R6)	40 ml	1 l	\$ 18,80	25 preparaciones	\$ 18,80
molibdato de amonio (R7)	3 g	20 g	\$ 9,00	6 preparaciones	\$ 9,00
tartrato de antimonio y potasio (R8)	0,0685 g	100 g	\$ 91,50	1460 preparaciones	\$ 91,50
ácido ascórbico (R9)	0,528 g	20 g	\$ 2,00	37 preparaciones	\$ 2,00
fosfato de potasio (R10)	80 g	250 g	\$ 14,80	3 preparaciones	\$ 14,80
Agua destilada	8 l	1 l	\$ 1,30	no alcanza	\$ 10,40
Filtros (S&S 589 Blue Ribbon de 11 cm)	100 unidades	100 unidades	\$ 18,60	100 determinaciones	\$ 18,60
Papel tissue	100 unidades	75 unidades	\$ 2,00	75 determinaciones	\$ 4,00
Total					\$ 520,90

Tabla 7.8: Detalle de la inversión inicial necesaria para el **Método 3**.

Materiales	Cantidad necesaria	Cantidad mínima de compra	Costo	Rendimiento	Total
Agua destilada	8 l	1 l	\$ 1,30	no alcanza	\$ 10,40
Filtros (S&S 589 Blue Ribbon de 11 cm)	100 unidades	100 unidades	\$ 18,60	100 determinaciones	\$ 18,60
Papel tissue	100 unidades	75 unidades	\$ 2,00	75 determinaciones	\$ 4,00
Total					\$ 33,00

Tabla 7.9: Detalle de los materiales que se deben reponer cada 100 muestras para el **Método 3**.

Material de Laboratorio	Cantidad
Agitador	1
Balanza de cuatro decimales	1
Cubetas para espectrofotómetro	30
Embudos medianos	15
Erlenmeyer	15
Espectrofotómetro	1
Heladera	1
Pipetas de 1 ml	10
Pipetas de 2 ml	5
Pipetas de 5 ml	10
Vasos de precipitados de 100 ml	20
Varillas mezcladoras	5

Tabla 7.10: Detalle del material de laboratorio necesario para realizar el **Método 3**.

Materiales	Cantidad necesaria	Cantidad mínima de compra	Costo	Rendimiento	Total
Checkit Lovibond (modelo 155270)	1	1	\$ 82,00	24 determinaciones	\$ 82,00
Agua destilada	360 ml	1 l	\$ 1,30	66 determinaciones	\$ 1,30
Filtros (S&S 589 Blue Ribbon de 9 cm)	24 unidades	100 unidades	\$ 13,80	100 determinaciones	\$ 13,80
Papel tissue	24 unidades	75 unidades	\$ 2,00	75 determinaciones	\$ 4,00
Total					\$ 101,10

Tabla 7.11: Detalle de la inversión inicial necesaria para el **Método 4a**.

Materiales	Cantidad necesaria	Cantidad mínima de compra	Costo	Rendimiento	Total
Agua destilada	1,5 l	1 l	\$ 1,30	66 determinaciones	\$ 2,60
Filtros (S&S 589 Blue Ribbon de 9 cm)	100 unidades	100 unidades	\$ 13,80	100 determinaciones	\$ 13,80
Papel tissue	24 unidades	75 unidades	\$ 2,00	75 determinaciones	\$ 4,00
Repuesto de tabletas de fosfato (modelo HR-R41)	100 unidades	100 unidades	\$ 145,50	100 determinaciones	\$ 145,50
Total					\$ 165,90

Tabla 7.12: Detalle de los materiales que se deben reponer cada 100 muestras para el **Método 4a**.

Material de Laboratorio	Cantidad
Balanza de dos decimales	1
Cuchara para levantar la muestra	1
Embudo para filtrar la muestra	1
Pipeta de 5 ml	1
Tubo de ensayos plástico con tapa	1
Vasos de precipitados de 50 ml para apoyar el embudo	1

Tabla 7.13: Detalle del material de laboratorio necesario para realizar los **Métodos 4a y 4b**.

Materiales	Cantidad necesaria	Cantidad mínima de compra	Costo	Rendimiento	Total
Checkit Lovibond (modelo 155270)	1	1	\$ 82,00	24 determinaciones	\$ 82,00
Repuestos de extractante (modelo HI 38073-100)	24 ml	100 ml	\$ 133,10	100 determinaciones	\$ 133,10
Agua destilada	336 ml	1 l	\$ 1,30	71 determinaciones	\$ 1,30
Filtros (S&S 589 Blue Ribbon de 9 cm)	24 unidades	100 unidades	\$ 13,80	100 determinaciones	\$ 13,80
Papel tissue	24 unidades	75 unidades	\$ 2,00	75 determinaciones	\$ 4,00
Total					\$ 234,20

Tabla 7.14: Detalle de la inversión inicial necesaria para el **Método 4b**.

Materiales	Cantidad necesaria	Cantidad mínima de compra	Costo	Rendimiento	Total
Agua destilada	1,4 l	1 l	\$ 1,30	71 determinaciones	\$ 2,60
Filtros (S&S 589 Blue Ribbon de 9 cm)	100 unidades	100 unidades	\$ 13,80	100 determinaciones	\$ 13,80
Papel tissue	24 unidades	75 unidades	\$ 2,00	75 determinaciones	\$ 4,00
Repuestos de extractante (modelo HI 38073-100)	100 ml	100 ml	\$ 133,10	100 determinaciones	\$ 133,10
Repuesto de tabletas de fosfato (modelo HR-R41)	100 unidades	100 unidades	\$ 145,50	100 determinaciones	\$ 145,50
Total					\$ 299,00

Tabla 7.15: Detalle de los materiales que se deben reponer cada 100 muestras para el **Método 4b**.

MUESTRA	pH	Fósforo				
		MÉTODO 1 (<i>Ring Test</i>) (valor)	MÉTODO 2 (<i>Hanna Instruments</i> - <i>Mehlich 2</i>) (ppm)	MÉTODO 3 (<i>Mehlich 3</i>) (ppm)	MÉTODO 4a (<i>Lovibond -</i> <i>agua destilada</i>) (ppm)	MÉTODO 4b (<i>Lovibond -</i> <i>Mehlich 2</i>) (ppm)
TOL 2 - 1	8,6	alto (15)	92,4	405,1	---	---
TOL 2 - 2	8,4	intermedio (9)	99,0	422,7	---	---
TOL 2 - 3	8,3	alto (15)	105,6	396,7	---	---
TOL 2 - 4	8,8	bajo (5)	59,4	185,8	---	---
TOL 2 - 5	8,3	intermedio (10)	141,9	586,1	---	---
TOL 2 - 6	8,5	bajo (6)	161,7	576,2	---	---
TOL 2 - 7	8,5	intermedio (9)	más de 165 (181,5)	404,8	---	---
TOL 2 - 8	8,4	bajo (5)	148,5	963,0	---	---
TOL 2 - 9	8,6	intermedio (10)	105,6	536,4	---	---
TOL 2 - 10	9,0	intermedio (9)	165,0	226,3	---	---
TOL 2 - 11	7,8	intermedio (10)	105,6	365,1	---	---
TOL 2 - 12	8,1	muy alto (20)	más de 165 (181,5)	2394,1	---	---
TOL 2 - 13	7,3	alto (12)	148,5	1068,5	---	---
TOL 2 - 14	8,1	bajo (4,5)	165,0	123,8	---	---
TOL 2 - 15	7,9	intermedio (8)	165,0	143,0	---	---
TOL 2 - 16	8,4	alto (14,5)	más de 165 (181,5)	360,5	---	---
TOL 2 - 17	8,5	intermedio (7)	135,3	77,9	---	---
TOL 2 - 18	8,7	alto (13)	85,8	63,4	---	---

Tabla 7.16: Resultados finales de todos los métodos para cada muestra. Las cuantificaciones realizadas para los cálculos estadísticos se encuentran entre paréntesis.

