

# UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAT DE GEOGRAFIA I HISTÒRIA

-Departament de Prehistòria i Arqueologia-



## WESTERN MEDITERRANEAN ARCHAEOLOGY: CHEMICAL ELEMENT LEVELS IN ARCHAEOLOGICAL MATERIALS AS A METHODOLOGICAL TOOL

TESIS DOCTORAL

AUTOR: GIANNI GALLELO

DIRECTORES: JOAN BERNABEU, AGUSTÍN PASTOR, AGUSTÍN DIEZ. UNIVERSITAT DE VALÈNCIA.

VALÈNCIA 2014

VNIVERSITAT  
E VALÈNCIA

FACULTAT DE GEOGRAFIA i HISTÒRIA



WESTERN MEDITERRANEAN ARCHAEOLOGY:  
CHEMICAL ELEMENT LEVELS IN ARCHAEOLOGICAL  
MATERIALS AS A METHODOLOGICAL TOOL

TESIS DOCTORAL

---

**Autor:** GIANNI GALLELLO

**Directores:**

Joan Bernabeu, Agustín Diez. *Departament de Prehistòria i Arqueologia*

Agustín Pastor. *Departament de Química Analítica*

València 2014

---

*“Omnia mutantur, nihil interit”*

*(Publius Ovidius Naso, Metamorphoseon, Libri XV, 165)*

*A mio figlio, mia moglie, la mia famiglia  
e in special modo a mio Zio Gregorio*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo de las instituciones que han colaborado a la realización de este proyecto.

Antes todo el grupo SOLINQUIANA del departamento de Química Analítica de la Universidad de Valencia por haber puesto a mi disposición el laboratorio y los equipos y haber sufragado todos los costes de los análisis para el desarrollo de este proyecto.

El Departamento de Arqueología y Prehistoria por haberme facilitado el acceso a las muestras arqueológicas y los trámites burocráticos que conlleva este proceso, acelerando así el desarrollo del trabajo.

El servicio de investigación arqueológico municipal (SIAM) del Ayuntamiento de Valencia y al servicio de investigación de prehistoria (SIP) del museo de prehistoria de la Diputación de Valencia por haberme concedido el acceso a la toma de muestras. Especialmente Albert Ribera, Pepa Pascual y Josep Vicent Lerma del Servicio de Investigación Municipal de Arqueología (Ayuntamiento de Valencia) y Elena Bonet y Jaime Vives del Museo de Prehistoria de la Diputación de Valencia.

El Departamento de Biología de la Università degli Studi di Pisa por facilitarme el desarrollo del trabajo poniéndome a disposición el laboratorio y los equipos durante mi periodo de estancia en esta institución.

La finalización de una tesis doctoral no se podría lograr sin el apoyo de mucha gente que en una manera u otra han contribuido al desarrollo de esto proyecto.

Ante todo la realización de este trabajo hubiera sido imposible sin la ayuda de mis directores.

Estoy profundamente agradecido a Agustín Pastor del Departamento de Química Analítica, del grupo SOLINQUIANA, que ha profundamente creído en mis capacidades para realizar el complejo trabajo analítico, haber apoyado con firmeza el proyecto y haberme formado en las diferentes etapas del método analítico empleado siguiéndome

constantemente.

Estoy muy agradecido a mis directores del departamento de Prehistoria y Arqueología Joan Bernabeu y Agustín Díez. A Joan por apoyarme en el proyecto y haberme empujado en la exploración de nuevas aplicaciones en materiales de los cuales inicialmente no estaba contemplado su estudio y ayudarme en contextualizar los datos analíticos en óptica arqueológica. A Agustín por su paciencia, por su contribución y sugerencias que han seguramente ayudado en mejorar el trabajo.

A todos los profesores del grupo SOLINQUIANA, Miguel De La Guardia, Marisa Cervera, Salvador Garrigues, Ángel Morales, Sergio Armenta por su disponibilidad y confianza y por todos estos años trabajando codo a codo.

A los profesores del departamento de Prehistoria y Arqueología; Xelo Mata, Teresa Orozco, Elena Grau, José Luis Jimenez, Valentín Villaverde, Emili Aura, para ofrecerse en ayudarme por cualquier cuestión.

Al los profesores del Departamento de Química Inorgánica, Pascual Lahuerta y Mercedes Sanau por haberme apoyado en el desarrollo de este proyecto.

Al profesor Francesco Mallegni y a Fulvio Bartoli del Departamento de Biología de la Università Statale di Pisa. Al profesor Mallegni que siempre me ha demostrado su aprecio y disponibilidad. A Fulvio por su amistad y entusiasmo en apoyarme.

A todos los compañeros con los cuales he colaborado en estos años, en especial modo a Julia, a Silvia, Alessia, Nancy, Domingo por su colaboración.

A todo los compañeros que han trabajado conmigo durante estos años especialmente Alba, Manuela, Arancha, Isabel, Daniel, Dani, David, Luis, Luis, José, Amparo, Bela, Ana, Mariela, Merce, Eva, Maria José, Assu y muchos otros. De todos ellos en algún momento he necesitado una ayuda.

# ÍNDICE

---

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>I. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>11</b>
I.1 La Espectrometría Atómica	13
I.1.1 Espectro Atómico y Iónico	14
I.2 Las Técnicas Analíticas	15
I.2.1 Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente	15
I.2.2 Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente	18
I.2.3 Analizador de Mercurio	21
I.2.4 La Espectrometría de Fluorescencia Atómica Acoplada a Generación de Hidruros	23
I.3 Metodología de Muestreo	24
I.3.1 Huesos	25
I.3.1.1 Parte Superficial del Hueso	25
I.3.2 Sedimento	26
I.3.3 Tejido Momificado, Madera y Tejido Textil	26
I.4 Preparación de Muestras y Patrones	27
I.4.1 ICP-OES	27
I.4.2 ICP-MS	29
I.4.2.1 Sedimentos Digeridos con HF (ICP-MS e ICP-OES)	31
I.4.3 Analizador de Mercurio DMA-80	32
I.4.4 HG-AFS	33
I.4.5 Instrumentación y reactivos	35
I.4.6. Calculo calibración, LOD y LOQ	36
I.5 Estadística	36
I.5.1 Análisis Estadístico Multivariante	36
I.5.2 Pruebas de Significación	39
<b>II.CALIDAD DE LA METODOLOGÍA ANALÍTICA</b>	<b>41</b>
II.1 Parámetros de medidas y elementos	43
II.1.1 ICP-OES	43
II.1.2 ICP-MS	45
II.1.3 Analizador de Mercurio DMA-80	47
II.1.4 HG-AFS	47
II.2 Muestras certificadas y muestra control	48
II.3 Exactitud y precisión método empleado	48

II.3.1	Comparación de medias y varianza conjunta en los análisis de ICP-OES e ICP-MS	48
II.3.2	Comparación de medias y varianza conjunta en muestra de suelo digerida con ácido fluorhídrico (ICP-OES e ICP-MS)	52
II.3.3	Comparación de medias y varianza conjunta obtenidas por relación El/Ca y El/Ce en muestra de suelo (ICP-OES e ICP-MS )	55
II.3.4	Comparación de medias y varianza conjunta en analizador de mercurio DMA-80	57
II.3.5	Comparación de medias en el HG-AFS	57
II.4	Test de reproducibilidad	57
II.4.1	Bone Ash NIST 1400 (ICP-OES)	58
II.4.2	Bone Ash NIST 1400 (ICP-MS)	63
II.4.3	MF (ICP-OES e ICP-MS)	80
II.4.4	Suelo GBW07408	80
<b>III.</b>	<b>BONES AND DIAGENESIS</b>	<b>83</b>
III.1	The Bone	85
III.2	Chemistry of archaeological bones: prior studies	86
III.2.1	Burned bones	89
III.2.2	The role of REEs	91
III.3	Methodological proposals	93
<b>IV.</b>	<b>LOS RESTOS ÓSEOS</b>	<b>95</b>
IV.1	Introducción	97
IV.2	La Necrópolis del Corral de Saus	98
IV.2.1	Determinación de la composición elemental de las muestras del Corral de Saus	102
IV.2.2	Impacto diagenético en los restos quemados del Corral de Saus	108
IV.2.3	Clasificación de los huesos quemados del Corral de Saus	113
IV.3	La Necrópolis de c/ Virgen de la Misericordia	116
IV.3.1	Determinación de la composición elemental de las muestras de c/Virgen de la Misericordia	121
IV.3.2	Relación geoquímica en la excavación de la c/Virgen de la Misericordia	125
IV.3.3	Impacto diagenético en los huesos de la Necrópolis de c/Virgen de la Misericordia	128
IV.3.4	Clasificación de los huesos en la Necrópolis de la c/Virgen de la Misericordia	131
IV.4	La Necrópolis de c/en Gil	135



IV.4.1 Determinación de la composición elemental de la Necrópolis c/en Gil	137
IV.4.2 Relación geoquímica en la excavación de c/en Gil	138
IV.4.3 Fémures y costillas en la Necrópolis de la c/en Gil	141
IV.5 Perfiles de Paleodieta	142
IV.5.1 Elementos marcadores de dieta	142
IV.5.2 Perfil de Paleodieta poblacional	145
IV.5.2.1 Corral de Saus	145
IV.5.2.2 c/Virgen de la Misericordia	148
IV.5.2.3 Reconstrucción de la dieta	150
IV.5.3 Perfil de Paleodieta individual	151
IV.5.3.1 Individuos del Corral de Saus	152
IV.5.3.2 Individuos de la c/Virgen de la Misericordia	156
IV.6 Conclusiones	161
<b>V. CASOS DE ARQUEOLOGÍA FORENSE</b>	<b>167</b>
V.1 Introducción	169
V.2 Muestras y análisis químico	173
V.2.1 Las muestras	173
V.2.2 Análisis químicos	177
V.3 Resultados y Discusión	178
V.3.1 As y Hg en Giovanni Pico Della Mirandola, Girolamo Benivieni y Angelo Poliziano	178
V.3.2 As, Hg y Pb en las muestras de Montelupo Fiorentino	181
V.4 Conclusiones	182
<b>VI. SUMMARY, FUTURE DEVELOPMENTS AND GENERAL CONCLUSIONS</b>	<b>185</b>
VI.1 Summary	187
VI.2 Future Developments	201
VI.2.1 Stratigraphic soils	202
VI.2.2 Dolerite lithic objects	204
VI.2.3 Bones: organic matter	206
VI.2.4 VIS-SWIR and Laser Ablation ICP-MS	207
VI.3 General Conclusions	208
<b>REFERENCES</b>	<b>211</b>
<b>ANEXOS</b>	

# **INTRODUCCIÓN**



En las últimas cinco décadas se ha producido un gran desarrollo de las metodologías arqueométricas que han abierto nuevas líneas de investigación y al mismo tiempo han servido de apoyo a las aplicaciones metodológicas tradicionales de la arqueología, permitiendo el acceso a un registro de datos que sin el soporte de las nuevas técnicas analíticas sería inalcanzable. La caracterización de objetos antiguos a través del análisis químico, como el análisis gravimétrico, se empleó desde finales del siglo XVIII. Investigadores como M.H. Klaproth, H.Davy, J.J. Berzelius, M. Faraday, M.Berthelot F.A. von Kekulé fueron entre los primeros que se dedicaron a los análisis de restos antiguos, como monedas y otros objetos de metal, pigmentos, vidrios, cerámica, y objetos de madera (Pollard y Heron, 1996:1). A principios del siglo XX la introducción de la espectrometría de emisión óptica (OES) y sucesivamente la llegada de nuevas metodologías analíticas se ha empleado para el estudio del pasado. En 1949 se desarrolló, por Willard Libby, el método de datación por radiocarbono. A mediados del siglo XX se empezó a emplear la metodología del análisis de activación por neutrones (NAA) para la determinación de los elementos traza en cerámica. Un importante desarrollo de la arqueometría o de las ciencias aplicadas a la arqueología empieza desde los años sesenta cuando nuevos materiales arqueológicos como las rocas y sucesivamente material bioarqueológico como cera, resina, restos de alimentos, restos humanos y más recientemente el ADN, han sido objeto de estudio (Pollard y Heron, 1996:1). En este mismo periodo empiezan los estudios de las partes orgánica e inorgánica de huesos para la identificación de dietas y patologías en el mundo antiguo a través del análisis de los elementos traza y los isótopos estables. No obstante, pasada la década de los años sesenta, se empieza a poner en discusión la robustez de las primeras investigaciones que no tenían en cuenta las transformaciones postdeposicionales que sufren los huesos (diagénesis). En las últimas tres décadas en general los análisis arqueométricos han sido puestos bajo lupa en el momento de interpretar los datos científicos por la facilidad de caer en observaciones incoherentes y, hasta cierto punto, al mismo tiempo subjetivas. Esta posición crítica está llevando al desarrollo de líneas metodológicas más robustas y atentas, basadas en la interdisciplinariedad, que buscan soluciones a problemas arqueológicos específicos y tienen en cuenta las limitaciones del contexto arqueológico y del material estudiado. De acuerdo con otros autores (Montero Ruiz et al., 2007), la formación

de arqueómetras que tengan una base arqueológica y al mismo tiempo científica, con fundamentos de química analítica o de otras disciplinas dependiendo de la especialidad arqueométrica tratada, lleva a un mayor entendimiento entre los arqueólogos y los arqueómetras y consecuentemente amplía y refuerza las potencialidades de las diferentes líneas de investigación.

Una línea de desarrollo de las investigaciones arqueométricas, objeto de nuestro estudio, que presenta un amplia gama de potenciales aplicaciones metodológicas, al día de hoy conocidas solo en parte, es el análisis de los elementos químicos metálicos y no metálicos, ya sean los elementos mayoritarios, los elementos trazas y, más recientemente, los conocidos como “tierras raras” (por su nombre en inglés, Rare Earth Elements - REEs), que se han revelado útiles en nuestro estudio para la solución de algunos problemas arqueológicos. La posibilidad de poder actuar de forma sistemática, ha ayudado, por un lado, a conocer y desarrollar el potencial de estos elementos y, por otro, ha servido de soporte para ofrecer la solución de problemas metodológicos en un conjunto de materiales arqueológicos muy heterogéneos, que contemplan en primer lugar el análisis de restos óseos procedentes tanto de cremaciones, como de inhumaciones, y con menor alcance los análisis de sedimentos arqueológicos y también tejidos humanos momificados y material asociado al contexto de sepultura como la madera de los ataúdes y los tejidos de las vestimentas.

El objetivo general de este proyecto es investigar las potencialidades de los elementos metálicos y no metálicos a través del análisis de diferentes materiales arqueológicos, para concretar una serie de propuestas metodológicas experimentales aplicadas de manera específica teniendo en cuenta el material y el contexto arqueológico tratados. Al mismo tiempo, se propone una metodología analítica reproducible y precisa en los resultados que permitirá obtener un análisis estadístico significativo y fiable.

Los objetivos específicos consisten en:

- 1) Definir una estrategia para una correcta selección de muestras de huesos quemados e inhumados a través de la identificación de su perfil elemental por medio del análisis químico de tierras raras (REEs) elementos traza y elementos mayoritarios, desarrollando un método basado en el empleo de herramientas estadísticas para el control de los factores diagénéticos y un modelo de

clasificación multivariante para la identificación de muestras de hueso con un perfil elemental biológico mejor conservado y así abordar estudios biológicos o de paleodieta, excluyendo las conclusiones erróneas inducidas por los factores diagénéticos.

- 2) A raíz de la metodología desarrollada para el estudio de los huesos se han desarrollado ensayos metodológicos en diferentes materiales. Con el análisis de restos arqueológico-forenses se intenta concretar una estrategia para una correcta interpretación de los resultados de metales pesados (arsénico -As-, mercurio- Hg- y plomo-Pb-) en huesos y tejido humano momificado, desarrollando un método basado en la selección de muestras para el control de los factores diagenéticos y la identificación de muestras con valores de As, Hg y Pb *antemortem* mejor conservados, para así poder abordar estudios de arqueología-forense de casos de envenenamiento excluyendo conclusiones erróneas inducidas por procesos *postmortem*.

Las técnicas empleadas para la determinación de las concentraciones de los elementos metálicos y no metálicos están basadas en la espectrometría atómica. Como el nombre espectrometría atómica sugiere, estas técnicas emplean la radiación electromagnética (luz) que se absorbe o emite por los átomos de una muestra. Usando las técnicas de espectrometría atómica, se pueden obtener información significativa de una muestra a nivel cuantitativo y cualitativo. Principalmente se han muestreado huesos inhumados, quemados y suelos, y también tejidos humanos momificados, maderas y tejidos textiles, aunque estos últimos tres materiales están presentes en un número inferior de muestras. Se han utilizado técnicas de muestreo diferentes dependiendo del tipo de material y su estado de conservación.