MUESTRA	pH	Fósforo				
		MÉTODO 1 (<i>Ring Test</i>) (valor)	MÉTODO 2 (<i>Hanna Instruments</i> - <i>Mehlich 2</i>) (ppm)	MÉTODO 3 (<i>Mehlich 3</i>) (ppm)	MÉTODO 4a (<i>Lovibond -</i> <i>agua destilada</i>) (ppm)	MÉTODO 4b (<i>Lovibond -</i> <i>Mehlich 2</i>) (ppm)
TOL 2 - 19	8,6	bajo (5)	95,7	85,2	---	---
TOL 2 - 20	8,7	intermedio (8)	33,0	39,6	---	---
TOL 2 - 21	8,8	intermedio (9)	33,0	25,5	---	---
TOL 2 - 22	8,5	bajo (6)	33,0	13,6	---	---
TOL 2 - 23	8,1	intermedio (9)	más de 165 (181,5)	91,5	---	---
TOL 2 - 24	8,2	intermedio (9)	165,0	60,7	---	---
TOL 2 - 25	8,7	intermedio (9)	más de 165 (181,5)	92,9	---	---
TOL 2 - 26	8,4	intermedio (9)	más de 165 (181,5)	97,0	---	---
TOL 2 - 27	8,6	intermedio (9)	más de 165 (181,5)	93,9	---	---
TOL 2 - 28	6,7	alto (13)	122,1	138,7	---	---
TOL 2 - 29	7,7	bajo (6,5)	29,7	29,5	---	---
TOL 2 - 30	8,2	alto (14)	más de 165 (181,5)	142,4	---	---
TOL 2 - 31	7,9	alto (15)	más de 165 (181,5)	301,6	---	---
TOL 2 - 32	8,3	alto (15)	125,4	360,5	---	---
TOL 2 - 33	8,5	alto (14)	más de 165 (181,5)	232,4	---	---
TOL 3 - 1	8,9	bajo (4,5)	19,8	19,8	---	---
TOL - TUM 1	7,5	muy alto (21)	125,4	571,3	---	---
TOL - TUM 2	6,2	muy alto (19)	mucho más de 165 (198)	1093,4	---	---
ANG - TAM 1	7,9	intermedio (9)	más de 165 (181,5)	235,9	---	---

Tabla 7.16: Continuación.

MUESTRA	pH	Fósforo				
		MÉTODO 1 (<i>Ring Test</i>) (valor)	MÉTODO 2 (<i>Hanna Instruments</i> - <i>Mehlich 2</i>) (ppm)	MÉTODO 3 (<i>Mehlich 3</i>) (ppm)	MÉTODO 4a (<i>Lovibond</i> - <i>agua destilada</i>) (ppm)	MÉTODO 4b (<i>Lovibond</i> - <i>Mehlich 2</i>) (ppm)
ANG - TAM 2	8,0	alto (15)	más de 165 (181,5)	163,2	---	---
ANG - TAM 3	8,2	intermedio (8,5)	99,0	67,3	---	---
ANG - TAM 4	8,0	alto (13)	66,0	27,8	6,5	13,0
ANG - TAM 5	7,7	intermedio (8,5)	más de 165 (181,5)	81,8	6,5	40,0
ANG - TAM 6	7,7	intermedio (9,5)	89,1	76,9	13,0	40,0
ANG - TAM 7	7,8	intermedio (10)	165,0	64,0	13,0	40,0
ANG - TAM 8	7,5	alto (12)	más de 165 (181,5)	145,5	6,5	40,0
ANG - TAM 9	8,1	intermedio (9,5)	132,0	50,7	6,5	26,0
ANG - TAM 10	7,7	alto (13)	72,6	33,3	9,8	33,0
ANG - TAM 11	7,5	alto (15)	mucho más de 165 (198)	106,4	6,5	46,5
ANG - TAM 12	7,5	intermedio (9)	más de 165 (181,5)	93,3	20,0	40,0
ANG - TAM 13	7,6	alto (12)	125,4	74,5	3,3	19,5
ANG - TAM 14	7,3	muy alto (21)	mucho más de 165 (198)	292,2	---	---
ANG - TAM 15	7,2	muy alto (20)	115,5	360,2	---	---
ANG - TAM 16	8,2	alto (14)	165,0	112,9	---	---
ANG - TAM 17	8,2	intermedio (7,5)	105,6	103,8	---	---
ANG - TAM 18	7,7	intermedio (10)	mucho más de 165 (198)	239,8	---	---
ANG - TAM - BAR 1	7,8	alto (14)	mucho más de 165 (198)	234,6	---	---
ANG - TAM - BAR 2	8,0	intermedio (10)	más de 165 (181,5)	143,9	---	---

Tabla 7.16: Continuación.

MUESTRA	pH	Fósforo				
		MÉTODO 1 (<i>Ring Test</i>) (valor)	MÉTODO 2 (<i>Hanna Instruments</i> - <i>Mehlich 2</i>) (ppm)	MÉTODO 3 (<i>Mehlich 3</i>) (ppm)	MÉTODO 4a (<i>Lovibond -</i> <i>agua destilada</i>) (ppm)	MÉTODO 4b (<i>Lovibond -</i> <i>Mehlich 2</i>) (ppm)
ANG - TAM - BAR 3	8,1	alto (14)	mucho más de 165 (198)	106,4	---	---
ANG - TAM - BAR 4	7,8	alto (15)	más de 165 (181,5)	147,6	---	---
ANG - TAM - BAR 5	8,0	intermedio (9)	56,1	151,8	---	---
ANG - TAM - BAR 6	7,9	alto (12)	más de 165 (181,5)	510,2	---	---
Sin muestra	---	nulo (0)	0,0	---	0,0	0,0
Fertilizante	---	alto (15)	75,9	---	26,5	46,5

Tabla 7.16: Continuación.

Muestra	Tiempo de aparición del color (seg)	Tiempo de aparición de las líneas (seg)*	Color	Longitud de las líneas (mm)*	Porcentaje de anillos alrededor de la muestra*	Valor de fósforo	Valor de fósforo según la escala de Eidt
TOL 2 - 1	10 (3)	30 (3)	azul oscuro (3)	5 (5)	75 (1)	alto (15)	bueno
TOL 2 - 2	25 (1)	75 (2)	azul intermedio (2)	3 (3)	50 (1)	intermedio (9)	regular
TOL 2 - 3	10 (3)	30 (3)	azul oscuro (3)	5 (5)	75 (1)	alto (15)	bueno
TOL 2 - 4	30 (1)	120 (1)	azul claro (1)	1 (1)	25 (1)	bajo (5)	débil
TOL 2 - 5	10 (3)	80 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	75 (1)	intermedio (10)	intermedio
TOL 2 - 6	15 (2)	120 (1)	azul claro (1)	1 (1)	25 (1)	bajo (6)	débil
TOL 2 - 7	15 (2)	70 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	50 (1)	intermedio (9)	intermedio
TOL 2 - 8	25 (1)	120 (1)	azul claro (1)	1 (1)	25 (1)	bajo (5)	débil
TOL 2 - 9	15 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	3 (3)	50 (1)	intermedio (10)	bueno
TOL 2 - 10	20 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	75 (1)	intermedio (9)	intermedio
TOL 2 - 11	10 (3)	60 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	50 (1)	intermedio (10)	intermedio
TOL 2 - 12	5 (4)	35 (3)	azul muy oscuro (4)	7 (7)	100 (2)	muy alto (20)	¿fuerte?
TOL 2 - 13	10 (3)	60 (2)	azul oscuro (3)	3 (3)	75 (1)	alto (12)	bueno
TOL 2 - 14	60 (1)	120 (1)	azul claro (1)	0,5 (0,5)	25 (1)	bajo (4,5)	débil
TOL 2 - 15	30 (1)	90 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	50 (1)	intermedio (8)	intermedio
TOL 2 - 16	5 (4)	40 (3)	azul oscuro (3)	3,5 (3,5)	75 (1)	alto (14,5)	bueno
TOL 2 - 17	15 (2)	120 (1)	azul claro (1)	2 (2)	50 (1)	intermedio (7)	intermedio
TOL 2 - 18	15 (2)	45 (3)	azul oscuro (3)	4 (4)	75 (1)	alto (13)	bueno
TOL 2 - 19	30 (1)	120 (1)	azul claro (1)	1 (1)	50 (1)	bajo (5)	débil
TOL 2 - 20	25 (1)	70 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	75 (1)	intermedio (8)	intermedio

Tabla 7.17: Resultados del **Método 1** para todas las muestras, entre paréntesis se encuentra la cuantificación. Los valores finales están pintados en verde y aquellos que, según la escala de Eidt, difieren (5%) o son dudosos (21%) están en amarillo. * Variables utilizadas por Eidt para determinar el valor de fósforo.

Muestra	Tiempo de aparición del color (seg)	Tiempo de aparición de las líneas (seg)*	Color	Longitud de las líneas (mm)*	Porcentaje de anillos alrededor de la muestra*	Valor de fósforo	Valor de fósforo según la escala de Eidt
TOL 2 - 21	15 (2)	80 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	75 (1)	intermedio (9)	intermedio
TOL 2 - 22	30 (1)	100 (2)	azul claro (1)	1 (1)	25 (1)	bajo (6)	débil
TOL 2 - 23	15 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	50 (1)	intermedio (9)	intermedio
TOL 2 - 24	15 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	50 (1)	intermedio (9)	intermedio
TOL 2 - 25	15 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	50 (1)	intermedio (9)	intermedio
TOL 2 - 26	15 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	50 (1)	intermedio (9)	intermedio
TOL 2 - 27	15 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	50 (1)	intermedio (9)	intermedio
TOL 2 - 28	20 (2)	60 (2)	azul oscuro (3)	5 (5)	75 (1)	alto (13)	bueno
TOL 2 - 29	30 (1)	90 (2)	azul claro (1)	1,5 (1,5)	25 (1)	bajo (6,5)	¿regular?
TOL 2 - 30	12 (2)	30 (3)	azul oscuro (3)	5 (5)	75 (1)	alto (14)	bueno
TOL 2 - 31	10 (3)	30 (3)	azul oscuro (3)	5 (5)	75 (1)	alto (15)	bueno
TOL 2 - 32	7 (3)	25 (4)	azul oscuro (3)	4 (4)	75 (1)	alto (15)	bueno
TOL 2 - 33	10 (3)	30 (3)	azul oscuro (3)	4 (4)	75 (1)	alto (14)	bueno
TOL 3 - 1	50 (1)	120 (1)	azul claro (1)	0,5 (0,5)	25 (1)	bajo (4,5)	débil
TOL - TUM 1	5 (4)	10 (4)	azul muy oscuro (4)	7 (7)	100 (2)	muy alto (21)	¿fuerte?
TOL - TUM 2	5 (4)	20 (4)	azul muy oscuro (4)	6 (6)	75 (1)	muy alto (19)	¿fuerte?
ANG - TAM 1	20 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	50 (1)	intermedio (9)	intermedio
ANG - TAM 2	10 (3)	30 (3)	azul oscuro (3)	5 (5)	75 (1)	alto (15)	bueno
ANG - TAM 3	15 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	1,5 (1,5)	75 (1)	intermedio (8,5)	¿regular?
ANG - TAM 4	8 (3)	30 (3)	azul oscuro (3)	3 (3)	75 (1)	alto (13)	bueno
ANG - TAM 5	20 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	1,5 (1,5)	75 (1)	intermedio (8,5)	¿regular?

Tabla 7.17: Continuación.

Muestra	Tiempo de aparición del color (seg)	Tiempo de aparición de las líneas (seg)*	Color	Longitud de las líneas (mm)*	Porcentaje de anillos alrededor de la muestra*	Valor de fósforo	Valor de fósforo según la escala de Eidt
ANG - TAM 6	20 (2)	60 (2)	azul oscuro (3)	1,5 (1,5)	75 (1)	intermedio (9,5)	¿regular?
ANG - TAM 7	20 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	100 (2)	intermedio (10)	intermedio
ANG - TAM 8	15 (2)	60 (2)	azul oscuro (3)	4 (4)	75 (1)	alto (12)	bueno
ANG - TAM 9	10 (3)	90 (2)	azul intermedio (2)	1,5 (1,5)	50 (1)	intermedio (9,5)	¿regular?
ANG - TAM 10	20 (2)	50 (3)	azul oscuro (3)	3 (3)	100 (2)	alto (13)	bueno
ANG - TAM 11	10 (3)	40 (3)	azul oscuro (3)	4 (4)	100 (2)	alto (15)	bueno
ANG - TAM 12	15 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	75 (1)	intermedio (9)	intermedio
ANG - TAM 13	15 (2)	65 (2)	azul oscuro (3)	4 (4)	75 (1)	alto (12)	bueno
ANG - TAM 14	5 (4)	15 (4)	azul muy oscuro (4)	7 (7)	100 (2)	muy alto (21)	¿fuerte?
ANG - TAM 15	5 (4)	20 (4)	azul muy oscuro (4)	6 (6)	100 (2)	muy alto (20)	¿fuerte?
ANG - TAM 16	10 (3)	30 (3)	azul oscuro (3)	4 (4)	75 (1)	alto (14)	bueno
ANG - TAM 17	20 (2)	90 (2)	azul claro (1)	1,5 (1,5)	75 (1)	intermedio (7,5)	¿regular?
ANG - TAM 18	20 (2)	60 (2)	azul oscuro (3)	2 (2)	75 (1)	intermedio (10)	intermedio
ANG - TAM - BAR 1	10 (3)	60 (2)	azul oscuro (3)	4 (4)	100 (2)	alto (14)	bueno
ANG - TAM - BAR 2	15 (2)	60 (2)	azul intermedio (2)	3 (3)	50 (1)	intermedio (10)	bueno
ANG - TAM - BAR 3	15 (2)	40 (3)	azul oscuro (3)	5 (5)	75 (1)	alto (14)	bueno
ANG - TAM - BAR 4	10 (3)	30 (3)	azul oscuro (3)	5 (5)	50 (1)	alto (15)	bueno
ANG - TAM - BAR 5	15 (2)	70 (2)	azul intermedio (2)	2 (2)	50 (1)	intermedio (9)	intermedio
ANG - TAM - BAR 6	15 (2)	60 (2)	azul oscuro (3)	4 (4)	75 (1)	alto (12)	bueno
Sin muestra	0 (0)	0 (0)	ninguno (0)	0 (0)	0 (0)	nulo (0)	nada
Fertilizante	8 (3)	40 (3)	azul oscuro (3)	5 (5)	50 (1)	alto (15)	bueno