Las muestras arqueológicas de huesos inhumados y huesos quemados se han tomado en dependencias de museos y servicios de investigación arqueológicos donde estaban conservadas. Su extracción se ha hecho por medio de un instrumento de corte eléctrico. En el caso de los huesos inhumados esponjosos y de los fragmentos de huesos compactos incinerados ha sido suficiente utilizar una espátula de laboratorio para su toma debido a su estado de fragmentación. Algunas muestras de tierra se han recogido respectivamente directamente en las excavaciones arqueológicas. Otras muestras de tierras, se han tomados en

dependencias de museos y servicios de investigación arqueológicas. En este caso la tierra estaba situada en la superficie ósea de los mismos individuos donde se han tomados las muestras de hueso. Las muestras correspondientes a los tejidos humanos momificados, maderas y tejidos textiles, se han tomado todas en los sepulcros de los que procedían. En este caso, las condiciones de conservación de este tipo de materiales han sido excepcionales ya que normalmente están sometidas a ataques de microorganismos que los descomponen. Las maderas se ha extraído por medio de una sierra de hoja fina y los tejidos textiles utilizando unas pinzas de laboratorio y los tejidos momificados se han tomado por medio de un bisturí. Una vez en laboratorio el conjunto de muestras se ha sometido a sucesivas etapas de pretratamiento. Las muestras arqueológicas se han preparado para ser analizadas y se han investigado las metodologías de preparación más adecuadas para crear las condiciones óptimas de análisis. El proceso de preparación de las muestras y patrones puede ser muy largo y complejo o rápido e inmediato dependiendo del tipo de técnica analítica que haya sido aplicada y del tipo de información que se haya querido obtener.

Para el tratamiento estadístico de los datos se ha empleado el análisis multivariante y las pruebas de significación. El Análisis de Componentes Principales (PCA por sus siglas en inglés) se ha utilizado en el estudio de un amplio conjunto de datos, para reducir el número de variables ofreciendo una visión más detallada de la varianza en el conjunto de datos. El Análisis de Cluster (CA por sus siglas en inglés) se ha empleado para la identificación de grupos o clases sin utilizar clases predefinidas. El Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS-DA por su sigla en inglés) es un método estadístico usado frecuentemente. En nuestro caso ha sido utilizado para la clasificación de muestras arqueológicas. Los resultados obtenidos con el método analítico empleado se han comprobado a través de las pruebas de significación.

Alrededor de quinientas-veinte muestras (Tab.1) han sido tomadas. En la mayoría de los casos han sido determinados alrededor de treinta elementos por muestra. Sumando las muestras diluidas y medidas con diferentes equipos se alcanza el número alrededor de mil seiscientas muestras medidas.

<b>TIPO</b>	<b>NUM.</b>
HUESO	226
HUESO SUPERFICIE	141
SUELO	136
MADERA	10
TEJIDO HUMANO	7
TEXIL	2
<b>TOTAL</b>	<b>522</b>

Tab.1. Número de muestras analizadas.

Todo el proceso desde el muestreo, pasando por las medidas y manejo de la instrumentación empleada hasta al tratamiento estadístico de los resultados ha sido llevado a cabo personalmente sin la ayuda de personal técnico y con el asesoramiento de mis directores. El aprendizaje de las técnicas de preparación de muestra y del manejo y control de la instrumentación ha sido determinante para la puesta punto de la metodología analítica y el desarrollo de las propuestas metodológicas presentadas en este trabajo.

La tesis consta de dos apartados subdivididos en seis capítulos. Los primeros dos capítulos forman el primer apartado y corresponden a la parte analítica. En el capítulo I se presenta la metodología analítica aplicada. Se explica el protocolo de muestreo y el método de preparación de muestras empleado. En la última parte se describe el material utilizado y el tipo de aplicaciones estadísticas empleadas para la presentación de los datos. El II capítulo ofrece todo los datos necesarios para dar conocer los parámetro empleados en los equipos durante los análisis. En la segunda parte del capítulo se muestran los datos que corresponden a las muestras certificadas y muestra control para poder observar la precisión y la reproducibilidad de la metodología analítica empleada.

El capítulo III abre el segundo apartado y es la introducción a los ensayos metodológicos que se presentan a lo largo de la tesis, donde se citan trabajos arqueométricos de interés internacional anteriormente realizados sobre restos óseos arqueológicos, presentando los logros que se han alcanzado con estos estudios, haciendo hincapié en las problemáticas que quedan abiertas y las perspectivas para el posible desarrollo de nuevas aplicaciones metodológicas. El



IV capítulo se centra en el análisis de los restos óseos y los sedimentos del ambiente de enterramiento.

Teniendo en cuenta de los procesos diagenéticos que intervienen en los restos óseos durante el periodo *postmortem*, en este estudio se ha ensayado una metodología para una correcta selección de muestras de huesos quemados y inhumados menos afectados por los procesos diagenéticos, determinado los contenidos de los elementos químicos, empleados, para reconstruir la movilidad de los elementos desde el hueso al depósito tafonómico y viceversa. En la segunda parte se pone en evidencia la importancia de una atenta selección de las muestras para contribuir correctamente a una reconstrucción de la dieta o también de las dinámicas de desplazamiento y de las enfermedades de las poblaciones antiguas.

En el capítulo V se entra en el tema de arqueología forense tratando dos casos. En un primer caso, por medio de los análisis químicos de metales tóxicos y un atenta metodología de muestreo, se intenta aclarar si la muerte de tres literatos florentinos de época renacentista fue originada por un envenenamiento como sugieren algunas teorías conspiratorias y averiguar si las concentraciones de los elementos son de naturaleza biológica o son frutos de los procesos *postmortem*. En el segundo caso se trata de averiguar si por medio del análisis de metales es posible determinar si un individuo de Montelupo Fiorentino (Firenze, Italia), estudiado, fue un ceramista por su elevada concentración en elementos químicos, debido al continuo contacto con agentes tóxicos y si los resultados están condicionados por los procesos diagenéticos.

El capítulo VI recoge las conclusiones y se divide en tres apartados. En el primer apartado se hace un resumen de los resultados de los capítulos anteriores, en lengua inglesa, en el segundo se presentan las bases para un posible desarrollo futuro del proyecto. También se presentan los ensayos metodológicos en suelos estratigráficos, y objetos de piedra pulimentada. Todos ellos se han desarrollado durante la fase experimental de este proyecto a raíz de las experiencias alcanzadas en los análisis de restos óseos y se encuentran en su fase inicial. Con el análisis de sedimentos estratigráficos se intenta establecer un nuevo enfoque metodológico para la identificación de las unidades antropogénicas en yacimientos arqueológicos a través del análisis químico de tierras raras, tratando así de superar

las limitaciones actuales de los análisis químicos tradicionales y el análisis sedimentológico. Vistas las posibilidades del método se decidió ampliar su aplicación para la caracterización de las canteras de extracción de la materia prima de objetos líticos encontrados en yacimientos arqueológicos a través del análisis químico de REEs en rocas diabasas, con el propósito de complementar y mejorar las interpretaciones de las rutas de intercambio y manufacturación de los objetos pulimentados. En el último apartado se presentan las conclusiones generales.

En el apartado final del trabajo se encuentran los anexos (A, B, C). El anexo A comprende los datos del capítulo II que se presentan en siete tablas (A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7). Se muestran los datos que corresponden a cada medida de las muestras certificadas y muestra control para poder observar la precisión y la reproducibilidad de la metodología analítica empleada. El anexo B comprende los datos del capítulo IV que se presentan en treinta y una tablas (B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, B10, B11, B12, B13, B14, B15, B16, B17, B18, B19, B20, B21, B22, B23, B24, B25, B26, B27, B28, B29, B30, B31). En las primeras tres tablas (B1, B2, B3) se describen las muestras analizadas. Desde B4 a B31 se presentan los resultados de los elementos por cada muestra perteneciente a los grupos estudiados. El anexo C comprende los datos del capítulo V, que se presentan en la tabla C1 y hacen referencia a los análisis de los elementos de las muestras de Montelupo Fiorentino.

Esto proyecto nace de la voluntad y el esfuerzo de proponer unas aplicaciones metodológicas para ponerlas al servicio de la ciencia arqueológica encontrando su origen en la ilusión, compartida con muchos otros compañeros, de impulsar la creación de nuevas herramientas que contribuyan a la reconstrucción de la historia humana.



# **CAPÍTULO I**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**



## I.1 La Espectrometría Atómica

Las técnicas más comunes para la determinación de las concentraciones de trazas de los elementos están basadas en la espectrometría atómica. Como sugiere el nombre de espectrometría atómica, estas técnicas emplean la radiación electromagnética (luz) que se absorbe o emite por los átomos de una muestra (Fig. I.1). Usando las técnicas de espectrometría atómica, se puede obtener información significativa de una muestra a nivel cuantitativo y cualitativo. En general, la información cuantitativa (concentraciones) está relacionada con la cantidad de radiación electromagnética que se emite o absorbe mientras que la información cualitativa (que elementos están presentes) está relacionada con la longitud de onda en la cual la radiación se emite o absorbe. Una técnica atómica diferente a la espectrometría de emisión atómica o de absorción atómica es la espectrometría de masas. En la espectrometría de masas en lugar de obtener información analítica a partir de la radiación electromagnética de los átomos o iones, los iones introducidos en el espectrómetro de masas se separan conforme a su relación masa/carga (cualitativo), posteriormente contabilizados por un detector de iones (cuantitativo).

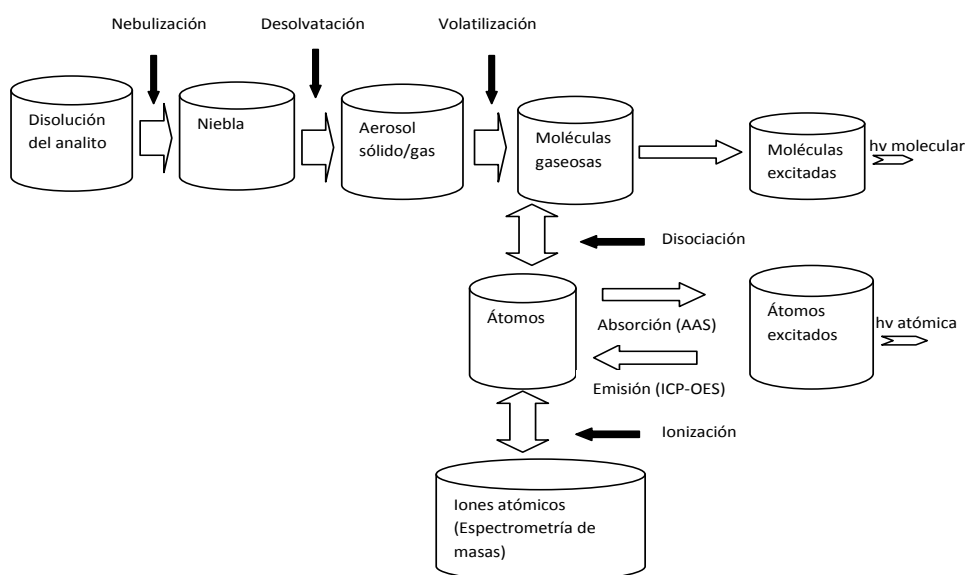


Fig. I.1 Procesos que tienen lugar durante la atomización.

### 1.1.1 Espectro Atómico y Iónico

La medición de la absorción y emisión de la radiación electromagnética se puede comprender mejor una vez entendido el origen del espectro atómico o iónico. Un átomo se representa como un núcleo rodeado de electrones que viajan alrededor del núcleo en orbitales definidos (Fig.I.2). Cada átomo tiene un número de orbitales entre los cuales los electrones pueden orbitar y transferirse. Cada uno de estos orbitales tiene un nivel energético asociado con el electrón. En general, cuanto más alejado está un orbital del núcleo mayor es su nivel energético. Cuando los electrones de un átomo están en los orbitales más cercanos del núcleo y más baja es su energía, el átomo se encuentra en un estado de estabilidad conocido como *estado neutro o fundamental*. Cuando se añade energía al átomo como resultado de absorción de radiación electromagnética o una colisión con otra partícula (electrón, átomo, ion o molécula), pueden tener lugar varios fenómenos. Los dos más probables son que la energía se utilice para aumentar la energía cinética de los átomos (es decir, aumentar la velocidad del átomo) o que el átomo al absorber energía se excite. Cuando un átomo se excita, se promueve un electrón de ese átomo desde su citado orbital neutro a un orbital más alejado del núcleo y con un nivel de energía más elevado. Cuando esto sucede el átomo está en un *estado excitado*. El átomo durante su estado de excitación es menos estable y decae o relaja a un estado de menor excitación perdiendo energía a través una colisión con otra partícula o por la emisión de una onda-partícula de radiación electromagnética, conocida como fotón. Como resultado de esta pérdida de energía el electrón vuelve a un orbital próximo al núcleo. Si la energía absorbida por un átomo es suficientemente elevada el electrón se puede disociar completamente del átomo dejando un ión con una carga positiva. La energía requerida por este proceso, conocido como ionización, se llama potencial de ionización y es diferente para cada elemento. Los iones también tienen un estado neutro y de excitación a través del cual pueden absorber y emitir energía que son los mismos procesos de excitación y decadencia de los átomos. La diferencia de energía entre los niveles de energía superiores e inferiores de la transición del electrón define la longitud de onda de la radiación asociada a esta transición. La energía de transición en un átomo o ión puede ser por emisión o absorción de radiación electromagnética o por transferencia de energía a través de la colisión con otras partículas. En las técnicas de espectrometría atómica, la más usada para

el análisis de elementos trazas, la muestra se descompone por calor intenso en una nube de gases calientes conteniendo átomos e iones liberados de los elementos de interés que forman la muestra.

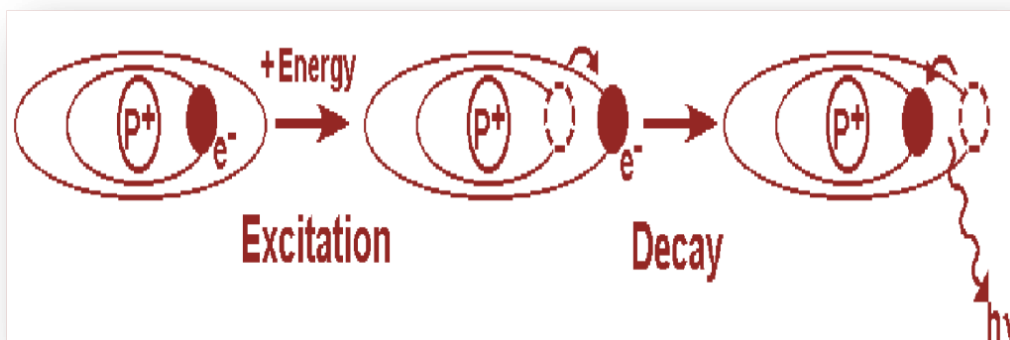


Fig.I.2 Modelo de Bohr de un átomo. Cuando la energía es absorbida por un átomo, un electrón salta a un orbital con un mayor nivel de energía. Finalmente el átomo decae a un nivel de energía más bajo liberando un fotón,  $h\nu$ . (Boss y Freedon, 1997).

## I.2 Las Técnicas Analíticas

### I.2.1 Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente

La espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se utiliza para la determinación de elementos mayoritarios y elementos trazas. En las siguientes líneas se describen coherentemente los mecanismos de funcionamiento del instrumento. La atomización de la muestra se realiza en un plasma de argón confinado en el extremo de la antorcha formada por tres tubos concéntricos de cuarzo (Fig.I.3).



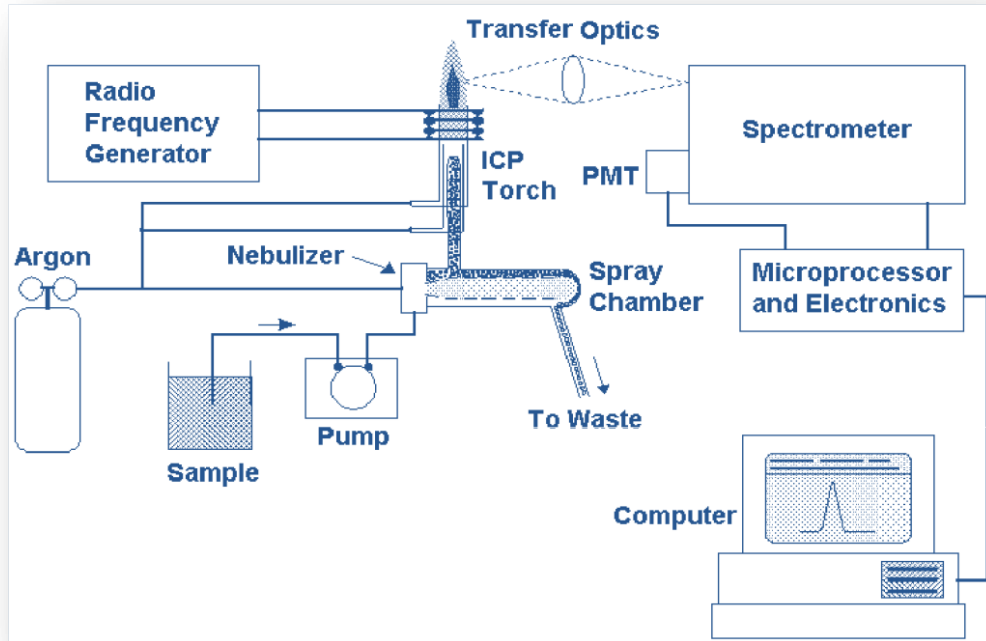


Fig.I.3. Disposición de los principales componentes en un ICP-OES. (Boss y Freedon, 1997).