Tabla 7.17: Continuación.

Correlación entre el Método 1 y el Método 2	0,3	relación débil
Correlación entre el Método 1 y el Método 3	0,4	relación débil
Correlación entre el Método 1 y el Método 4a	-0,5	relación moderada inversa
Correlación entre el Método 1 y el Método 4b	-0,2	relación débil inversa
Correlación entre el Método 2 y el Método 3 *	0,2	relación débil
Correlación entre el Método 2 y el Método 3 **	0,8	relación fuerte
Correlación entre el Método 2 y el Método 4a	0,1	relación débil
Correlación entre el Método 2 y el Método 4b	0,7	relación moderada
Correlación entre el Método 3 y el Método 4a	0,0	no hay relación
Correlación entre el Método 3 y el Método 4b	0,6	relación moderada
Correlación entre el Método 4a y el Método 4b	0,4	relación débil

Tabla 7.18: Coeficiente de correlación (r) entre los distintos métodos. * Coeficiente calculado con el total de las muestras. ** Coeficiente calculado con las muestras de la tabla 7.20 (en el Apéndice).

Correlación entre el pH y el Método 1	-0,5	relación moderada inversa
Correlación entre el pH y el Método 2	-0,3	relación débil inversa
Correlación entre el pH y el Método 3	-0,2	relación débil inversa
Correlación entre el pH y el Método 4a	-0,2	relación débil inversa
Correlación entre el pH y el Método 4b	-0,6	relación moderada inversa

Tabla 7.19: Coeficiente de correlación (r) entre el pH y el fósforo medido de acuerdo a cada método.

Muestra	Método 2 (ppm de P)	Método 3 (ppm de P)	Diferencia entre ambos métodos
TOL 2 - 14	165	123,8	41,2
TOL 2 - 15	165	143,0	22,0
TOL 2 - 17	135,3	77,9	57,4
TOL 2 - 18	85,8	63,4	22,4
TOL 2 - 19	95,7	85,2	10,5
TOL 2 - 20	33	39,6	-6,6
TOL 2 - 21	33	25,5	7,5
TOL 2 - 22	33	13,6	19,4
TOL 2 - 23	181,5	91,5	90,0
TOL 2 - 24	165	60,7	104,3
TOL 2 - 25	181,5	92,9	88,6
TOL 2 - 26	181,5	97,0	84,5
TOL 2 - 27	181,5	93,9	87,6
TOL 2 - 28	122,1	138,7	-16,6
TOL 2 - 29	29,7	29,5	0,2
TOL 2 - 30	181,5	142,4	39,1
TOL 3 - 1	19,8	19,8	0,0
ANG - TAM 2	181,5	163,2	18,3
ANG - TAM 3	99	67,3	31,7
ANG - TAM 4	66	27,8	38,2
ANG - TAM 5	181,5	81,8	99,7
ANG - TAM 6	89,1	76,9	12,2
ANG - TAM 7	165	64,0	101,0
ANG - TAM 8	181,5	145,5	36,0
ANG - TAM 9	132	50,7	81,3
ANG - TAM 10	72,6	33,3	39,3
ANG - TAM 11	198	106,4	91,6
ANG - TAM 12	181,5	93,3	88,2
ANG - TAM 13	125,4	74,5	50,9
ANG - TAM 16	165	112,9	52,1
ANG - TAM 17	105,6	103,8	1,8
ANG - TAM - BAR 2	181,5	143,9	37,6
ANG - TAM - BAR 3	198	106,4	91,6
ANG - TAM - BAR 4	181,5	147,6	33,9
Promedio	132,19	86,40	45,79

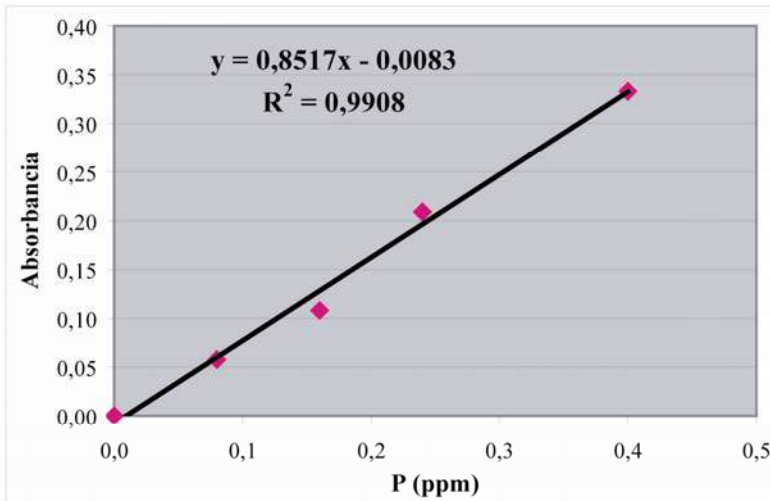
Tabla 7.20: Muestras consideradas para calcular la correlación (r).

$$\text{mg P / kg suelo} = \text{ppm P en solución} \times (\text{ml extractante} \div \text{g suelo}) \times (\text{ml completados} \div \text{ml tomados del extracto}) \times (\text{dilución} = \text{ml agua} \div \text{ml extracto})$$

Curva de Calibración		
Patrón de P 2 ppm	ppm P (eje x)	Absorbancia (eje y)
0 ml	0	0
1 ml	0,08	0,058
2 ml	0,16	0,108
3 ml	0,24	0,209
5 ml	0,4	0,333

Recta de regresión $y = m x + b$
absorbancia = m ppm P + b
ppm P = (absorbancia - b) / m

Tabla 7.21



$m = 0,8517$

$b = 0,0083 \quad (-)$

$\text{Absorbancia} = 0,8517 \times \text{ppm P} + (-0,0083)$

$\text{ppm P} = [\text{Absorbancia} - (-0,0083)] / 0,8517$

Figura 7.1

Agitador Mecánico - 5 minutos - Erlenmeyer - 2,5 g / 25 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
TOL 2 - 1	2,5	25	1	25	5	0,328	0,39	493,57
TOL 2 - 4	2,5	25	1	25	1	0,621	0,74	184,72
TOL 2 - 7	2,5	25	1	25	5	0,235	0,29	357,08
TOL 2 - 11	2,5	25	1	25	5	0,241	0,29	365,89

Tabla 7.22

Agitador Mecánico - 1 minuto - tubo - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
TOL 2 - 19	-	-	-	-	-	-	-	-
TOL 2 - 20	1	10	2	25	1	0,200	0,24	30,57
TOL 2 - 23	1	10	1	25	5	0,036	0,05	65,02
TOL 2 - 23	1	10	2	25	1	0,411	0,49	61,54
ANG - TAM 4	1	10	2	25	1	0,360	0,43	54,05
ANG - TAM 4	1	10	1	25	1	0,170	0,21	52,34

Tabla 7.23

Agitador Manual - 1 minuto - tubo - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
TOL 2 - 19	1	10	1	25	5	0,052	0,07	88,50
TOL 2 - 19	1	10	1	25	1	0,266	0,32	80,52
TOL 2 - 20	1	10	2	25	1	0,203	0,25	31,01
TOL 2 - 23	1	10	1	25	5	0,057	0,08	95,84
ANG - TAM 4	1	10	1	25	1	0,059	0,08	19,75
ANG - TAM 4	1	10	2	25	1	0,237	0,29	36,00

Tabla 7.24

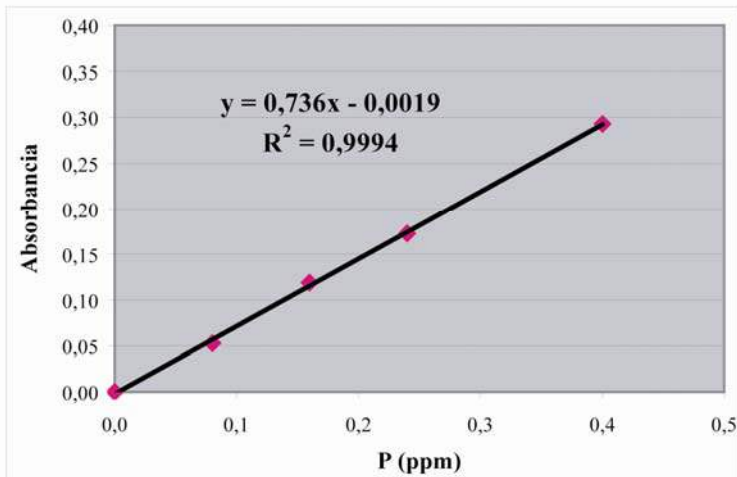
En todos los casos los valores tachados corresponden a mediciones descartadas por ser muy alta o muy baja la absorbancia registrada.

$$\text{mg P / kg suelo} = \text{ppm P en solución} \times (\text{ml extractante} \div \text{g suelo}) \times (\text{ml completados} \div \text{ml tomados del extracto}) \times (\text{dilución} = \text{ml agua} \div \text{ml extracto})$$

Curva de Calibración		
Patrón de P 2 ppm	ppm P (eje x)	Absorbancia (eje y)
0 ml	0	0
1 ml	0,08	0,053
2 ml	0,16	0,119
3 ml	0,24	0,173
5 ml	0,4	0,293

Recta de regresión $y = m x + b$
absorbancia = m ppm P + b
ppm P = (absorbancia - b) / m

Tabla 7.25



$$m = 0,736$$

$$b = 0,0019 \quad (-)$$

$$\text{Absorbancia} = 0,736 \times \text{ppm P} + (-0,0019)$$

$$\text{ppm P} = [\text{Absorbancia} - (-0,0019)] / 0,736$$

Figura 7.2

Agitador Mecánico - 1 minuto - Erlenmeyer - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
TOL 2 - 19	1	10	1	25	5	0,051	0,07	89,84
TOL 2 - 20	1	10	2	25	1	0,225	0,31	38,54
TOL 2 - 23	1	10	1	25	5	0,052	0,07	91,54
ANG - TAM 4	1	10	1	25	1	0,096	0,13	33,25

Tabla 7.26

Agitador Manual - 1 minuto - Erlenmeyer - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
TOL 2 - 19	1	10	1	25	5	0,042	0,06	74,56
TOL 2 - 20	1	10	2	25	1	0,253	0,35	43,29
TOL 2 - 23	1	10	1	25	5	0,046	0,07	81,35
ANG - TAM 4	1	10	1	25	1	0,117	0,16	40,39

Tabla 7.27

Agitador Mecánico - 5 minutos - tubo - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
TOL 2 - 19	1	10	1	25	5	0,048	0,07	84,75
TOL 2 - 20	1	10	2	25	1	0,178	0,24	30,55
TOL 2 - 23	1	10	1	25	5	0,040	0,06	71,16
ANG - TAM 4	1	10	1	25	1	0,192	0,26	65,86

Tabla 7.28

Agitador Mecánico - 5 minutos - Erlenmeyer - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
TOL 2 - 19	1	10	1	25	5	0,050	0,07	88,15
TOL 2 - 20	1	10	2	25	1	0,254	0,35	43,46
TOL 2 - 23	1	10	1	25	5	0,055	0,08	96,64
ANG - TAM 4	1	10	1	25	1	0,075	0,10	26,12

Tabla 7.29

Agitador Mecánico - 1 minuto - tubo - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
TOL 2 - 19	1	10	1	25	5	0,041	0,06	72,86

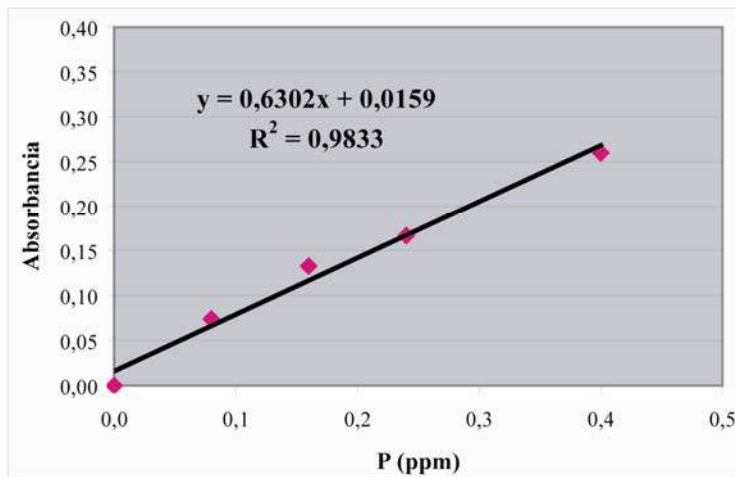
Tabla 7.30

$$\text{mg P / kg suelo} = \text{ppm P en solución} \times (\text{ml extractante} \div \text{g suelo}) \times (\text{ml completados} \div \text{ml tomados del extracto}) \times (\text{dilución} = \text{ml agua} \div \text{ml extracto})$$

Curva de Calibración		
Patrón de P 2 ppm	ppm P (eje x)	Absorbancia (eje y)
0 ml	0	0
1 ml	0,08	0,074
2 ml	0,16	0,133
3 ml	0,24	0,167
5 ml	0,4	0,260