Una bobina de cobre, llamada bobina de carga, se coloca alrededor de la parte final de la antorcha y está conectada con el generador de radio frecuencia (RF). Cuando la potencia de la RF alcanza la bobina se forma un campo magnético intenso en el área superior de la antorcha. Con el argón fluyendo a través de la antorcha se aplica una chispa causando que algunos electrones se sustraigan de los átomos del argón. Estos electrones quedan capturados en el campo magnético y reciben energía acelerándose. La cesión de energía a los electrones a través de una bobina se conoce como acoplamiento inductivo (*Inductive Coupling*). Estos electrones de alta energía colisionan con otros átomos de argón continuando en una reacción en cadena que descompone el gas creando un plasma de átomos, electrones e iones de argón, formando lo que se conoce como plasma acoplado inductivamente (*Inductively coupled plasma; ICP*).

En estas condiciones, a través, del proceso de acoplamiento inductivo se transfiere energía hacia el argón que fluye continuamente por la antorcha. El plasma aparece

muy intenso, de un blanco brillante y con forma de lágrima. La base el plasma tiene una forma toroidal debido al flujo del nebulizador que transporta la muestra y viene introducida a través de la descarga hacia al centro. Las muestras se encuentran en estado líquido y se introducen a través de una bomba peristáltica en un nebulizador de flujo cruzado (*cross-flow*), donde se transforman en un aerosol, una nube de gotitas de muestra que esta lista para ser introducida en el plasma. La muestra en aerosol se transporta a través del inyector al centro del plasma por el flujo de argón. Una vez que la muestra alcanza el centro de plasma, las elevadas temperaturas eliminan primero el disolvente quedando las partículas disueltas en el gas. En pasos sucesivos las partículas sólidas pasan a fase gaseosa formando moléculas que posteriormente se disocian, rompiéndose enlaces y formando los átomos individuales constituyentes de las moléculas. Cada una de esta fase requiere suministro de energía para que se produzcan.

En el ICP-OES la muestra se expone a temperaturas suficientemente elevadas para no solamente disociar los átomos sino también producir átomos excitados. Una vez que los átomos se encuentra en un estado de excitación, decaen a un estado de energía más bajo a través de las transiciones de energía térmica o radiante. Con esta técnica analítica la intensidad de la luz emitida a una longitud de onda específica se mide y se utiliza para determinar las concentraciones del elemento estudiado. Una de las ventajas más importante en el uso del ICP-OES es la capacidad de excitación para alcanzar las temperaturas elevadas. Esta fuente térmica de excitación puede abarcar un gran número de diferentes niveles de energía para numerosos elementos al mismo tiempo. La ventaja está en la posibilidad de poder medir a diferentes longitudes de ondas el mismo elemento y de poder medir la emisión de más elementos al mismo tiempo. Debido a que las partículas excitadas en el plasma emiten luz a diferentes longitudes de onda a la vez, la emisión desde el plasma es policromática. La radiación policromática se separa en longitudes de onda individuales, de este modo la emisión de cada partícula excitada puede identificarse y su intensidad puede medirse sin interferencia causada por la emisión de otras longitudes de onda. La separación de la luz emitida en sus determinadas longitudes de onda se realiza por medio de un monocromador. La desventaja asociada a esta aplicación es que cuanto mayor sea

el número de longitudes de ondas, mayores pueden ser las interferencias de las líneas de emisión que se encuentran demasiado cerca a una longitud de onda para ser medidas separadamente. La información cualitativa (qué elementos están presentes) y la información cuantitativa (qué cantidad de elementos están presentes) se genera y almacena en el ordenador conectado con el instrumento, y posteriormente los datos se procesan por el investigador que decidirá qué elementos y líneas de emisión empleará y transformará las intensidades de emisión a cada longitud de onda en cantidades ( $\mu\text{g/g}$  o  $\text{ng/g}$ ). (Boss and Freedon, 1997).

### *1.2.2 Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente*

La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente ha sido empleada para la medición de tierras raras (REEs) y algunos elementos traza. En este parágrafo se describirán los mecanismos de funcionamiento del instrumento (Fig.I.4).

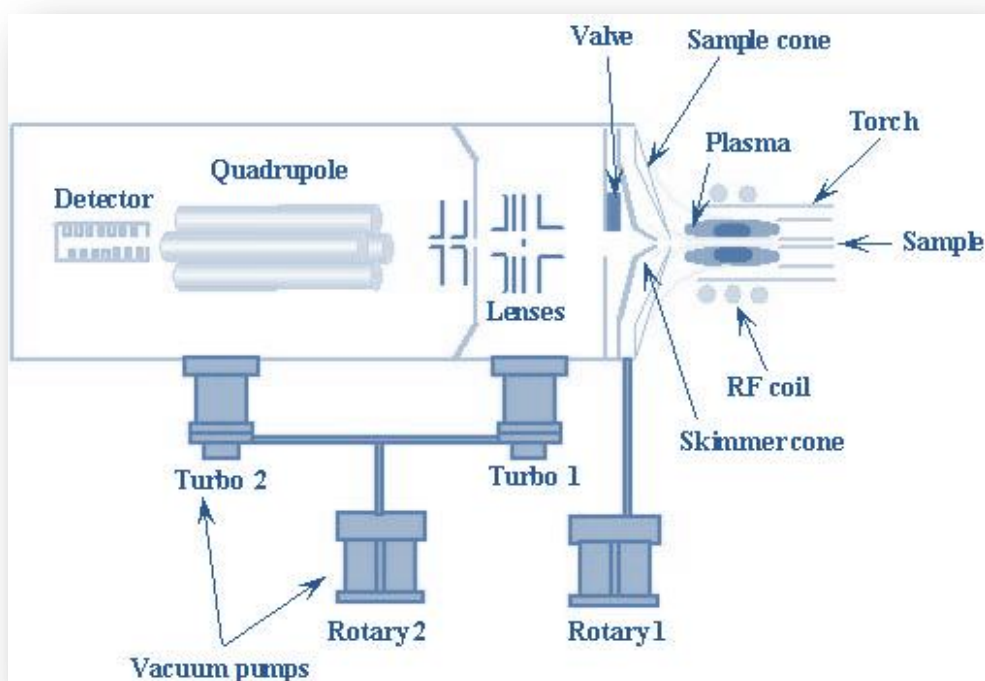


Fig.I.4. Disposición de los principales componentes en un ICP-MS. (Thomas, 2008).

En el ICP-MS las muestras se introducen en el instrumento, a través de los mismos mecanismos descritos para el ICP-OES al igual que la fase de producción del plasma. La muestra se encuentra en estado líquido y se introduce a través de una bomba peristáltica en un nebulizador concéntrico, en este caso de cuarzo, en donde se transforman en un aerosol. La muestra se transporta a través de una cámara ciclónica de cuarzo en donde las partículas más pequeñas, transformadas en aerosol, se trasladan en la antorcha hasta al centro del plasma mediante el flujo de argón. Una vez que la muestra alcanza el centro del plasma, primero las elevadas temperaturas eliminan el disolvente, volatilizan las partículas y disocian las moléculas. El plasma alcanza temperaturas de aproximadamente 6000 °C y como se ha descrito en el caso del ICP-OES, el plasma es generado por el flujo de argón que pasa a través de los tubos concéntricos de cuarzo de la antorcha y la bobina de radio frecuencia (RF). La energía aportada a la bobina por el generador de radio frecuencia se acopla con el argón para originar el plasma. El elevado estado de excitación que alcanzan los átomos de la muestra, que absorben energía, viajando a través del plasma puede provocar la liberación por parte de los átomos de electrones que forman iones de una sola carga. Estos iones salen del plasma y entran en la interfase. La interfase permite la coexistencia del plasma que alcanza temperaturas superiores a las alcanzadas por la zona donde se encuentran las lentes iónicas y el analizador de masas. Además el plasma tiene una presión más elevada que las condiciones de vacío necesarias para el funcionamiento de las partes internas del instrumento protegidas por la interfase. La interfase está principalmente formada por dos piezas de platino en forma de embudo invertido, llamadas conos. El flujo de iones pasa a través de los dos conos disminuyendo así la presión, de esta forma, se reduce la entrada de argón desde el exterior y se facilita el establecimiento de ciertos niveles de vacío a través de la combinación del bombeo de una bomba rotatoria y de una bomba turbo molecular. El mantenimiento del sistema de vacío consiste en cambiar periódicamente el aceite de la bomba rotatoria. Una vez que la muestra junto con el argón entra en la zona de vacío, se separan los iones de los analitos de las especies neutras y fotones a través de las lentes de iones que se encargan de acelerar y colimar el flujo de iones. Las lentes tienen diferentes funciones; una serie de lentes se encargan de la aceleración y de la pre-focalización (lentes de extracción), hay otra lente que se encarga de desviar el haz del eje inicial para

apártarlo de la trayectoria de la especie neutras y de los fotones, el haz de los iones de los analitos entra en otra lente iónica para su reenfoque. A continuación el haz de iones atraviesa la zona del analizador de masas. El analizador de masas tiene como misión separar a los iones en función de su relación masa/carga ( $m/e$ ). Actualmente junto al analizador se incluye una celda de colisión o de reacción para la eliminación de iones moleculares interferentes con la  $m/e$  de iones de elementos importantes. Para su funcionamiento se hace pasar el haz junto a otro gas (argón, helio, metano, amoníaco, oxígeno...) de baja masa atómica a baja presión, así las colisiones entre los iones del haz y el gas provoca la fragmentación de los iones poliatómicos, disminuyendo las interferencias que se puedan producir. Otro conjunto de lentes de enfoque se encarga de optimizar la introducción del haz en el espectrómetro de masas. El analizador de masas separa los iones por masas. El ICP-MS utilizado contiene un analizador de masas de tipo cuádrupolo que consiste en cuatro barras metálicas montadas de forma equidistante entre ellas alrededor de una circunferencia y sometida a una combinación de corriente continua y alterna, esta última en el rango de radio frecuencias. Este sistema permite a los iones de una cierta  $m/e$  realizar un recorrido estable durante el pasaje a través del analizador. Los iones con relación de masa/carga diferente realizan órbitas inestables en el analizador y se rechazan. Para cubrir todo el rango de masas, electrónicamente se realiza un rápido cambio de las condiciones del analizador cuádruplo (en milisegundos) para permitir el paso a los iones con diferente masa/carga. Con un ordenador conectado al instrumento y utilizando el software, adecuado, el investigador puede seleccionar el isótopo de los elementos presentes en las muestras que se desean analizar. Una vez que los iones pasan el analizador de masas se atraen por el elevado voltaje del detector. El detector está constituido por una serie de dínodos conectados a potenciales cada vez mayores conforme se va recorriendo su interior. Cuando un ión colisiona con la superficie interior del primer dínodo se emiten electrones secundarios que se atraen hacia al segundo dínodo por la siguiente diferencia de potencial y así sucesivamente. Por cada etapa se generan cada vez más electrones secundarios y se produce un efecto cascada. Disponer de factores de amplificación elevados se traduce en altos niveles de sensibilidad. La señal se trasmite al software y se utiliza para la medida cuantitativa. Igual que en el ICP-OES la información cualitativa (isótopos elegidos) y la información cuantitativa (señal

medida) se almacenan y sucesivamente los datos se procesan por el investigador. (Thomas, 2008).

### ***1.2.3 Analizador de Mercurio***

El analizador de Mercurio DMA-80 ha sido el instrumento empleado para la medición de Hg. En este párrafo se describirán los mecanismos de funcionamiento del instrumento (Fig.I.5).

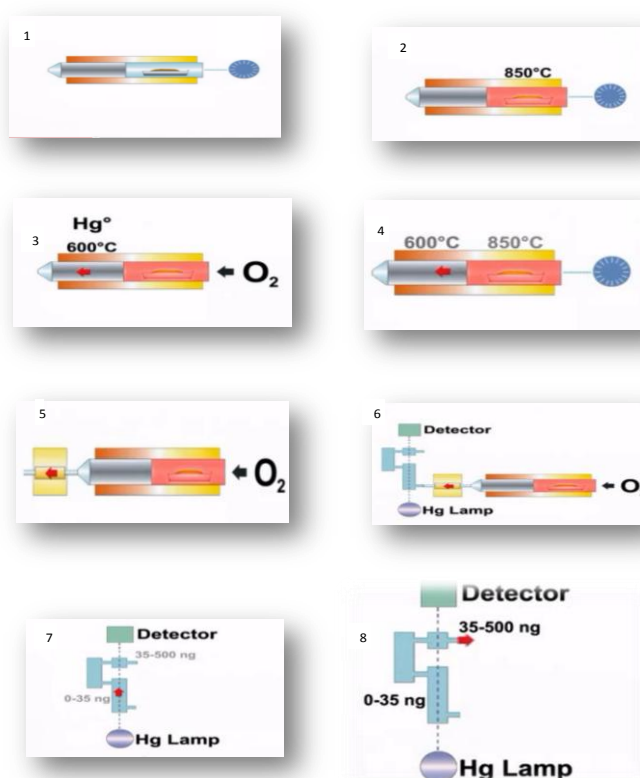


Fig.I.5 Principales etapas en el proceso de medida en el Analizador de Mercurio.

<http://www.youtube.com/user/gomensorosa?feature=watch>.

El analizador de mercurio empleado es un equipo que es capaz de medir el mercurio por absorción atómica de una muestra sin tratamiento previo. El sistema descompone térmicamente la muestra y el mercurio contenido en la misma pasa a fase vapor y se mide a continuación por absorción atómica.

El sistema se basa en un espectrofotómetro de simple haz con flujo secuencial que determina Hg a través de dos celdas de medida sucesivas. Este equipo realiza la medida a una longitud de onda de 253.65 nm, con un filtro de interferencia de 254nm y 9nm de ancho de banda. El equipo tiene dos celdas para su lectura, para la primera celda que es larga se emplea para rangos pequeños entre 0 a 20 ng de mercurio, la segunda celda que es corta se utiliza para rangos grandes entre 20 y 1000 ng de mercurio. Se pueden analizar muestras sólidas y líquidas. Para muestras líquidas se utilizan cubetas de cuarzo de 1.5 mL de capacidad, mientras que para muestras sólidas, se utilizan cubetas de aluminio, con capacidad de 0.5g. El gas portador que se utiliza es el oxígeno con una entrada de 4 bar (60psi) a un flujo aproximado de 200mL/min.

En el interior del equipo se encuentra una lámpara de vapor de mercurio de baja presión, el módulo de las celdas, el módulo del horno catalizador y el automuestreador.

El análisis de muestras en el equipo comienza pesando las muestras sólidas o líquidas (sin tratamiento previo) en las cubetas correspondientes. Cuando se inicia el programa, la muestra introducida en el horno se seca primero a 300 grados. Seguidamente al paso de secado, la muestra se descompone catalíticamente (pirolisis) a elevada temperatura. Independiente de la matriz y con el fin de obtener una completa calcinación de la muestra, la temperatura de descomposición para la mayoría de las aplicaciones es de 850°C. Solo en este caso todo el mercurio disponible se libera de la matriz. Si la temperatura de descomposición fijada es muy baja, algunos de los enlaces de la matriz no se destruyen y el mercurio puede quedarse en la muestra parcialmente. La corriente continua de oxígeno transporta los vapores de descomposición a un catalizador mixto de óxido de metal y sucesivamente el tubo catalizador reduce las especies de mercurio a mercurio elemental (Hg<sup>0</sup>). El vapor de la muestra fluye a un amalgamador de oro donde el mercurio se captura por formación de amalgama. Una bobina en el amalgamador mantiene el tubo amalgamador estable a una temperatura de 200°C y después se calienta rápidamente a 900°C. La primera temperatura es necesaria para evitar la condensación de agua y retener los residuos orgánicos en el tubo amalgamador, por otra parte la temperatura alta es necesaria para liberar el mercurio previamente capturado en el tubo. El amalgamador así calentado libera el vapor de mercurio que sucesivamente fluye a

través del espectrofotómetro para las mediciones. Para optimizar la gama de trabajo, el mercurio fluye a través de una doble celda continua para mediciones de absorción atómica, (celda alta y celda baja). (Gomensoro, 2007).

#### 1.2.4 La Espectrometría de Fluorescencia Atómica Acoplada a Generación de Hidruros

La Espectrometría de Fluorescencia Atómica Acoplada a Generación de Hidruros (HG-AFS) se ha empleado para la determinación de As. En este párrafo se describirán los mecanismos de funcionamiento del instrumento (Fig.I.6).