<i>Recta de regresión</i> $y = m x + b$
absorbancia = m ppm P + b
ppm P = (absorbancia - b) / m

Tabla 7.31



$$m = 0,6302$$

$$b = 0,0159 \quad (+)$$

$$\text{Absorbancia} = 0,6302 \times \text{ppm P} + (+0,0159)$$

$$\text{ppm P} = [\text{Absorbancia} - (+0,0159)] / 0,6302$$

Figura 7.3

Agitador Mecánico - 5 minutos - Erlenmeyer - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
TOL 2 - 1	1	10	1	25	5	0,228	0,34	420,70
TOL 2 - 2	1	10	1	25	5	0,235	0,35	434,58
TOL 2 - 3	1	10	1	25	5	0,215	0,32	394,91
TOL 2 - 4	1	10	1	25	1	0,538	0,83	207,12
TOL 2 - 4	1	10	1	25	25	0,005	0,02	-108,10
TOL 2 - 4	1	10	0,5	25	1	0,340	0,51	257,14
TOL 2 - 5	1	10	1	25	5	0,279	0,42	521,86
TOL 2 - 5	1	10	1	25	25	0,075	0,09	586,12
TOL 2 - 6	1	10	1	25	5	0,272	0,41	507,97
TOL 2 - 6	1	10	1	25	25	0,074	0,09	576,21
TOL 2 - 7	1	10	1	25	5	0,244	0,36	452,44
TOL 2 - 8	1	10	1	25	5	0,525	0,81	1009,80
TOL 2 - 9	1	10	1	25	25	0,113	0,15	962,99
TOL 2 - 9	1	10	1	25	5	0,269	0,40	502,02

Tabla 7.32

Agitador Mecánico - 5 minutos - Erlenmeyer - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
TOL 2 - 10	1	10	1	25	5	0,130	0,18	226,32
TOL 2 - 11	1	10	1	25	5	0,210	0,31	385,00
TOL 2 - 12	1	10	1	25	5	1,219	1,91	2386,35
TOL 2 - 12	1	10	1	25	25	0,323	0,49	3045,66
TOL 2 - 13	1	10	1	25	5	0,538	0,83	1035,58
TOL 2 - 13	1	10	1	25	25	0,121	0,17	1042,33
TOL 2 - 14	1	10	1	25	5	0,041	0,04	49,79
TOL 2 - 14	1	10	0,5	25	1	0,172	0,25	123,85
TOL 2 - 15	1	10	1	25	5	0,088	0,11	143,01

Tabla 7.32 (continuación)

En todos los casos los valores tachados corresponden a mediciones descartadas por ser muy alta o muy baja la absorbancia registrada.

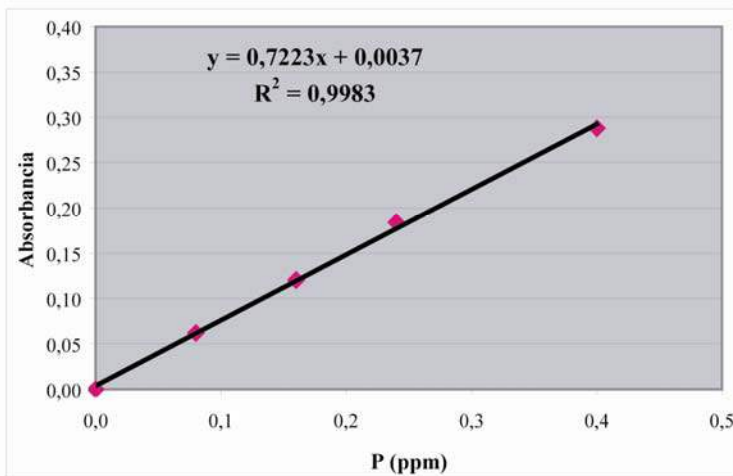
En azul están las mediciones que tienen repeticiones en otro día y, por lo tanto, cuantificadas con otra curva de calibración.

$$\text{mg P / kg suelo} = \text{ppm P en solución} \times (\text{ml extractante} \div \text{g suelo}) \times (\text{ml completados} \div \text{ml tomados del extracto}) \times (\text{dilución} = \text{ml agua} \div \text{ml extracto})$$

Curva de Calibración		
Patrón de P 2 ppm	ppm P (eje x)	Absorbancia (eje y)
0 ml	0	0
1 ml	0,08	0,062
2 ml	0,16	0,120
3 ml	0,24	0,184
5 ml	0,4	0,288

<i>Recta de regresión</i> $y = m x + b$
absorbancia = m ppm P + b
ppm P = (absorbancia - b) / m

Tabla 7.33



$$m = 0,7223$$

$$b = 0,0037 \quad (+)$$

$$\text{Absorbancia} = 0,7223 \times \text{ppm P} + (+0,0037)$$

$$\text{ppm P} = (\text{Absorbancia} - (+0,0037)) / 0,7223$$

Figura 7.4

Agitador Mecánico - 5 minutos - Erlenmeyer - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
TOL 2 - 16	1	10	1	25	5	0,212	0,29	360,48
TOL 2 - 17	1	10	1	25	5	0,037	0,05	57,63
TOL 2 - 17	1	10	1	25	1	0,253	0,35	86,29
TOL 2 - 18	1	10	1	25	5	0,025	0,03	36,86
TOL 2 - 18	1	10	1	25	1	0,169	0,23	57,21
TOL 2 - 19	1	10	1	25	5	0,033	0,04	50,71
TOL 2 - 19	1	10	1	25	1	0,250	0,34	85,25
TOL 2 - 20	1	10	1	25	1	0,107	0,14	35,75
TOL 2 - 21	1	10	1	25	1	0,088	0,12	29,18
TOL 2 - 21	1	10	2	25	1	0,147	0,20	24,80
TOL 2 - 22	1	10	1	25	1	0,034	0,04	10,49
TOL 2 - 22	1	10	2	25	1	0,082	0,11	13,55
TOL 2 - 23	1	10	1	25	5	0,043	0,05	68,01
TOL 2 - 23	1	10	1	25	1	0,253	0,35	86,29