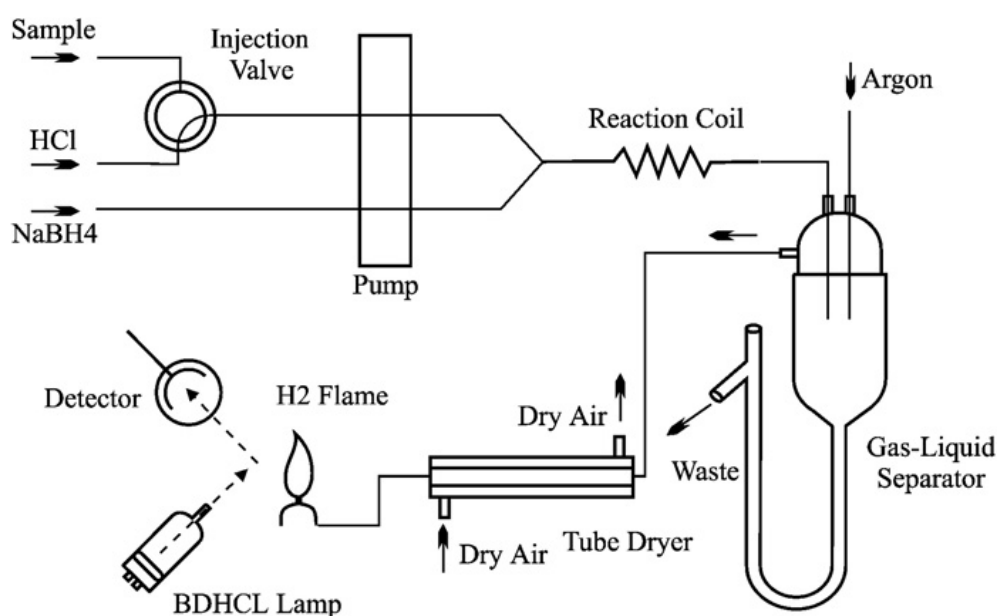


Fig.I.6. Disposición de los principales componentes en un HG-AFS. (Ferreira *et al.*, 2009b).

El equipo se emplea para analizar elementos que absorben a longitudes de onda alrededor de 200nm. El instrumento de fluorescencia empleado para la determinación de As, está compuesto de un sistema de generador de hidruros acoplado a un espectrómetro a través de un separador de gas líquido y un sistema de secado de las fases donde se transportan los hidruros. La formación de los hidruros tiene lugar por medio de la reacción de ácido clorhídrico (HCl) y el agente reductor tetrahidrobórato sódico (NaBH<sub>4</sub>).



El volumen del fluido transportado se determina por el diámetro interior de los tubos de la bomba peristáltica y por la velocidad programada de esta. En el sistema la cantidad de fluido de muestra y de blanco/ácido tiene que ser aproximadamente el doble del  $\text{NaBH}_4$ . Los dos fluidos (muestra con ácido y tetrahidrobórato sódico) se mezclan en la válvula de muestra en donde se produce la reacción como se muestra en la figura I.6). En condiciones de reposo solamente se mezclan el tetrahidrobórato sódico y el blanco/ácido. Los productos en estado gaseoso se expulsan del separador gas/líquido mediante el flujo de gas argón. Mientras los líquidos de la reacción se bombean hacia el separador y los productos en estado gaseoso se transportan por el argón hacia la celda de separación, una presión diferencial se produce en los dos brazos de tubo a U. El exceso de líquidos pasa al desagüe y los productos en estado gaseoso pasan, transportados por el flujo de argón, desde el separador gas/líquido por el interior de una membrana higroscópica (permapure) hasta al detector. Los componentes básicos del detector son: la lámpara de descarga adicional de cátodo hueco (*BDHCL, Boosted Discharge Hollow Cathode Lamp*) como fuente de excitación; una llama de difusión de hidrógeno como atomizador; un juego de lentes para recoger y focalizar la radiación emitida a  $90^\circ$  de la luz de excitación; un filtro para conseguir el aislamiento de la longitud de onda de emisión y un tubo fotomultiplicador. El hidrógeno generado se mezcla con el flujo de la disolución de HCl y el flujo de la disolución de  $\text{NaBH}_4$  y se combina con el argón para mantener la llama que atomiza el hidruro de arsénico  $\text{AsH}_3$  de la muestra a analizar. Los átomos de arsénico presentes en la llama se excitan por absorción de la radiación de la fuente de radiación externa de la lámpara de cátodo hueco de alta intensidad específica para el As. La luz emitida por los átomos excitados se mide en dirección perpendicular a la lámpara para detectar solamente la radiación emitida por el analito.

### I.3 Metodología de Muestreo

Como se ha indicado en el capítulo anterior, los materiales objeto de estudio han sido múltiples y de diferente naturaleza. Principalmente han sido muestreados huesos humanos y animales inhumados o incinerados, sedimentos, tejidos

humanos momificados, maderas y tejidos textiles, todos de origen arqueológico. Por esto se han utilizados técnicas de muestreo diferentes dependiendo del tipo de material y su estado de conservación.

### ***1.3.1 Huesos***

Las muestras arqueológicas de huesos inhumados y quemados, han sido tomadas en dependencias de museos y servicios de investigación arqueológica donde estaban conservadas. En esta investigación se han extraído fragmentos de huesos largos (la mayoría fémures y tibias, húmeros y radios) y huesos planos (la mayoría costillas y algún cráneo). Los huesos han sido muestreados por unidades estratigráficas (UUEE) y cada UE corresponde a un individuo, y para cada individuo, cuando ha sido posible, se han muestreado un fragmento de hueso largo y uno de hueso plano. En el caso de los huesos largos inhumados se han recogido fragmentos desde la parte lateral del fémur, 2.5 cm más a bajo desde el trocánter menor o de la diáfisis de la tibia evitando los puntos osteométricos. La extracción se ha realizado con un instrumento de corte eléctrico, con hoja extraíble de manera que cada vez que se trabajaba con un individuo las hojas se limpiaban sumergiendo estas en agua ultra purificada y el plano de extracción también se pasaba con un papel impregnado de esta agua, todo esto para evitar que el polvillo dejado por un corte se mezclara con la extracción sucesiva. En el caso de los huesos inhumados planos y de los fragmentos de huesos largos incinerados ha sido suficiente utilizar una espátula de laboratorio (limpiada con agua ultra purificada en cada toma de muestra) para su toma debido a su estado de fragmentación. La cantidad de muestra tomada ha sido alrededor de 1g, sucesivamente los fragmentos muestreados han sido guardados cuidadosamente en tubos de plástico con sus correspondientes fichas y se han llevado al laboratorio para ser sometidos a las siguientes etapas de pretratamiento.

#### ***1.3.1.1 Parte Superficial del Hueso***

Por parte superficial del hueso entendemos la primera capa de medio milímetro de la parte interna y externa de los huesos que están directamente a contacto con el medio ambiente durante el periodo de enterramiento. La extracción se ha llevado a cabo por medio de un bisturí raspando la primera capa. Las costillas se

han partido de manera transversal así se ha podido raspar con el bisturí la parte interna, que contiene en hueso vivo la parte esponjosa, pero en hueso arqueológico la parte esponjosa viene sustituida en gran parte por tierra, y solamente la parte compacta de la costilla ha sido analizada. En el caso de los huesos largos, de la misma manera, se ha partido transversalmente el hueso y ha sido raspada con bisturí la primera capa interna y externa, aunque por el espesor de la parte compacta de los huesos largos la labor de extracción de la capa superficial ha sido más fácil que en las costillas donde la parte compacta es mucho más fina.

### ***1.3.2 Sedimento***

En el caso de la muestras de tierra, algunas han sido recogidas directamente en las excavaciones arqueológicas, por medio de una espátula que ha sido limpiada con agua ultra purificada para cada toma de muestra y la misma depositada en tubo de plástico con la ficha indicando el numero de muestra y la UE correspondiente. Otras muestras de tierra han sido tomadas en almacenes de museos y servicios de investigación arqueológicas donde estaban conservadas. En este caso la tierra estaba situada en la superficie ósea de los mismos individuos de donde se habían tomado las muestras de hueso. Aquí se han tomado por medio de un bisturí, raspando la tierra remanente en la superficie de los huesos. En el caso de la tierra recogida en restos de hueso incinerados los fragmentos de hueso estaban mezclados con la tierra y se ha utilizado una espátula de laboratorio para el muestreo. En ambos casos también han sido limpiados los instrumentos (bisturí y espátula) con agua ultra purificada por cada toma de muestra y la misma depositada en tubo de plástico con la ficha indicando la UE correspondiente. Las muestras de este modo han sido llevadas al laboratorio para ser sometidas a las siguientes etapas de pretratamiento.

### ***1.3.3 Tejido Momificado, Madera y Tejido Textil***

La muestras correspondientes a los tejidos humanos momificados, maderas y tejidos textiles, han sido tomadas todas de sepulcros. En este caso, las condiciones

de conservación de este tipo de materiales han sido excepcionales ya que normalmente están sometidos a ataques de microorganismos que los descomponen. Las maderas han sido extraídas por medio de una sierra de hoja fina y los tejidos textiles utilizando unas pinzas de laboratorio y los tejidos momificados han sido tomados por medio de un bisturí. Los instrumentos han sido limpiados con agua ultra purificada por cada toma de muestra y las mismas depositadas en tubo de plástico con la ficha indicando la UE correspondiente. Sucesivamente las muestras se han sometidos a las siguientes etapas de pretratamiento una vez transportadas al laboratorio.

#### **I.4 Preparación de Muestras y Patrones**

Una vez en el laboratorio las muestras arqueológicas se han preparado para su análisis y se han investigado las metodologías de preparación más adecuadas para crear las condiciones óptimas de análisis. El proceso de preparación de las muestras y patrones puede ser muy largo y complejo o rápido e inmediato dependiendo del tipo de técnica analítica empleada y de la fiabilidad de los resultados.

##### **I.4.1 ICP-OES**

Para las medidas en el ICP-OES es necesario que las muestras de hueso y tierra se sometan a una serie de etapas de preparación. Las muestras han sido calcinadas en una mufla con el siguiente programa de etapas de temperaturas: I) 30min a 150°C; II) 1°/min hasta 450°C; III) 24h a 450°C; IV) 30°C. Sucesivamente, las muestras se han pulverizado y homogenizado con un mortero de ágata antes de la digestión. El método de digestión y el rango de diluciones desde la digestión principal han sido desarrollados para obtener reproducibilidad, comparación entre los resultados y compatibilidad con la sensibilidad del método analítico. El método de digestión empleado para huesos y suelos es una versión modificada de métodos empleados anteriormente (Giorgi *et al.* 2005; Price *et al.*, 2000; Wilson *et al.*, 2008) y consiste en añadir 1.5 mL de HCl + 1.5 de mL HNO<sub>3</sub> con 0.5 g de muestra (huesos y suelos) en tubos de vidrio calentados en baño maría a 100°C

durante 40 min. Sucesivamente las disoluciones digeridas han sido cuidadosamente trasladadas a tubos de plástico de 15 mL, llevando al volumen hasta 15 mL con agua ultra purificada. Esta disolución concentrada (A), ha sido utilizada para medir Zn, Cu, Ba, V, Mn, Pb, Cd, tierras raras (REEs), Sc y Y. Para la medición de Mg y Sr, la disolución (A) ha sido diluida 1:250 obteniendo una disolución (B). Otra disolución (C) para la medición del Ca se ha obtenido diluyendo la solución (A) 1:2000. La concentración de HCl y HNO<sub>3</sub> se ha mantenido constante en todas las soluciones. Para la preparación de los patrones, una solución de 100 µg/mL de Ca, Mg, Sr, Ba, Cu, Zn, Pb, Mn, Cd, V ha sido utilizada para obtener una solución multielemental. Para la preparación de los patrones de calibración se han empleado tubos de plásticos de 50 mL añadiendo 5 mL de HNO<sub>3</sub>+5 mL de HCl, y los correspondientes volúmenes de solución de patrones enrasando a 50 mL con agua ultra purificada. Para los elementos mayoritarios y elementos trazas se han empleados unos rangos de concentraciones de 0 a 20 µg/mL (0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10,20 µg/mL). En el caso de los REEs la curva de calibración ha sido de 0 a 2 µg/mL (0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2) para La, Ce, Pr, Nd, y entre 0 a 0.4 µg/mL (0, 0.002, 0.004, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4) para Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y. En todas las tandas analizadas se han incluidos varios blancos tratados en las mismas condiciones que la muestra. La preparación de los blancos es totalmente semejante a las disoluciones para las muestras pero sin la adición de ninguna muestra. Para evaluar la exactitud del método analítico se han empleado muestras certificadas, Bone ash NIST 1400 (hueso) y GBW07408 (suelo) y una muestra control de hueso arqueológico MF, preparada por nosotros, siendo todas ellas sometidas al mismo tratamiento que las muestras objeto de estudio. Para el control del efecto matriz durante las mediciones se han añadido en muestras, patrones y blancos una misma cantidad de patrones internos, en nuestro estudio los patrones internos utilizados han sido (Re, Ru y Be). Todos los patrones empleados han sido adquiridos en Scharlab S.L. (Barcelona, Spain). Una vez preparadas las muestras, patrones y blancos han sido analizados en un ICP-OES Perkin Elmer 5300 DV (Norwalk, CT, USA) (Fig.I.7).



Fig.I.7.ICP-OES Perkin Elmer 5300 DV (Norwalk, CT, USA) empleado.

#### ***1.4.2 ICP-MS***

Para poder ser medidas en el ICP-MS es necesario que en las muestras de hueso, tierra y también piedras, se realice una serie de etapas de preparación que son las mismas empleadas para la preparación de muestras en las medidas en ICP-OES, cambiando solamente los volúmenes de dilución de muestras y patrones. Como en ICP-OES, las muestras han sido calcinadas en una mufla, pulverizadas y homogenizadas con un mortero de ágata, como paso previo a la digestión. Aunque en una fase de trabajo preliminar (VI.2), también algunas muestras de piedras han sido fragmentadas con una trituradora de mandíbulas y sucesivamente homogenizadas con un mortero de ágata y digeridas. El método de digestión para huesos y sedimentos es el mismo empleado para los análisis de ICP-OES y ha consistido en la adición de 1.5 mL HCl + 1.5 mL de HNO<sub>3</sub> a 0.5 g de muestra (huesos y suelos) o sin muestras para los blancos, en tubos de vidrio calentados en baño maría a 100°C durante 40 min. Sucesivamente las disoluciones digeridas han sido cuidadosamente trasladadas a tubos de plástico de 15 mL, llevando a volumen hasta 15 mL con agua ultra purificada. Esta disolución concentrada (A), ha sido diluida tomando 0.50 mL y llevándola a volumen de 5mL con agua ultra purificada obteniendo una nueva disolución (B). Esta disolución (B) se ha utilizado para medir en ICP-MS; Sr, Zn, Cu, Ba, Bi, V, Mn, Pb, Cd, Cr, Co, Li, Mo, Ni, Tl, Ti, tierras raras (REEs), Sc y Y. La concentración de HCl y de HNO<sub>3</sub> se ha mantenido constante en todas las disoluciones. Para la preparación de los

patrones, ha sido utilizada una solución multielemental y una de REEs, Sc e Y. En el caso de las muestras de piedras el método de digestión es una versión modificada de métodos empleados anteriormente (Guangping *et al.* 2012, Snäll y Liljeforsy, 2000) ha consistido en añadir 1.35 mL HCl + 0.45 mL HNO<sub>3</sub> a 0.15 g de muestra o sin muestras para los blancos, en tubos de vidrio calentados al baño maría a 100°C durante 40 min. Sucesivamente las soluciones digeridas han sido cuidadosamente trasladadas a tubos de plástico de 15 mL, llevando a volumen hasta 15 mL con agua ultra purificada.

Para la preparación de los patrones de la curva de calibración han sido empleados tubos de plásticos de 15 mL añadiendo 0.15 mL de HCl + 0.15 mL de HNO<sub>3</sub>, en muestras de hueso y sedimento y 0.45 mL de HNO<sub>3</sub>+0.15 mL de HCl en muestras de piedra, y los correspondientes volúmenes de solución de patrones enrasado a 5 mL con agua ultra purificada. Para los elementos traza, La, Ce, Pr y Nd, han sido empleados unos rangos de concentraciones entre 0 a 600 µg/L (0, 5, 10, 20, 40, 80, 200, 400,600 µg/L). En el caso de Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y la curva de calibración ha sido entre 0 a 120 µg/L (0, 1, 2, 4, 8, 16, 40, 80,120 µg/L).

Para evaluar la exactitud del método analítico se han empleado las muestras certificadas Bone ash NIST 1400 (hueso), y GBW07408 (suelo) y una muestra control de hueso arqueológico MF, siendo sometidas al mismo tratamiento que la muestras objeto de estudio. Para el control del efecto matriz y la estabilidad del equipo durante las mediciones han sido añadidos en muestras y patrones unamisma cantidad de patrón interno, en nuestro estudio el patrón interno utilizado ha sido (Rh). Todos los patrones empleados han sido adquiridos en Scharlab S.L. (Barcelona, Spain). Una vez preparados muestras y patrones han sido analizados en un ICP-MS Perkin Elmer Elan DRCII (Concord, Ontario, Canada) (Fig. I.8).



Fig.I.8.ICP-MS Perkin Elmer Elan DRCII (Concord, Ontario, Canada) empleado.

#### *1.4.2.1 Sedimentos Digeridos con HF (ICP-MS e ICP-OES)*

El método de digestión para las muestras de suelos y huesos, ha sido desarrollado para hacer comparables los resultados entre los dos grupos, sin embargo, la puesta en disolución de los suelos no es completa. Por ello, se ha experimentado un método de ataque total con ácido fluorhídrico (HF) para averiguar que los elementos se ven significativamente afectados por la digestión incompleta y evaluar las ventajas y desventajas de un ataque más agresivo.

El método de digestión (Roca-Perez *et al.*, 2010) ha consistido en pesar 0.5 g de muestra de sedimento y añadir 9 mL HNO<sub>3</sub>+1mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ 2mL HF+1 mL HCl en reactores de teflón, después de la pre-digestión han sido puestos para la digestión en horno microondas con el siguiente programa de temperatura: I) 15 min a 200°C; II) 30 min a 200°C; III) 20 min a 25 °C. A continuación se han añadidos 25 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> al 4% y se pone en microondas para una segunda digestión con el siguiente programa de temperatura: I) 15 min a 170°C; II) 30 min a 170°C; III) 20 min a 25 °C. Sucesivamente las disoluciones digeridas han sido trasladadas a tubos de plástico de 50 mL, llevando a volumen hasta a 50 mL con agua ultra purificada. Esta disolución concentrada (A), ha sido utilizada para medir Zn, Cu, Ba, V, Mn, Pb, Cd, tierras raras (REEs), Sc y Y. Para la medición de Mg y Sr, la solución (A) ha sido diluida 1:250 obteniendo una disolución (B), que también ha sido empleada en el análisis de ICP-MS para medir Sr, Zn, Cu, Ba, Bi, V, Mn, Pb, Cd, Cr, Co, Li, Mo, Ni, Tl, Ti, tierras raras (REEs), Sc y Y. Otra disolución (C)



para la medición del Ca se ha obtenido diluyendo la solución (A) 1:2000. La concentración de HCl and HNO<sub>3</sub> se ha mantenido constante en todas las disoluciones. Para la preparación de los patrones, una disolución de 100 µg/mL de Ca, Mg, Sr, Ba, Cu, Zn, Pb, Mn, Cd, V se ha utilizado para obtener una disolución multielemental. Para la preparación de los patrones de la curva de calibración se han empleado tubos de plásticos de 50 mL añadiendo 1.8 mL de HNO<sub>3</sub> + 0.2mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ 0.2 mL HCl + 5 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, y los correspondientes volúmenes de disolución de patrones enrasando a 50 mL con agua ultra purificada. En análisis de ICP-OES para los elementos mayoritarios y elementos traza, se ha empleado unos rangos de concentraciones entre 0 a 20 µg/mL (0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10,20 µg/mL). En el caso de las REEs la curva de calibración ha sido entre 0 a 2 µg/mL (0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2) por La, Ce, Pr, Nd, y entre 0 a 0.4 µg/mL (0, 0.002, 0.004, 0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4) para Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y. De otro lado en el análisis de ICP-MS para los elementos trazas y La, Ce, Pr, Nd, se han empleado unos rangos de concentraciones de 0 a 600 µg/L (0, 5, 10, 20, 40, 80, 200, 400,600 µg/L). En el caso de Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y la curva de calibración ha sido entre 0 a 120 µg/L (0, 1, 2, 4, 8, 16, 40, 80,120 µg/L). Para evaluar la exactitud del método analítico se ha empleado la muestra certificada GBW07408 (suelo) y se han añadido en muestras y patrones una misma cantidad de patrones internos. En nuestro estudio los patrones internos utilizados han sido Re, Ru y Be para el análisis en ICP-OES y Rh para el ICP-MS. Todos los patrones empleados han sido adquiridos en Scharlab S.L. (Barcelona, Spain). Una vez preparados muestras y patrones han sido analizados en un ICP-OES Perkin Elmer 5300 DV (Norwalk, CT, USA) y ICP-MS Perkin Elmer Elan DRCII (Concord, Ontario, Canada).

#### ***1.4.3 Analizador de Mercurio DMA-80***

En el Analizador de Mercurio se pueden analizar muestras sólidas y líquidas. Para muestras líquidas, se han utilizado cubetas de cuarzo de 1.5 ml de capacidad, mientras que para muestras sólidas, se utilizan cubetas de aluminio, con capacidad de 0.5g. Han sido pesados 0.1 g de muestra sólida de maderas, tejidos momificados, huesos humanos, suelos y tejidos textiles. En el caso de las

muestras líquidas (patrones) han sido pipeteadas directamente en la cubeta de cuarzo 100 µl de solución. Para la preparación de los patrones, se ha utilizado una solución de 1000 µg/mL de Hg. Para la preparación de los patrones de la curva de calibración se han empleado tubos de plásticos de 50 mL añadiendo 0.250 mL de HCl, y los correspondientes volúmenes de solución de patrones, enrasado a 50 mL con agua ultra purificada. Se han empleado unos rangos de concentraciones de 0 a 10 µg/mL (0, 0.005, 0.010, 0.025, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 2, 5, 10 µg/mL). Para evaluar la exactitud del método analítico se ha utilizado la muestra certificada Coal Fly Ash NIST 1633C siendo sometida al mismo tratamiento que las muestras objeto de estudio. El patrón de Hg empleado se ha adquirido a Scharlab S.L. (Barcelona, Spain). Muestras y patrones han sido analizados en un Analizador de Mercurio DMA-80 Milestone (Shelton, CT, USA) (Fig.I.9).



Fig.I.9. Analizador de Mercurio DMA-80 Milestone (Shelton, CT, USA) empleado.

#### ***1.4.4 HG-AFS***

Para poder medir el As de las muestras en el HG-AFS es necesario seguir unas etapas de preparación. En un vaso de 250mL se pesa 1g de muestra y se le añaden 2.5 mL de un agente incinerante que consiste en una mezcla de Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 20% (m/v)+MgO 2% (m/v) que ha sido preparada pesando 20g de Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O + 2g de MgO llevados a 100 mL con agua ultra pura y se añaden

5mL de  $\text{HNO}_3$  al 50% (v/v). Sucesivamente se tapa el vaso con un vidrio de reloj y se lleva a sequedad en un baño de arena a  $50^\circ\text{C}$ . Una vez que se alcanza el nivel de sequedad, las muestras se han mineralizado en mufla y con las siguientes etapas; 30min at  $150^\circ\text{C}$ ; II)  $1^\circ/\text{min}$  hasta  $450^\circ\text{C}$ ; III) 24h a  $450^\circ\text{C}$ ; IV)  $30^\circ\text{C}$ .

Una vez obtenidas las cenizas blancas se le han añadido un mL de agua purificada para mojarla y HCl 10 % (v/v) agitando para disolver todas las cenizas, después a estas disoluciones se han añadido 9 mL de HCl concentrado y 600  $\mu\text{L}$  de una mezcla de KI-ácido ascórbico (KI 50% (m/v)+ ácido ascórbico 10% (m/v). Después de 30 minutos de espera se lleva a un volumen de 30 ml con agua ultra pura. Para la preparación de los patrones se ha utilizado una disolución de 50  $\mu\text{g}/\text{L}$  de As preparada desde un patrón de As de 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . Para la preparación de los patrones de la curva de calibración se han empleado tubos de plástico de 50 mL añadiendo los correspondientes volúmenes de HCl 9%, Carrier (HCl 30% (v/v) + KI 50% (m/v)+ ácido ascórbico 10% (m/v), KI 50% (m/v)+ ácido ascórbico 10% (m/v) y de solución de patrones enrasando a volumen hasta 50 ml con agua ultra purificada. El rango de concentraciones empleados es de 0 a 2  $\mu\text{g}/\text{L}$  (0, 0.25, 0.5, 1, 2  $\mu\text{g}/\text{L}$ ). El patrón de As empleado ha sido adquirido a Merck (Darmstadt, Germany). Para evaluar la exactitud del método analítico se han utilizado las muestras certificadas Bone ash NIST 1400 (hueso), GBW07408 (suelo) siendo sometidas al mismo tratamiento que la muestras objeto de estudio. Una vez preparadas las disoluciones de muestras y patrones han sido analizadas en un Espectrómetro de Fluorescencia Atómica acoplado con la Generación del Hidruro PS-Analytical Millennium Excalibur 10.005 (Orprington, Reino Unido) (Fig.I.10).



Fig.I.10. Espectrómetro de Fluorescencia Atómica acoplada de Generación del Hidruro PS-Analytical Millennium Excalibur 10.005 (Orprington, Reino Unido) empleado.

### 1.4.5 Instrumentación y reactivos

Para el desarrollo de la preparación de muestras y para su medición en los diferentes equipos, han sido empleados instrumentación y reactivos cuyas características están descritas en las tablas I.1 y I.2.

<b>INSTRUMENTACION</b>
<b>Bisturi</b>
<b>Espatula</b>
<b>Tubos plasticos 15 y 50 ml</b>
<b>Tubo cristal</b>
<b>Aforados 100 y 50 ml</b>
<b>Vasos cristal y vidrio de reloj</b>
<b>Estufa Memmert</b>
<b>Baño de ultrasonidos Selecta Mod 3000514 (Barcelona, España)</b>
<b>Sistema Milli-Q (Millipore Inc. Bedford, USA)</b>
<b>Horno mufla Biometra Lenton ECF 12145A (Lanera, España) con controlador Eurotherm 2416</b>
<b>Placa calefactora con agitador Ika C-Mag HS7</b>
<b>Microondas Ethos Sel Mileston</b>
<b>Pipetas electrónicas Rainin (Oakland, Ca, Usa)</b>
<b>Balanza electrónica de 0.100.01 mg ES 220A</b>
<b>Baño de arena Selecta Mod 600719</b>
<b>Triduradora de mandíbulas BB 50 Retsch (Haan, Germany)</b>
<b>Mortero de agata</b>

Tab.I.1. Instrumentación empleada para la preparación de muestras.

<b>REACTIVOS</b>
<b>Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 69% d= 1,41 g/ml (Scharlab, Barcelona, España)</b>
<b>Ácido clorhídrico fumante (HCl) 37% d= 1,19 g/ml (Merck, Dermstadt, Germany)</b>
<b>Ácido Fluorídrico (HF) (Scharlab, Barcelona, España)</b>
<b>Argón C-45 (99-97%) (Carbueros Metalicos, Barcelona, España)</b>
<b>Yoduro de potasio (Mr= 166,61 g/mol) (Scharlab, Barcelona, España)</b>

---

Ácido ascórbico (Mr=176,13 g/mol) (Scharlab, Barcelona, España)
Borohidruro de sodio (Mr= 37,83 g/mol) (Scharlab, Barcelona, España)
Hidróxido de sodio (Mr=40 g/mol) (Scharlab, Barcelona, España)
Óxido de magnesio, extra puro (Mr= 40,30 g/mol) (Scharlab, Barcelona, España)
Nitrato de magnesio hexahidratado (Mr=256,41 g/mol) (Scharlab, Barcelona, España)
Oxígeno 99-97%(Carbueros Metalicos, Barcelona, España)
Agua Mili-Q

---

Tab.I. 2. Reactivos empleados para la preparación de muestras.

#### ***1.4.6. Calculo calibración, LOD y LOQ***

Los ajustes de las rectas de calibración se han obtenido por mínimos cuadrados simples. Las señales de las muestras se han interpolado sobre las rectas de regresión linear. Los limites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) se han obtenido multiplicando la desviación estándar de tres lecturas del punto más bajo del calibrado por 3 para obtener el LOD y por 10 para el LOQ, el resultado dividido por el valor de la ordenada de la recta y multiplicado este valor por los diferentes rangos de dilución.

### **1.5 Estadística**

Para el tratamiento estadístico de los datos se han aplicados análisis multivariante y pruebas de significación.

#### ***1.5.1 Análisis Estadístico Multivariante***

El análisis estadístico multivariante se ha realizado utilizando PLS Toolbox 6.5 (Eigenvector Research Inc., Wenatchee, WA, USA) ejecutado en el paquete estadístico Matlab R2010b, R2011b, R2012b (Mathworks Inc., Natick, MA, USA). El PCA se ha utilizado en el estudio de un amplio conjunto de datos, para reducir el número de variables ofreciendo una visión más detallada de la varianza

en el conjunto de datos (Jolliffe, 2002). Antes de crear el modelo se ha realizado un pretratamiento de los datos con un autoescalado a través de la substracción del valor medio de cada columna y la división por su desviación estándar. El autoescalado ha sido realizado para linealizar la respuesta de las variables y eliminar fuentes de interferencias en la varianza. Una vez creado el modelo se ha realizado la validación cruzada utilizada para la evaluación del análisis estadístico. Esta se ha llevado a cabo empleando subconjuntos al azar con seis particiones de los datos y veinte interacciones.

El CA ha sido empleado para la identificación de grupos o clases sin utilizar clases predefinidas. Los métodos del CA están basadas en la suposición de que las muestras que están posicionadas más cerca en el modelo son similares y así más probablemente pertenecen a una misma clase (Wise et al., 2006). Como en el PCA antes de crear en este caso el dendrograma los datos han sido sometidos a un pretratamiento con un autoescalado.

El PLS-DA es un método estadístico usado frecuentemente (Barker and Rayens 2003; Hobro *et al.* 2010, Kuligowski *et al.* 2011). En nuestro caso ha sido utilizado para la clasificación de muestras arqueológicas. Como set de calibración han sido utilizadas muestras arqueológicas inequívocamente clasificadas. Muestras arqueológicas, de las cuales no era posible identificar la clase perteneciente, han sido incluidas en el set para predecir la clase. Aquí también el autoescalado ha sido realizado. Una vez creado el modelo se ha realizado también la validación cruzada utilizada para la evaluación del análisis estadístico. Ésta, otra vez, se ha llevado a cabo empleando subconjuntos al azar con seis particiones de los datos y veinte interacciones.

El número óptimo de variables latentes para calcular el modelo de PLS-DA se establece en base a la tasa de errores de clasificación del conjunto de datos de calibración. Los resultados del VIP (Importancia de la Variable en la Proyección) se emplean para facilitar la interpretación del vector de regresión PLS-DA. Los resultados del VIP se calculan teniendo en cuenta la importancia de cada variable en la proyección de un modelo de PLS; las variables con un resultado superior a un VIP se considera que tiene un impacto significativo en un modelo dado. Para evaluar la significación estadística de determinados parámetros de calidad de predicción del modelo PLS-DA, las pruebas de permutación con (i) una sola

validación cruzada (CV) y (ii) doble CV (2 CV) se han llevado a cabo empleando el conjunto de calibración. Las pruebas de permutación se basan en la comparación de la capacidad predictiva de un modelo de PLS-DA utilizando asignaciones reales de las clases a un número de modelos calculados después de la permutación aleatoria de la etiqueta de la clase. En resumen, una prueba de permutación es una simulación de la hipótesis nula de no diferencia entre clases (Knijnenburg, 2009). Combinado con una CV, el número de variables latentes se selecciona por adelantado para todos los modelos PLS-DA considerados, calculados utilizando etiquetas de clase reales y al azar. Los resultados de la prueba de permutación se puede expresar trazando la suma normalizada de los cuadrados (SSQ) frente a la correlación de la clase de vector permutado con el vector de clase real. Modelos alterados deberían proporcionar peores figuras del modelo original, si ese modelo no se ha creado por casualidad. El subconjunto de calibración se dividió de nuevo en un subconjunto de calibración dejando una muestra fuera del CV en la curva interna de la 2CV para cada subconjunto de calibración para determinar el número óptimo de variables latentes (LVs) del PLS que corresponden a la máxima predicción del coeficiente de correlación al cuadrado ( $Q^2$ ) que emplea un valor de número máximo de 5 LVs. Usando el subconjunto de calibración y el mejor número determinado de LVs, un modelo PLS ha sido calculado y aplicado para la clase de predicción del test del subconjunto.

Para evaluar la significación estadística de las separaciones de clase obtenidas después del 2CV, las distribuciones de los parámetros de calidad "errores de clasificación", " $Q^2$ " y "el área bajo de la curva de característica operativa del receptor" (AUROC) los valores desde las re-estimaciones después de la randomización de la clase repetidas 1000 veces, se compararon con los obtenidos utilizando asignaciones reales de clase. La estadística de  $Q^2$  se emplea con frecuencia para validar los modelos de discriminación, y también puede ser usada como una medida para la capacidad de predicción de clase. Se define como 1 menos la proporción de la suma de error de predicción de los cuadrados por encima de la suma total de los cuadrados del vector respuesta (Westerhuis et al. 2008a) e idealmente muestra un valor próximo a 1. Una separación perfecta está además reflejada por un valor de AUROC de 1 y la no separación se indica por los valores AUROC cerca de 0.5 (Westerhuis et al. 2008b, Wold et al. 2001).

### 1.5.2 Pruebas de Significación

Las pruebas estadísticas que se denominan de significación (Miller y Miller, 1983) se han realizado utilizando la hoja de cálculo Excel.

Para el cálculo de la desviación estándar de las muestras ha sido empleada la desviación estándar experimental (s) que es un estimador de la dispersión de los valores alrededor del valor medio, se obtiene calculando el siguiente algoritmo:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

El test de Dixon ha sido utilizado para el rechazo de los valores atípicos, dónde cuando  $Q_{calc} > Q_{95n}$  se rechaza  $X^*$ ;

$$Q_{calc} = \frac{X^* - X_{proximo}}{X^* - X_{alejado}}$$

$Q = (\text{valor sospechoso} - \text{valor más cercano}) / (\text{valor sospechoso} - \text{valor más alejado})$ .

Los resultados del método analítico empleado se han comprobado comparándolos a los valores de las muestras certificadas de referencia empleando la técnica estadística de la comparación de las medias de dos muestras.