Tabla 7.34

Agitador Mecánico - 5 minutos - Erlenmeyer - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
TOL 2 - 24	1	10	1	25	5	0,024	0,03	35,13
TOL 2 - 24	1	10	1	25	1	0,179	0,24	60,67
TOL 2 - 25	1	10	1	25	5	0,043	0,05	68,01
TOL 2 - 25	1	10	1	25	1	0,272	0,37	92,86
TOL 2 - 26	1	10	1	25	5	0,053	0,07	85,32
TOL 2 - 26	1	10	1	25	1	0,284	0,39	97,02
TOL 2 - 27	1	10	1	25	5	0,036	0,04	55,90
TOL 2 - 27	1	10	1	25	1	0,275	0,38	93,90
TOL 2 - 28	1	10	1	25	5	0,061	0,08	99,16
TOL 2 - 29	1	10	1	25	5	0,005	-0,01	-15,06
TOL 2 - 29	1	10	1	25	1	0,089	0,12	29,52
TOL 2 - 30	1	10	1	25	5	0,086	0,11	142,43
TOL 2 - 31	1	10	1	25	5	0,178	0,24	301,64
TOL 2 - 32	1	10	1	25	1	0,855	1,18	294,65
TOL 2 - 32	1	10	1	25	5	0,192	0,26	325,87
TOL 2 - 33	1	10	1	25	5	0,138	0,19	232,42
TOL 3 - 1	1	10	1	25	1	0,059	0,08	19,14
TOL 3 - 1	1	10	2	25	1	0,118	0,16	19,78
TOL - TUM 1	1	10	1	25	1	1,173	1,62	404,71
TOL - TUM 1	1	10	0,5	25	1	0,839	1,16	578,22
TOL - TUM 2	1	10	1	25	5	0,683	0,94	1175,58
TOL - TUM 2	1	10	1	25	25	0,138	0,19	1162,09
ANG - TAM 1	1	10	1	25	5	0,140	0,19	235,88
ANG - TAM 2	1	10	1	25	5	0,098	0,13	163,19
ANG - TAM 3	1	10	1	25	1	0,198	0,27	67,25
ANG - TAM 4	1	10	1	25	1	0,054	0,07	17,41
ANG - TAM 5	1	10	1	25	5	0,033	0,04	50,71
ANG - TAM 6	1	10	1	25	1	0,226	0,31	76,94
ANG - TAM 7	1	10	1	25	5	0,024	0,03	35,13
ANG - TAM 8	1	10	1	25	5	0,061	0,08	99,16
ANG - TAM 9	1	10	1	25	1	0,970	1,34	334,45

Tabla 7.34 (continuación)

En todos los casos los valores tachados corresponden a mediciones descartadas por ser muy alta o muy baja la absorbancia registrada.

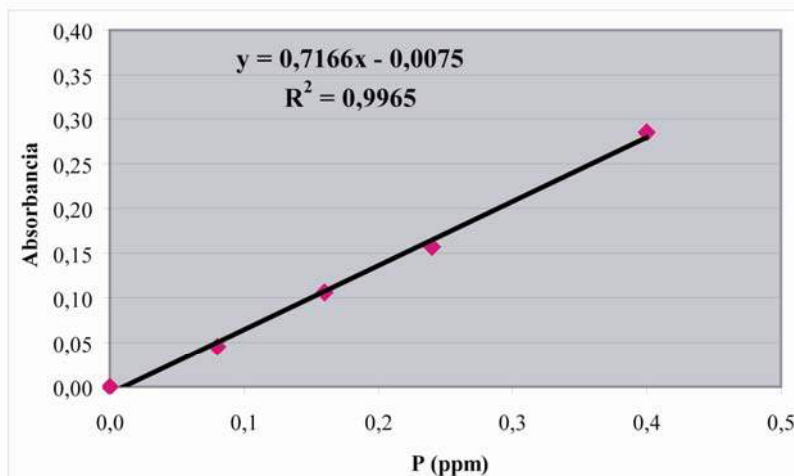
En azul están las mediciones que tienen repeticiones en otro día y, por lo tanto, cuantificadas con otra curva de calibración.

$$\text{mg P / kg suelo} = \text{ppm P en solución} \times (\text{ml extractante} \div \text{g suelo}) \times (\text{ml completados} \div \text{ml tomados del extracto}) \times (\text{dilución} = \text{ml agua} \div \text{ml extracto})$$

Curva de Calibración		
Patrón de P 2 ppm	ppm P (eje x)	Absorbancia (eje y)
0 ml	0	0
1 ml	0,08	0,045
2 ml	0,16	0,106
3 ml	0,24	0,157
5 ml	0,4	0,285

Recta de regresión $y = m x + b$
absorbancia = m ppm P + b
ppm P = (absorbancia - b) / m

Tabla 7.35



$$m = 0,7166$$

$$b = 0,0075 \quad (-)$$

$$\text{Absorbancia} = 0,7166 \times \text{ppm P} + (-0,0075)$$

$$\text{ppm P} = (\text{Absorbancia} - (-0,0075)) / 0,7166$$

Figura 7.5

Agitador - 5 minutos - Erlenmeyer - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
ANG - TAM 10	1	10	1	25	1	0,078	0,12	29,83
ANG - TAM 11	1	10	1	25	5	0,037	0,06	77,62
ANG - TAM 11	1	10	1	25	1	0,294	0,42	105,18
ANG - TAM 11	1	10	0,5	25	1	0,145	0,21	106,41
ANG - TAM 12	1	10	1	25	5	0,046	0,07	93,32
ANG - TAM 12	1	10	1	25	1	0,329	0,47	117,39
ANG - TAM 13	1	10	1	25	1	0,180	0,26	65,41
ANG - TAM 13	1	10	1	25	1	0,232	0,33	83,55
ANG - TAM 14	1	10	1	25	5	0,160	0,23	292,18
ANG - TAM 15	1	10	1	25	1	0,832	1,17	292,88
ANG - TAM 15	1	10	1	25	5	0,199	0,29	360,21
ANG - TAM 16	1	10	1	25	1	0,542	0,77	191,70
ANG - TAM 16	1	10	2	25	5	0,122	0,18	112,95
ANG - TAM 17	1	10	1	25	1	0,369	0,53	131,35

Tabla 7.36

Agitador - 5 minutos - Erlenmeyer - 1 g / 10 ml								
Muestra	g de suelo	ml de extractante	ml de extracto	ml completados	Dilución	Absorbancia	ppm P en la Solución	ppm P en el Suelo
ANG - TAM 17	1	10	1	25	5	0,052	0,08	103,79
ANG - TAM 18	1	10	1	25	5	0,130	0,19	239,85
ANG - TAM-BAR 1	1	10	1	25	5	0,127	0,19	234,61
ANG - TAM-BAR 2	1	10	1	25	5	0,075	0,12	143,91
ANG - TAM-BAR 3	1	10	1	25	5	0,030	0,05	65,41
ANG - TAM-BAR 3	1	10	1	25	1	0,299	0,43	106,93
ANG - TAM-BAR 3	1	10	0,5	25	1	0,145	0,21	106,41
ANG - TAM-BAR 4	1	10	1	25	5	0,005	0,00	4,36
ANG - TAM-BAR 4	1	10	1	25	1	0,411	0,58	146,00
ANG - TAM-BAR 4	1	10	0,5	25	1	0,204	0,30	147,57
ANG - TAM-BAR 5	1	10	1	25	1	0,362	0,52	128,91
ANG - TAM-BAR 5	1	10	1	25	1	0,420	0,60	149,14
ANG - TAM-BAR 5	1	10	0,5	25	1	0,210	0,30	151,76
ANG - TAM-BAR 6	1	10	1	25	5	0,285	0,41	510,22
TOL 2 - 1	1	10	1	25	5	0,165	0,24	300,90
TOL 2 - 2	1	10	1	25	5	0,228	0,33	410,79
TOL 2 - 3	1	10	1	25	5	0,221	0,32	398,58
TOL 2 - 4	1	10	1	25	5	0,099	0,15	185,77
TOL 2 - 9	1	10	1	25	5	0,303	0,43	541,62
TOL 2 - 9	1	10	1	25	25	0,054	0,09	536,39
TOL 2 - 11	1	10	1	25	5	0,190	0,28	344,51
TOL 2 - 12	1	10	1	25	25	0,267	0,38	2394,12
TOL 2 - 13	1	10	1	25	25	0,118	0,18	1094,58
TOL 2 - 17	1	10	0,5	25	1	0,092	0,14	69,43
TOL 2 - 18	1	10	1	25	1	0,192	0,28	69,60
TOL 2 - 21	1	10	2	25	1	0,122	0,18	22,59
TOL 2 - 28	1	10	1	25	5	0,072	0,11	138,68
TOL 2 - 32	1	10	1	25	5	0,219	0,32	395,09
TOL - TUM 1	1	10	1	25	5	0,387	0,55	688,15
TOL - TUM 1	1	10	1	25	25	0,058	0,09	571,27
TOL - TUM 2	1	10	1	25	25	0,110	0,16	1024,80
ANG - TAM 4	1	10	2	25	1	0,162	0,24	29,57
ANG - TAM 5	1	10	1	25	1	0,227	0,33	81,81
ANG - TAM 7	1	10	1	25	1	0,176	0,26	64,02
ANG - TAM 8	1	10	1	25	1	0,412	0,59	146,35
ANG - TAM 8	1	10	0,5	25	1	0,201	0,29	145,48
ANG - TAM 9	1	10	2	25	1	0,283	0,41	50,67
ANG - TAM 10	1	10	2	25	1	0,203	0,29	36,72