En este caso partiendo de dos medias  $X_1$  y  $X_2$ , se ha tomado como hipótesis nula que los dos métodos (el nuestro método analítico y aquel utilizado para la medidas de la muestra certificada) dan el mismo resultado, comprobando anteriormente con el ensayo F de Snedecor que la hipótesis de que las desviaciones estándar de dos poblaciones normalmente distribuidas son iguales:

$$H_0: s_1^2 = s_2^2 ; F_{calc} = (s_1^2 / s_2^2) < F_{95, n-1, n-1}$$

$$\text{Si } s_1^2 = s_2^2$$



se calcula la varianza conjunta para obtener la comparación de dos medias  
 $H_0: X_1 = X_2$

a partir de las dos desviaciones estándar individuales  $s_1$  y  $s_2$  utilizando la ecuación:

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}$$

Se cumple  $H_0: X_1 = X_2$  cuando  $t_{cal} < t_{95}$ , , donde tiene  $n_1 + n_2 - 2$  grados de libertad.

$$t_{cal} = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{s^2 \left[ \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right]}}$$

Si  $s_1^2$  distinto  $s_2^2$

Se cumple  $H_0$  cuando  $t_{cal} < t_{95, gl}$ ;

$$t_{cal} = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{\left[ \frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right]}}$$

Para calcular el grado de libertad;

$$gl = \frac{\left( \frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{\left( \frac{\left( \frac{s_1^2}{n_1} \right)^2}{n_1 + 1} + \frac{\left( \frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{n_2 + 1} \right)} - 2$$

La propagación de errores aleatorios se ha empleado en los valores de mediciones experimentales que tienen incertidumbre debido a la medición de limitaciones en la técnica analíticas usadas, que se propagan a la combinación de los valores de mediciones en la función. Para el cálculo de la propagación de error aleatorio se ha empleado las siguientes expresiones:

$$\left( \frac{S_R}{R} \right)^2 = \left( \frac{S_A}{A} \right)^2 + \left( \frac{S_B}{B} \right)^2; \quad S_R = R \sqrt{\left( \frac{S_A}{A} \right)^2 + \left( \frac{S_B}{B} \right)^2}$$

**CAPÍTULO II**  
**CALIDAD DE LA METODOLOGÍA**  
**ANALÍTICA**



## II.1 Parámetros de medidas y elementos

Los equipos utilizados han sido optimizados en base al tipo de muestras analizadas, para obtener resultados reproducibles de los elementos analizados. En este apartado se mostrarán los parámetros utilizados por cada técnica analítica empleada y los analitos determinados.

### II.1.1 ICP-OES

Con el ICP-OES se han analizado 26 elementos y se han empleado tres patrones internos. En la tabla II.2 se muestran los elementos con sus longitudes de onda, los límites de detección y cuantificación del equipo y la  $R^2$  del ajuste de su calibración. Los LOD e LOQ de esta tabla corresponden a muestra considerando el procedimiento empleado.

<b>Flujos de Argon</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plasma 15 L/min</li> <li>• Auxiliar 0.2 L/min</li> <li>• Nebulizador 0.80 L/min</li> </ul>
<b>Potencia de radio frecuencia</b>	1300 Vatios
<b>Bomba peristáltica</b>	1.10 ml/min
<b>Diámetro interno tubos</b>	0.76 mm
<b>Calentador</b>	30°C
<b>Tiempo de estabilización del plasma</b>	15 sec
<b>Arranque Nebulizador</b>	Gradual
<b>Tiempo total de lavado entre muestras</b>	70 sec
<b>Visualización plasma</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Radial (Ca, Sr, Mg)</li> <li>• Axial (Elementos traza y REEs)</li> </ul>
<b>Parámetros de lectura</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiempo de lectura: 1min</li> <li>• Tiempo de demora: 50 sec</li> <li>• Replicas: 3</li> </ul>

Tab.II.1. Parámetros de medida empleados en los análisis de ICP-OES.

ELEMENTOS	SIMBOLO	W.L. [nm]	LOD	LOQ	R <sup>2</sup>
Calcio	Ca	317.933	1600	5400	0.9996
Estroncio	Sr	421.552	4	13	0.9995
Magnesio	Mg	285.213	0.4	1.3	0.9999
Zinc	Zn	206.2	0.4	1.2	0.9998
Cobre	Cu	327.393	0.11	0.4	0.9999
Bario	Ba	233.527	0.08	0.3	0.9999
Vanadio	V	290.88	0.07	0.2	0.9999
Manganeso	Mn	257.61	0.14	0.5	0.9997
Cadmio	Cd	228.802	0.05	0.17	0.9998
Plomo	Pb	220.353	0.6	1.8	0.9996
Cromo	Cr	267.716	0.06	0.2	0,9999
Cobalto	Co	238.892	0.01	0.3	0,9999
Niquel	Ni	231.604	0.17	0.6	0,9998
Lantano	La	408.672	0.04	0.13	0.9999
Cerio	Ce	413.764	0.03	0.11	0.9995
Praseodimio	Pr	390.844	0.4	1.2	0.9995
Neodimio	Nd	406.109	0.2	0.8	0.9998
Samario	Sm	359.26	0.2	0.7	0.9994
Europio	Eu	382.967	0.003	0.01	0.9996
Gadolinio	Gd	342.247	0.004	0.014	0.9995
Terbio	Tb	350.917	0.03	0.08	0.9997
Disproso	Dy	353.17	0.02	0.07	0.9995
Holmio	Ho	345.6	0.008	0.03	0.9997
Erbio	Er	337.271	0.11	0.4	0.9995
Tulio	Tm	346.22	0.04	0.12	0.9997
Iterbio	Yb	328.937	0.003	0.009	0.9999
Lutecio	Lu	261.542	0.003	0.009	0.9996
Escandio	Sc	361.383	0.002	0.006	0.9999
itrio	Y	371.029	0.006	0.02	0.9999
Rutenio	Ru*	240.272	-	-	-
Berilio	Be*	313.107	-	-	-
Renio	Re*	197.248	-	-	-

Tab.II.2. Análisis en ICP-OES . Longitudes de onda (W.L.). Límite de Detección (LOD) y Límite de Cuantificación (LOQ) expresados en µg/g de muestra, R<sup>2</sup> de 26 elementos.\*patrón interno.

### II.1.2 ICP-MS

Con el ICP-MS se han analizado 26 elementos y se ha empleado un patrón interno. En la tabla II.4 se muestra los elementos analizados con su masa correspondiente.

<b>Presión de vacío</b>	5x10 <sup>-5</sup> torr
<b>Flujo Argón nebulizador</b>	0.92 L/min
<b>Potencia radio frecuencia</b>	1100 Watts
<b>Bomba</b>	20 rpm
<b>Diámetro interno tubos</b>	0,76 mm
<b>Voltaje lentes</b>	6.5-8.5 volts
<b>Voltaje detector analógico</b>	-1950 volts
<b>Voltaje detector de pulsos</b>	1050 volts
<b>Tiempo de estabilización del plasma</b>	15 sec
<b>Tiempo total de lavado entre muestras</b>	60 sec
<b>Parámetros de lectura</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiempo de permanencia por UMA: 50ms</li> <li>• Barridos: 20</li> <li>• Lecturas: 1</li> <li>• Réplicas: 3</li> </ul>

Tab.II.3 Parámetros de medida empleados en los análisis de ICP-MS.

ELEMENTO	SIMBOLO	ms [Da]	LOD	LOQ	R <sup>2</sup>
Lantano	La	139	0.0004	0.0014	0.9997
Cerio	Ce	140	0.0005	0.0018	0.9997
Praseodimio	Pr	141	0.0001	0.00032	0.9997
Neodimio	Nd	142	0.0003	0.001	0.9985
Samario	Sm	152	0.00035	0.0011	0.9999
Europio	Eu	151	0.00005	0.00018	0.9998
Gadolinio	Gd	158	0.00015	0.0005	0.9998
Terbio	Tb	159	0.00005	0.00017	0.9977
Dispro시오	Dy	162	0.00001	0.00004	0.9998
Holmio	Ho	165	0.00003	0.00011	0.9983
Erbio	Er	166	0.00013	0.0005	0.9999
Tulio	Tm	169	0.000016	0.00005	0.9985
Iterbio	Yb	172	0.00007	0.0002	0.9999
Lutecio	Lu	175	0.000017	0.00006	0.9991
Escandio	Sc	45	0.013	0.04	0.9998
Itrio	Y	89	0.0005	0.0016	0.9996
Bario	Ba	138	0.00019	0.0006	0.9992
Bismuto	Bi	209	0.0006	0.002	0.9999
Cadmio	Cd	111	0.00017	0.0006	0.9995
Cromo	Cr	52	0.01	0.3	0.9986
Cobalto	Co	59	0.0004	0.0014	0.9986
Cobre	Cu	63	0.009	0.03	0.9991
Plomo	Pb	207	0.0007	0.002	0.9996
Litio	Li	7	0.0002	0.0008	0.9994
Manganeso	Mn	55	0.004	0.015	0.9983
Molibdeno	Mo	95	0.0011	0.004	0.9998
Niquel	Ni	60	0.007	0.02	0.9996
Estroncio	Sr	88	0.0005	0.0015	0.9999
Talio	Tl	205	0.00008	0.0003	0.9999
Titanio	Ti	47	0.09	0.3	0.9999
Vanadio	V	51	0.7	2	0.9985
Zinc	Zn	64	0.015	0.05	0.9998
Rodio	Rh*	103	-	-	-

Tab.II.4. Análisis en ICP-MS. Masa (ms). Límite de Detección (LOD) y Límite de Cuantificación (LOQ) expresados en  $\mu\text{g/g}$  de muestra, R<sup>2</sup> de 26 elementos.\*patrón interno.

### II.1.3 Analizador de Mercurio DMA-80

N.	Tiempo	Temperatura
1	00:01:00	200°C
2	00:02:00	650°C
3	00:01:00	650°C
Inicio máximo de temperatura 200°C		
Purga 50 sec		
Analito Hg		

Tab.II.5. Parámetros de medida empleados en los análisis del Analizador de Mercurio

ELEMENTO	W.L.	LOD	LOQ	R <sup>2</sup>
Hg	253.65	0.0006	0.002	0.9999

Tab.II.6. Longitud de onda (W.L.). Límite de Detección (LOD) y Límite de Cuantificación (LOQ) expresados en µg/g de muestra, R<sup>2</sup> de Mercurio.

### II.1.4 HG-AFS

Flujo de argon portador	250 mL/min
Flujo de argon de secado	2.5 L/min
Flujo portador muestras y patrones	9 mL/min
Flujo de NaBH <sub>4</sub>	4.5 mL/min
Corriente de la primera descarga mA	27.5 MHz
Corriente de la segunda descarga mA	30 MHz
Tiempo de demora	15 segundos
Tiempo de análisis	30 segundos
Tiempo de retorno de línea base	30 segundos
Analito	As

Tab.II.7. Parámetros de medida empleados en los análisis de HG-AFS.



ELEMENTO	W.L.	LOD	LOQ	R <sup>2</sup>
As	200nm	0.02	0.08	0.9999

Tab.II.8. Longitud de onda (W.L.). Límite de Detección (LOD) y Límite de Cuantificación (LOQ) expresados en µg/g de muestra, R<sup>2</sup> de Arsénico.

## II.2 Muestras certificadas y muestra control

Como se ha comentado anteriormente en el apartado I.4, para la evaluación de la exactitud del método analítico han sido utilizadas las muestras certificadas Bone Ash NIST 1400 (hueso), GBW07408 (suelo), Coal Fly Ash NIST 1633C (cenizas) y una muestra control de hueso arqueológico MF, siendo sometidas al mismo tratamiento que la muestras objeto de estudio. BONE ASH NIST 1400 (hueso), GBW07408 (suelo) y MF han sido utilizadas para el control del análisis de ICP-OES y ICP-MS. Mientras que para el análisis de As con HG-AFS han sido usadas Bone ash NIST 1400 y GBW07408. Para el análisis de Hg en el Analizador de Mercurio DMA-80 la muestra certificada analizada ha sido la Coal Fly Ash NIST 1633C.

## II.3 Exactitud y precisión método empleado

### *II.3.1 Comparación de medias y varianza conjunta en los análisis de ICP-OES e ICP-MS*

Como se ha descrito en el apartado I.5.2 se han empleado pruebas de significación estadísticas para la comprobación del método utilizado. Los resultados del método analítico empleado se han comprobado comparándolos con los valores de las muestras certificadas de referencia, empleando la técnica estadística de comparación de medias y varianza de dos muestras. En las tablas II.9 y II.10 se muestran las medias con sus desviaciones estándar, de las muestras certificadas medidas (BONE ASH NIST 1400 y GBW07408) y sus valores certificados.

El.	W.L	V. OBT.	s	V. CERT.	s
Ca*	317.9	380	30	381,8	1.3
Mg	285.2	7190	320	6840	130
Sr	421.6	280	30	249	7
Zn	206.2	178	21	181	3
Cu	327.4	2	0.7	2.3	-
Ba	233.5	216	33	240†	RSD (%) 4.3
V	290.9	1.09	2	0.769†	RSD (%) 12
Mn	257.6	16	2	17	-
Cd	228.802	-	-	-	-
Pb	220.4	5	1.5	9.07	0.12
Cr	267.7	8	3	-	-
Co	238.892	-	-	0.1317†	RSD (%) 6.1
Ni	231.6	4.5	1.3	5.75†	RSD (%) 6.2
La	408.672	1.02	0.5	0.386†	RSD (%) 21
Ce	413.764	1	2	0.821†	RSD (%) 12
Pr	390.844	-	-	0.0860†	RSD (%) 14
Nd	406.109	4	8	0.316†	RSD (%) 5.9
Sm	359.26	-	-	0.0595†	RSD (%) 7.9
Eu	382.967	0.011	0.028	-	-
Gd	342.247	0.4	0.2	0.064†	RSD (%) 16
Tb	350.917	0.2	0.3	0.00963†	RSD (%) 8.8
Dy	353.17	0.03	0.05	0.0479†	RSD (%) 5.2
Ho	345.6	0.095	0.14	-	-
Er	337.271	-	-	0.0254†	RSD (%) 10
Tm	346.22	-	-	0.00343†	RSD (%) 16
Yb	328.937	0.06	0.05	0.0183†	RSD (%) 16
Lu	261.542	0.006	0.008	-	-
Sc	361.383	0.02	0.04	-	-
Y	371.029	0.31	0.06	0.288	RSD (%) 8.7
El.	MS	V. OBT.	s	V. CERT.	s
La	139	0.603	0.11	0.386†	RSD (%) 21
Ce	140	0.99	0.2	0.821†	RSD (%) 12
Pr	141	0.12	0.03	0.0860†	RSD (%) 14
Nd	142	0.5	0.2	0.316†	RSD (%) 5.9
Sm	152	0.312	0.102	0.0595†	RSD (%) 7.9
Eu	151	0.11	0.04	-	-
Gd	158	0.09	0.02	0.064†	RSD (%) 16
Tb	159	0.015	0.004	0.00963†	RSD (%) 8.8
Dy	162	0.06	0.02	0.0479†	RSD (%) 5.2
Ho	165	0.014	0.005	-	-
Er	166	0.0354	0.0104	0.0254†	RSD (%) 10
Tm	169	0.005	0.002	0.00343†	RSD (%) 16

Yb	172	0.029	0.009	0.0183†	RSD (%) 16
Lu	175	0.005	0.002	-	-
Sc	45	0.4	0.2	-	-
Y	89	0.33	0.05	0.288†	RSD (%) 8.7
Ba	138	349	69	240†	RSD (%) 4.3
Bi	209	0.015	0.006	0.0113†	RSD (%) 3.0
Cd	111	0.06	0.05	-	-
Cr	52	1.3	0.5	-	-
Co	59	1.3	0.5	0.1317†	RSD (%) 6.1
Cu	63	2.8	0.7	2.3	-
Pb	207	12	4	9,07	0,12
Li	7	1.6	1.4	0.95†	RSD (%)14
Mn	55	23	9	17	-
Mo	95	0.28	0.05	-	-
Ni	60	29	10	5.75†	RSD (%) 6.2
Sr	88	306	55	249	7
Tl	205	0.032	0.103	0.00712†	RSD (%) 2.6
Ti	47	760	320	-	-
V	51	1.3	0.5	0.769†	RSD (%) 12
Zn	64	130	40	181	3

Tab.II.9.Valores de BONE ASH NIST 1400 expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Valor obtenido (V.OBT). Valor certificado (V.CERT.). Longitud de onda (W.L). Masa (MS). Desviación estándar (s). \*valores en  $\text{mg/g}$ . † valores obtenidos por Hinners et al., 1998.

En el caso de la muestra certificada de hueso BONE ASH NIST 1400 en la tabla II.9 se muestran los resultados obtenidos con la técnica analítica del ICP-OES e ICP-MS. Comparando los valores medidos (V.OBT) de Ca, Mg, Sr, Zn y Pb medidos en ICP-OES con los valores certificados (V.CERT.) se obtiene una  $t \text{ tab.} < 95\%$  en el caso de Ca y Sr, por Mg y Sr la  $t \text{ tab.} < 98\%$  lo cual significa que las muestras certificadas medidas son estadísticamente semejantes a la muestras certificadas tabuladas y solamente en el caso del Pb no se han obtenido valores comparables. Los valores obtenidos con el ICP-MS de Pb, Sr, y Zn comparados con los valores certificados (V.CERT.) equivalen a una  $t \text{ tab.} < 95\%$ . El Pb medido en ICP-MS presenta valores comparables. En el caso de las tierras raras (REEs) y algunos elementos traza han sido tomados en consideración como valores de referencia los resultados de la muestra certificada presentados por Hinners et al. (1998).

Comparando los valores de estos autores con los resultados obtenidos se observa que hay una mayor semejanza entre los valores de REEs medidos en ICP-MS que los obtenidos en ICP-OES. En otros elementos trazas como Ba y Ni los resultados son más elevados en los valores obtenidos en ICP-MS que en ICP-OES comparados con los valores de Hinnert et al. (1998).

Para el caso de la muestra certificada de suelo GBW07408 en la tabla II.10 se indican los resultados obtenidos con las técnicas analíticas del ICP-OES e ICP-MS. Comparando los valores medidos (V.OBT) con el ICP-OES de Ca, Mg, Sr, Zn, Cu, Ba, V, Mn, Pb, Cr, Ni con los valores certificados (V.CERT.) se obtiene una  $t_{cal}$  inferior a la  $t_{tab}$  para el  $< 95\%$  en el caso de Ca y Mg, para Sr, Zn, Cu, Ba, V, Mn, Pb, Cr, Ni no se han obtenido valores comparables, todos ellos por defecto, seguramente debido al empleo del método de digestión que no permite una digestión completa de las especies de estos elementos presentes en los suelos. Los valores obtenidos con el ICP-MS de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, Ba, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, Sr, Tl, Ti, V, Zn comparados con los valores certificados (V.CERT.) presentan una  $t_{cal}$  que equivale a una  $t_{tab} < 95\%$  en el caso de La, Ce, Pr, Eu, Tb, Dy, y una  $t_{tab} < 98\%$  por Sm, Ho, Tm, Co, no han sido obtenidos valores comparables para los elementos como Nd, Gd, Er, Yb, Lu, Sc, Y, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, Sr, Tl, Ti, V, Zn en la mayoría de los casos debido al empleo del método de digestión que no permite una digestión completa de las especies de estos elementos presentes en los suelos.

EL.	W.L	V. OBT.	s	V. CERT.	s
Ca	317.9	64228	4000	59105	1200
Mg	285.2	10500	200	10200	700
Sr	421.55	131	3	236	13
Zn	206.2	58	0.9	68	4
Cu	327.4	21	0.5	24.3	1.2
Ba	233.5	139	3	480	23
V	290.9	38	0.7	81	5
Mn	257.6	505	11	650	23
Pb	220.4	8	0.4	21	2
Cr	267.7	32	0.8	68	6

Ni	231.6	26	0.6	31.5	1.8
<b>EL.</b>	<b>MS</b>	<b>V. OBT.</b>	<b>s</b>	<b>V. CERT.</b>	<b>s</b>
La	139	39	0.7	36	3
Ce	140	60	3	66	7
Pr	141	9.02	0.13	8.3	0.8
Nd	142	41	2	32	2
Sm	152	6.6	0.1	5.9	0.4
Eu	151	1.28	0.02	1.2	0.1
Gd	158	6.4	0.12	5.4	0.5
Tb	159	0.94	0.02	0.89	0.08
Dy	162	4.3	0.08	4.8	0.4
Ho	165	0.84	0.02	0.97	0.08
Er	166	2.09	0.05	2.8	0.2
Tm	169	0.29	0.006	0.46	0.07
Yb	172	1.68	0.03	2.8	0.2
Lu	175	0.26	0.005	0.43	0.04
Sc	45	4.34	0.13	11.7	0.7
Y	89	14	0.4	26	2
Ba	138	265	8	480	23
Bi	209	0.7	0.009	0.3	0.04
Cd	111	0.21	0.03	0.13	0.02
Cr	52	37	1.1	68	6
Co	59	12.3	0.4	12.7	1.1
Cu	63	16	0.4	24.3	1.2
Pb	207	34	0.8	21	2
Li	7	28.6	1.1	35	2
Mn	55	448	15	650	23
Mo	95	0.93	0.05	1.16	0.1
Ni	60	23.2	0.6	31.5	1.8
Sr	88	173	6	240	10
Tl	205	0.45	0.009	0.58	0.06
Ti	47	353	23	3800	120
V	51	44	1.2	81	5
Zn	64	49	1.7	68	4

Tab.II.10. Valores de GBW07408 expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Valor obtenido (V.OBT). Valor certificado (V.CERT.). Longitud de onda (W.L). Masa (MS). Desviación estándar (S).

### ***II.3.2 Comparación de medias y varianza conjunta en muestra de suelo digerida con ácido fluorhídrico (ICP-OES e ICP-MS)***

Como se ha indicado previamente en el apartado I.4.2.1, se ha experimentado un método de ataque total con ácido fluorhídrico (HF) en muestras de suelos para

averiguar cuáles elementos se ven significativamente afectados por la digestión parcial empleada y experimentar las ventajas y desventajas de emplear un ataque total más agresivo.

Para este ensayo se ha empleado la muestra certificada de suelo GBW07408 para la cual se muestran los resultados obtenidos con las técnicas analíticas del ICP-OES e ICP-MS en la tabla II.11. Comparando los valores medidos (V.OBT) con el ICP-OES de Ca, Mg, Sr, Zn, Cu, Ba, V, Mn, Pb, Cr y Ni con los valores certificados (V.CERT.) se obtiene una  $t_{tab.} < 95\%$  en el caso del Mg, Zn, Ba, V, Mn, Cr y Ni y se ha obtenido una  $t_{cal.}$  equivalente a una  $t_{tab.} < 98\%$  por el Cu solamente, no han sido obtenidos valores comparables para Ca, Sr y Pb. Los valores obtenidos por ICP-MS de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, Ba, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, Sr, Tl, Ti, V y Zn comparados con los valores certificados (V.CERT.) equivalen a una  $t_{tab.} < 95\%$  en el caso del Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Cr, Mo, Ni y Sr, y una  $t_{tab.} < 98\%$  por Ce, Tb y Bi. No han sido obtenidos valores comparables en elementos como La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y, Ba, Cd, Co, Cu, Pb, Li, Mn, Tl, Ti, V y Zn en la mayoría de los casos con valores por exceso.

EL.	W.L.	V. OBT.	s	V.CERT.	s
Ca	317.9	64500	115	59105	1200
Mg	285.2	15254	84	14352	700
Sr	421.55	280	4	236	13
Zn	206.2	68	3	68	4
Cu	327.4	21.7	1	24.3	1.2
Ba	233.5	522	13	480	23
V	290.9	86	1.4	81	5
Mn	257.6	679	14	650	23
Pb	220.4	LOQ	-	21	2
Cr	267.7	70	2	68	6
Ni	231.6	30.5	1.4	31.5	1.8
EL.	MS	V. OBT.	s	V.CERT.	s
La	139	52	2	36	3
Ce	140	82	2	66	7
Pr	141	12	0.3	8.3	0.8
Nd	142	49	1.2	32	2
Sm	152	8.18	0.25	5.9	0.4

Eu	151	1.6	0.05	1.2	0.1
Gd	158	7.13	0.21	5.4	0.5
Tb	159	1.04	0.03	0.89	0.08
Dy	162	5.19	0.13	4.8	0.4
Ho	165	1.06	0.03	0.97	0.08
Er	166	2.95	0.08	2.8	0.2
Tm	169	0.42	0.014	0.46	0.07
Yb	172	2.7	0.09	2.8	0.2
Lu	175	0.4	0.01	0.43	0.04
Sc	45	32	2	11.7	0.7
Y	89	22.5	0.2	26	2
Ba	138	566	27	480	23
Bi	209	0.4	0.02	0.3	0.04
Cd	111	0.23	0.005	0.13	0.02
Cr	52	77	1.5	68	6
Co	59	16	0.5	12.7	1.1
Cu	63	27	0.4	24.3	1.2
Pb	207	26	0.6	21	2
Li	7	76	4	35	2
Mn	55	569	12	650	23
Mo	95	1.11	0.07	1.16	0.1
Ni	60	30.8	0.8	31.5	1.8
Sr	88	258	17	236	13
Tl	205	0.7	0.04	0.58	0.06
Ti	47	3241	58	3800	120
V	51	100	3	81	5
Zn	64	79	3	68	4

Tab.II.11. Valores de GBW07408 expresados en  $\mu\text{g/g}$  y digerida con HF (Ácido Fluorhídrico). Valor obtenido (V.OBT). Valor certificado (V.CERT.). Longitud de onda (W.L). Masa (MS). Desviación estándar (S).

Este método, empleando ácido fluorhídrico, disuelve totalmente la muestra pero su utilización es más compleja, lenta y laboriosa, peligrosa y no consigue obtener mejores resultados probablemente debido a la mayor dilución que implica el procedimiento por menor cantidad de muestra digerida y por el importante incremento salino al enmascarar el exceso de ácido fluorhídrico, incompatible con los sistemas de ICP-OES e ICP-MS, con la adición de ácido bórico en abundante exceso. Ello también implica un mayor efecto matriz. Todo ello puede perjudicar significativamente la determinación de muchos elementos y, por ello, no se ha

considerado la digestión con ácido fluorhídrico como mejor procedimiento para procesar el elevado número de muestras de suelo de esta tesis.

### ***II.3.3 Comparación de medias y varianza conjunta obtenidas por relación El/Ca y El/Ce en muestra de suelo (ICP-OES e ICP-MS)***

Habiendo asumido que la digestión del suelo empleada no ha sido completa para la mayoría de elementos, se ha obtenido la relación entre los resultados de los elementos con el Ca (El/Ca) y con el Ce (El/Ce), elementos más estables y donde la digestión de estos ha sido total. Estas mismas relaciones se han realizado con los resultados de la digestión más agresiva con ácido fluorhídrico. En la tabla II.12 se pueden observar que elementos mantienen constantes las relaciones El/Ca y El/Ce de los resultados obtenidos con digestión parcial del suelo, con digestión del suelo por medio de ácido fluorhídrico y con los valores certificados (GBW07408). En la tabla II.12 se muestran los resultados obtenidos (El/Ca) para los elementos medidos con el ICP-OES. De otro lado los elementos medidos con ICP-MS se han relacionado con el Ce (El /Ce). Comparando los valores obtenidos de los elementos por medio de una digestión parcial por algunos elementos (V.OBT. El/Ca y El/Ce) con los valores certificados (V.CERT. El/Ca y El/Ce) se obtienen valores semejantes en el caso de Mg, Zn, Cu, Mn, V, Ni, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, Ba, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, Sr, Tl y Zn. Por Sr, Pb, Cr, los valores de V.OBT son alrededor del 50% inferiores a V.CERT.

No han sido obtenidos valores comparables en el caso de Ba y Ti. Comparando los valores de El/Ca y El/Ce obtenidos con el tratamiento en ácido fluorhídrico se obtienen valores semejantes en el caso de todo los elementos. Se puede observar que empleando las relaciones El/Ca y El/Ce se muestran diferencias importantes entre los dos métodos de digestión solamente por los contenidos de Ba y Ti en suelo.

El/Ca	V.OBT.	V.OBT.(HF)	V.CERT.
Mg /Ca	199000	236495	243000
Sr/Ca	2000	4341	4000
Zn /Ca	1000	1054	1000



Cu /Ca	400	336	400
Ba /Ca	3000	8093	8000
V/Ca	700	1333	1000
Mn /Ca	9000	10527	10000
Pb /Ca	200	3	400
Cr /Ca	600	1085	1000
Ni/Ca	500	473	500
<b>El/Ce</b>	<b>V.OBT.</b>	<b>V.OBT.(HF)</b>	<b>V.CERT.</b>
La/Ce	660	634	550
Pr/Ce	150	146	130
Nd/Ce	690	598	480
Sm/Ce	110	100	90
Eu/Ce	20	20	20
Gd/Ce	106	87	82
Tb/Ce	16	13	13
Dy/Ce	70	63	70
Ho/Ce	14	13	15
Er/Ce	30	36	40
Tm/Ce	5	5	7
Yb/Ce	27	33	42
Lu/Ce	4	5	7
Sc/Ce	162	394	177
Y/Ce	304	274	394
Ba/Ce	4200	6902	7300
Bi/Ce	3	5	5
Cd/Ce	6	3	2
Cr/Ce	1070	939	1030
Co/Ce	370	195	190
Cu/Ce	580	329	480
Pb/Ce	430	317	320
Li/Ce	960	927	530
Mn/Ce	15200	6939	9800
Mo/Ce	20	14	20
Ni/Ce	800	376	480
Sr/Ce	3700	3146	3600
Tl/Ce	6	9	9
Ti/Ce	11000	39524	58000
V/Ce	1400	1220	1230
Zn/Ce	1400	963	1030

Tab.II.12.Valores de GBW07408. Valor obtenido (S.OBT). Valor obtenido (S.OBT) utilizando (ácido fluorhídrico (HF)).Valor certificado (S.CERT.). Relación Elemento/Ca (El/Ca) y relación Elemento/Ce (El/Ce) multiplicado por 1000000 (1E+06).

### II.3.4 Comparación de medias y varianza conjunta en analizador de mercurio DMA-80

La muestra certificada de cenizas Coal Fly Ash 1633C ha sido analizada en el analizador de mercurio DMA-80. En la tabla 13 se reportan los resultados obtenidos. Comparando los valores medidos de Hg (V.OBT) se obtiene una  $t_{tab.} < 95\%$ .

EL.	W.L	V. OBT.	s	V. CERT.	s
Hg	253.65nm	1.0049	0.04	1.005	0.22

Tab.II.13. valores de Coal Fly Ash 1633C expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Valor obtenido (V.OBT). Valor certificado (C.CERT.). Longitud de onda (W.L). Desviación estándar (s).

### II.3.5 Comparación de medias en el HG-AFS

La muestra certificada de Bone Ash NIST 1400 analizada en HG-AFS. En la tabla II.14 se reportan los resultados de arsénico (As) obtenidos. Los valores medidos de As (B.OBT) son similares al valor de la muestras certificada.

EL.	W.L	V. OBT.	s	V. CERT.	s
As	200nm	0.3	0.2	0.4	-

Tab.II.14. Valores de Bone NIST Ash 1400 expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Valor obtenido (V.OBT). Valor certificado (V.CERT.). Longitud de onda (W.L). Desviación estándar (s).

## II.4 Test de reproducibilidad

Como se ha descrito en el apartado I.5.2, la prueba de significación de la propagación de errores aleatorios se ha empleado en los valores de mediciones experimentales para la estimación de la reproducibilidad del método empleado.

Se presentan los resultados de cada sesión de medida de las muestras certificadas (Bone ash NIST 1400 y GBW07408) y la muestra control (MF) con sus desviaciones ( $x \pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ), calculados con;

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

, donde el valor de  $n$  corresponde a tres medidas de la muestra en la misma sesión. Estos valores se han comparado con la media y desviación absoluta de todas las sesiones (STBmed.x, MFmed.x, STSmed.x;  $\bar{x}\pm s$ ) por cada elemento analizado.

#### II.4.1 Bone Ash NIST 1400 (ICP-OES)

La muestra certificada BONE ASH NIST 1400 (STB) se ha medido a lo largo de las sesiones con la técnica analítica del ICP-OES. En las figuras II.1, II.2, II.3, II.4, II.5, II.6, II.7, se exponen los resultados (STB) con su desviación ( $x \pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ) para cada sesión de algunos de los elementos analizados (anexo A1). Cada figura se ha conformado en función del valor medio conjunto de todas las sesiones y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). En la figura II.1 se presentan los resultados del Ca expresados en mg/g. Las 24 sesiones se distribuyen dentro de los ejes de STBmed.x en el  $\bar{x}\pm s$  excepto en dos ocasiones. Consecuentemente se deduce por la siguiente distribución que el método es reproducible para la medida de este elemento (Ca).

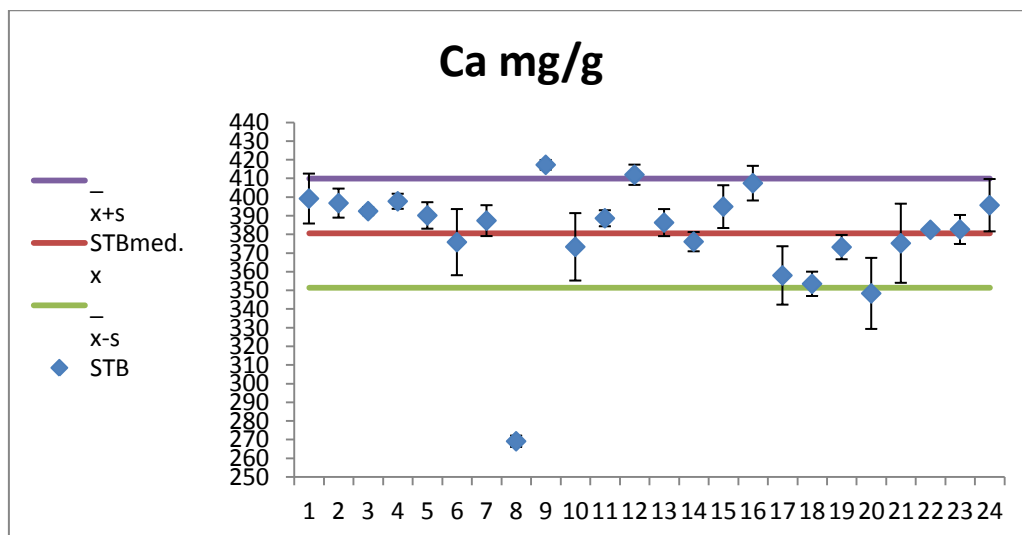


Fig.II.1. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x \pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Ca expresados en mg/g. Análisis en ICP-OES.