Tabla 7.36 (continuación)

En todos los casos los valores tachados corresponden a mediciones descartadas por ser muy alta o muy baja la absorbancia registrada.

MUESTRA	MEDICIÓN 1	MEDICIÓN 2	MEDICIÓN 3	MEDICIÓN 4	MEDICIÓN 5	VALOR FINAL	DESVIACIÓN ESTÁNDAR
TOL 2 - 1	493,57	420,70	300,90	-	-	405,06	97,28
TOL 2 - 2	434,58	410,79	-	-	-	422,69	16,82
TOL 2 - 3	394,91	398,58	-	-	-	396,75	2,59
TOL 2 - 4	184,72	207,12	-108,10	257,14	185,77	185,77	---
TOL 2 - 5	521,86	586,12	-	-	-	586,12	---
TOL 2 - 6	507,97	576,21	-	-	-	576,21	---
TOL 2 - 7	357,08	452,44	-	-	-	404,76	67,43
TOL 2 - 8	1009,80	962,99	-	-	-	962,99	---
TOL 2 - 9	502,02	541,62	536,39	-	-	536,39	---
TOL 2 - 10	226,32	-	-	-	-	226,32	---
TOL 2 - 11	365,89	385,00	344,51	-	-	365,13	20,25
TOL 2 - 12	2386,35	3045,66	2394,12	-	-	2394,12	---
TOL 2 - 13	1035,58	1042,33	1094,58	-	-	1068,45	36,95
TOL 2 - 14	49,79	123,85	-	-	-	123,85	---
TOL 2 - 15	143,01	-	-	-	-	143,01	---
TOL 2 - 16	360,48	-	-	-	-	360,48	---
TOL 2 - 17	57,63	86,29	69,43	-	-	77,86	11,92
TOL 2 - 18	36,86	57,21	69,60	-	-	63,41	8,76
TOL 2 - 19	88,15	50,71	85,25	-	-	85,25	---
TOL 2 - 20	43,46	35,75	-	-	-	39,61	5,45
TOL 2 - 21	29,18	24,80	22,59	-	-	25,52	3,35

Tabla 7.37: Resultados obtenidos para cada muestra con el el **Método 3**. Los valores tachados corresponden a las mediciones no válidas.

MUESTRA	MEDICIÓN 1	MEDICIÓN 2	MEDICIÓN 3	MEDICIÓN 4	MEDICIÓN 5	VALOR FINAL	DESVIACIÓN ESTÁNDAR
TOL 2 - 22	10,49	13,55	-	-	-	13,55	---
TOL 2 - 23	96,64	68,01	86,29	-	-	91,46	---
TOL 2 - 24	35,13	60,67	-	-	-	60,67	---
TOL 2 - 25	68,01	92,86	-	-	-	92,86	---
TOL 2 - 26	85,32	97,02	-	-	-	97,02	---
TOL 2 - 27	55,90	93,90	-	-	-	93,90	---
TOL 2 - 28	99,16	138,68	-	-	-	138,68	---
TOL 2 - 29	15,06	29,52	-	-	-	29,52	---
TOL 2 - 30	142,43	-	-	-	-	142,43	---
TOL 2 - 31	301,64	-	-	-	-	301,64	---
TOL 2 - 32	294,65	325,87	395,09	-	-	360,48	48,95
TOL 2 - 33	232,42	-	-	-	-	232,42	---
TOL 3 - 1	19,14	19,78	-	-	-	19,78	---
TOL - TUM 1	404,71	578,22	688,15	571,27	-	571,27	---
TOL - TUM 2	1175,58	1162,09	1024,80	-	-	1093,45	97,07
ANG - TAM 1	235,88	-	-	-	-	235,88	---
ANG - TAM 2	163,19	-	-	-	-	163,19	---
ANG - TAM 3	67,25	-	-	-	-	67,25	---
ANG - TAM 4	26,12	17,41	29,57	-	-	27,84	---
ANG - TAM 5	50,71	81,81	-	-	-	81,81	---
ANG - TAM 6	76,94	-	-	-	-	76,94	---

Tabla 7.37: Continuación.

MUESTRA	MEDICIÓN 1	MEDICIÓN 2	MEDICIÓN 3	MEDICIÓN 4	MEDICIÓN 5	VALOR FINAL	DESVIACIÓN ESTÁNDAR
ANG - TAM 7	35,13	64,02	-	-	-	64,02	---
ANG - TAM 8	99,16	146,35	145,48	-	-	145,48	---
ANG - TAM 9	334,45	50,67	-	-	-	50,67	---
ANG - TAM 10	29,83	36,72	-	-	-	33,27	4,87
ANG - TAM 11	77,62	105,18	106,41	-	-	106,41	---
ANG - TAM 12	93,32	117,39	-	-	-	93,32	---
ANG - TAM 13	65,41	83,55	-	-	-	74,48	12,83
ANG - TAM 14	292,18	-	-	-	-	292,18	---
ANG - TAM 15	292,88	360,21	-	-	-	360,21	---
ANG - TAM 16	191,70	112,95	-	-	-	112,95	---
ANG - TAM 17	131,35	103,79	-	-	-	103,79	---
ANG - TAM 18	239,85	-	-	-	-	239,85	---
ANG - TAM - BAR 1	234,61	-	-	-	-	234,61	---
ANG - TAM - BAR 2	143,91	-	-	-	-	143,91	---
ANG - TAM - BAR 3	65,41	106,93	106,41	-	-	106,41	---
ANG - TAM - BAR 4	4,36	146,00	147,57	-	-	147,57	---
ANG - TAM - BAR 5	128,91	149,14	151,76	-	-	151,76	---
ANG - TAM - BAR 6	510,22	-	-	-	-	510,22	---
Promedio						273,55	31,04

Tabla 7.37: Continuación.