En figura II.2 las 24 sesiones de medidas de Sr han sido comparadas con la media y desviación absoluta (STBmed.x;  $\bar{x}\pm s$ ) donde todos los puntos se sitúan dentro de intervalo de los ejes, con un  $\bar{x}\pm s$  alrededor de 240  $\mu\text{g/g}$  y  $\bar{x}\pm s$  cerca de 320  $\mu\text{g/g}$ .

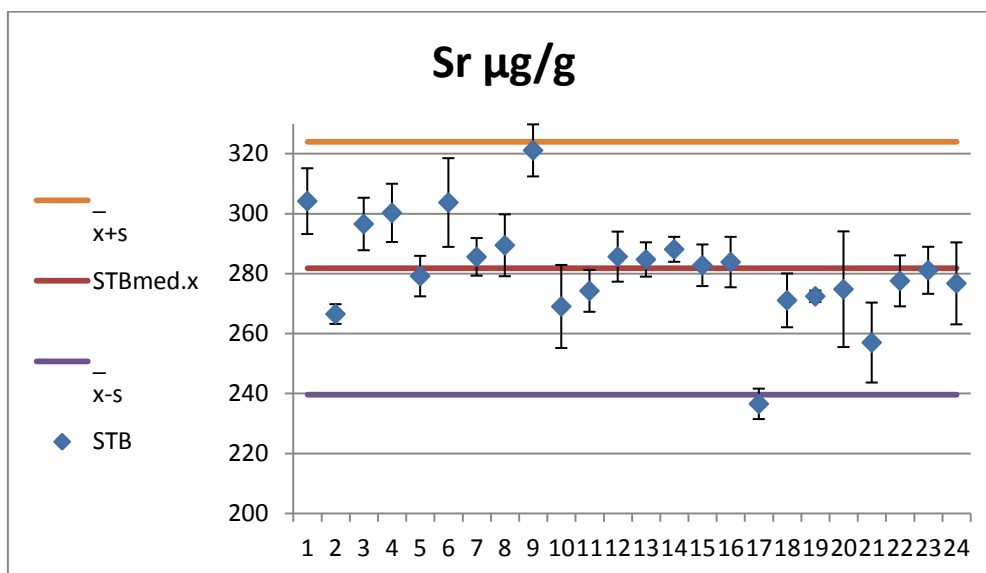


Fig.II.2. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones  $(\frac{x\pm st.}{\sqrt{n}})$ . Valores de Sr expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Análisis en ICP-OES.

En el caso del magnesio Mg (Fig.II.3) los resultados expresados en  $\mu\text{g/g}$  muestran que de los 24 puntos 21 se distribuyen dentro del intervalo de los ejes de la media de la muestra certificada (STBmed.x) excepto un caso que se sale de los ejes por exceso. El método se puede considerar apropiado por la medición del Mg.

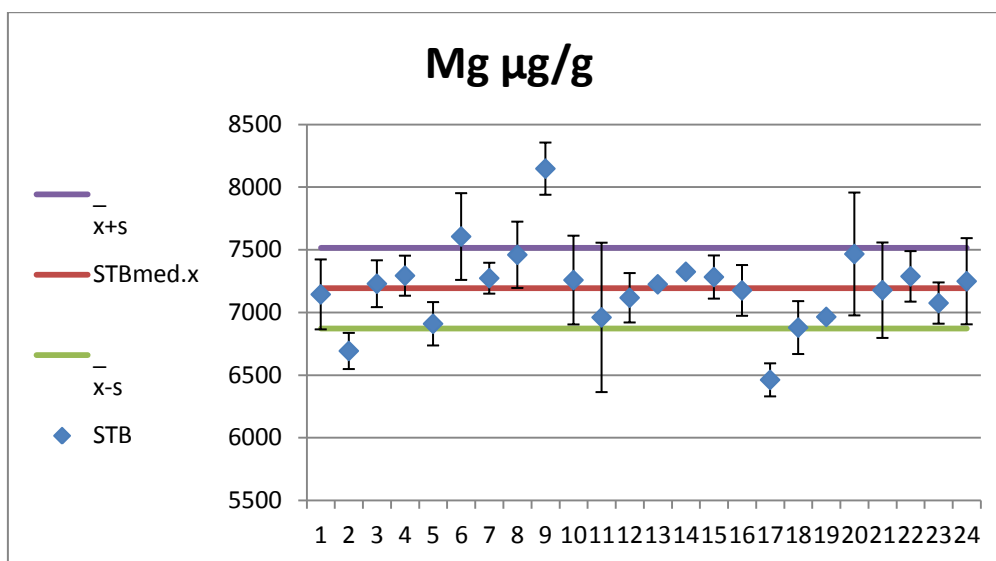


Fig.II. 3. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x\pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Mg expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Análisis en ICP-OES.

Para el zinc (Zn) (Fig. II.4) los resultados expresados en  $\mu\text{g/g}$  muestran que, de los 23 puntos 19 se distribuyen dentro del intervalo de los ejes de la muestra certificada (STBmed.x) excepto en 4 casos. También por este elemento el método empleado se puede considerar válido. En el caso del plomo (Pb) (Fig.II.5) los resultados expresados en  $\mu\text{g/g}$  muestran que de los 20 puntos solamente en un caso no se distribuyen dentro de los ejes de la media de STBmed.x y su desviación absoluta ( $\bar{x}\pm s$ ). En la figura II.6 las 20 sesiones de medidas de Cu han sido comparadas con la media y desviación absoluta (STBmed.x;  $\bar{x}\pm s$ ); todos los puntos excepto cuatro se sitúan dentro del intervalo de los ejes, con un  $\bar{x}\pm s$  de 1.29  $\mu\text{g/g}$  y  $\bar{x}\pm s$  cerca de 2.72  $\mu\text{g/g}$ . En la figura 7 se presentan los resultados del manganeso (Mn) expresados en  $\mu\text{g/g}$ . De los 24 puntos 21 se distribuyen dentro del intervalo de STBmed.x en el  $\bar{x}\pm s$ . En caso del Mn la distribución indica que el método es reproducible para la medida de este elemento.

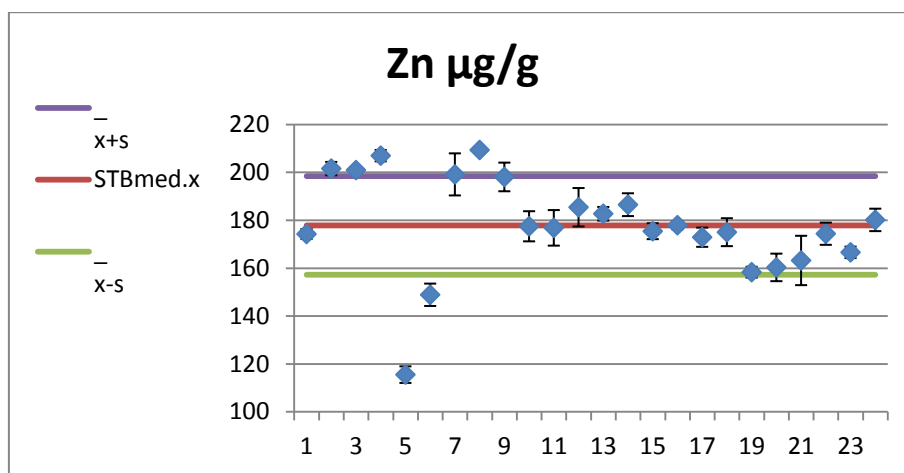


Fig.II.4. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x\pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Zn expresados en µg/g. Análisis en ICP-OES.

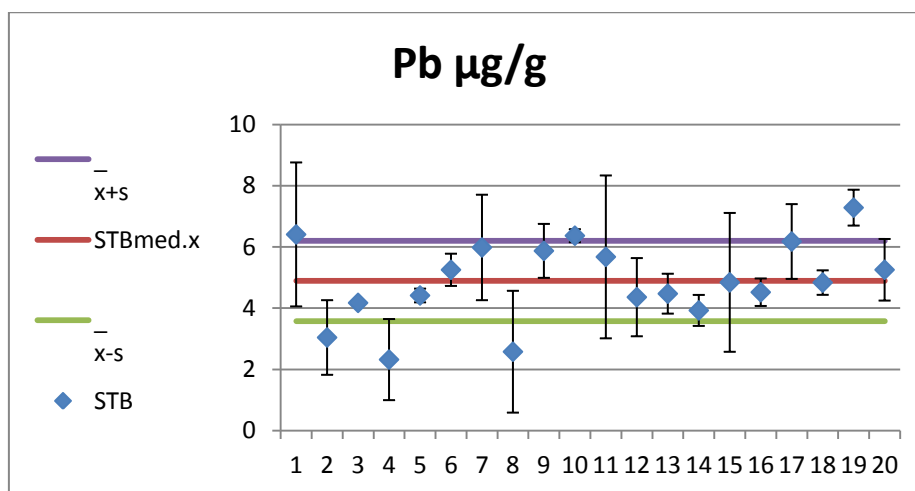


Fig.II.5. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x\pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Pb expresados en µg/g. Análisis en ICP-OES.

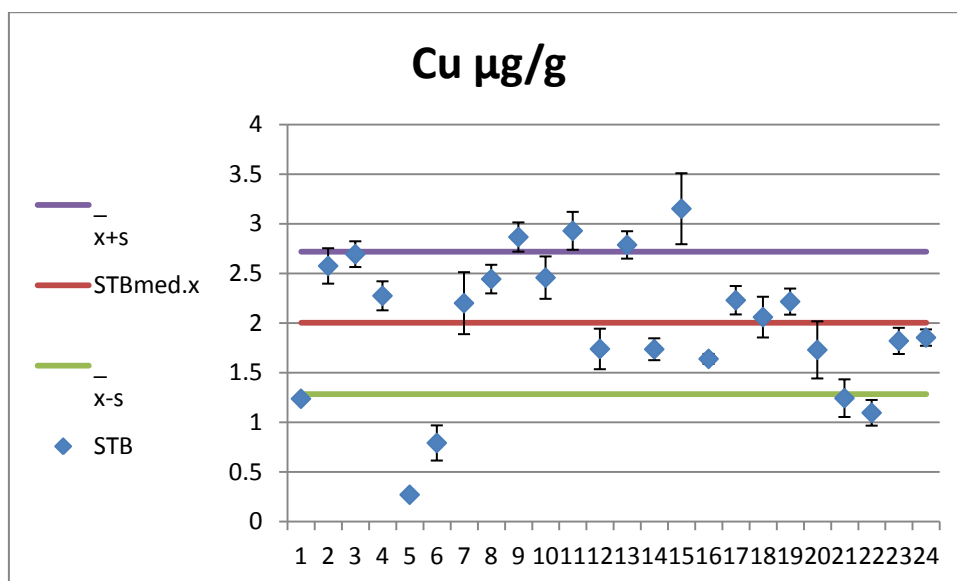


Fig.II.6. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x\pm\frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Cu expresados en µg/g. Análisis en ICP-OES.

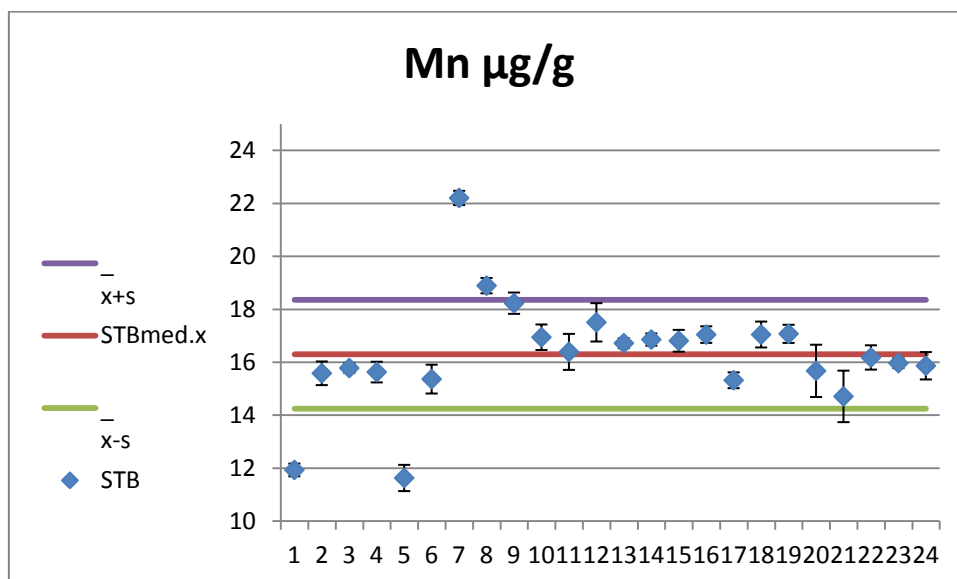


Fig.II.7. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x\pm\frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Mn expresados en µg/g. Análisis en ICP-OES.

Los resultados de Ba, V, Cd, Cr, Co, Ni, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc e Y se muestra en el anexo A1. Como se puede observar los elementos traza Cd y Co y la tierras raras (REEs) en elementos como el Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy y Tm, presentan en la mayoría de las sesiones valores por debajo de los límites de cuantificación (LOQ), esto está relacionado con la sensibilidad de la técnica analítica empleada (ICP-OES). Por los elementos trazas y REEs restantes (Ba, V, Cr, Ni, La, Gd, Ho, Er, Yb, Lu, Sc, Y) la mayoría de los valores se sitúan en el intervalo de las medias y desviaciones (STBmed;  $\bar{x} \pm s$ ) correspondientes a cada elemento (anexo A1).

#### ***II.4.2 Bone Ash NIST 1400 (ICP-MS)***

La muestra certificada BONE ASH NIST 1400 se ha medido en diferentes sesiones también con la técnica analítica del ICP-MS (anexo A2). En las figuras II.8, II.9, II.10, II.11, II.12, II.13, II.14, II.15, II.16, II.17, II.18, II.19, II.20, II.21, II.22, II.23, II.24, II.25, II.26, II.27, II.28, II.29, II.30, II.31, II.32, II.33, II.34, II.35, II.36, II.37, II.38, II.39 se muestran los resultados de las diferentes sesiones de medidas (STB) que han sido comparados con la media y desviación absoluta (STBmed.x;  $x \pm s$ ) y están expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Observando la media y desviación absoluta (STBmed.x;  $\bar{x} \pm s$ ) de las tierras raras (Fig.II.8-II.23), en secuencia La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y, y de los elementos traza Ba, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, Sr, Tl, Ti, V, Zn se puede constatar que la mayoría de los valores se sitúan en el intervalo de las medias y desviaciones (STBmed.x;  $\bar{x} \pm s$ ) correspondientes a cada elemento.



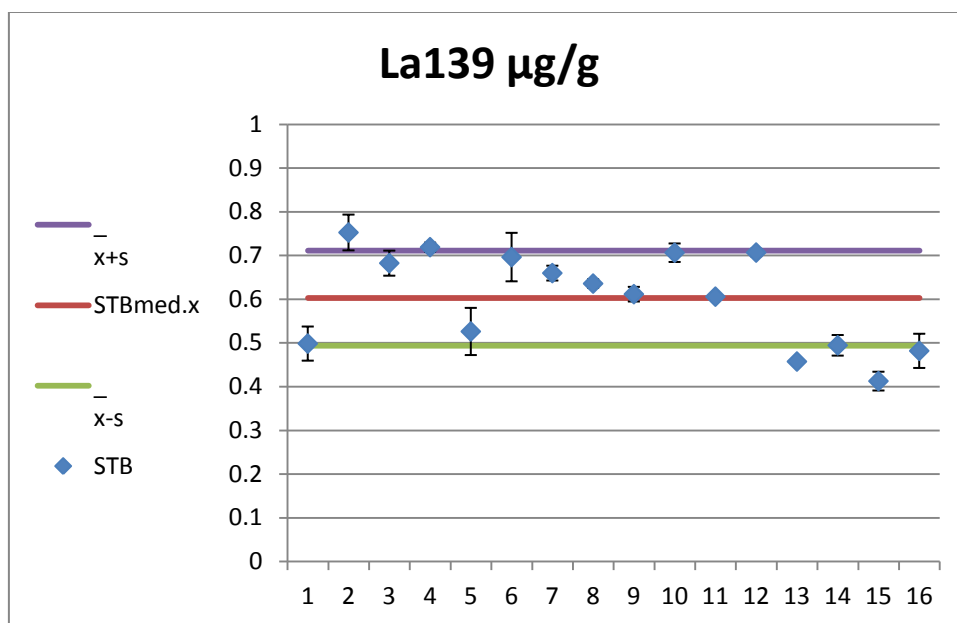


Fig.II.8. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x\pm\frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de La expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Análisis en ICP-MS.

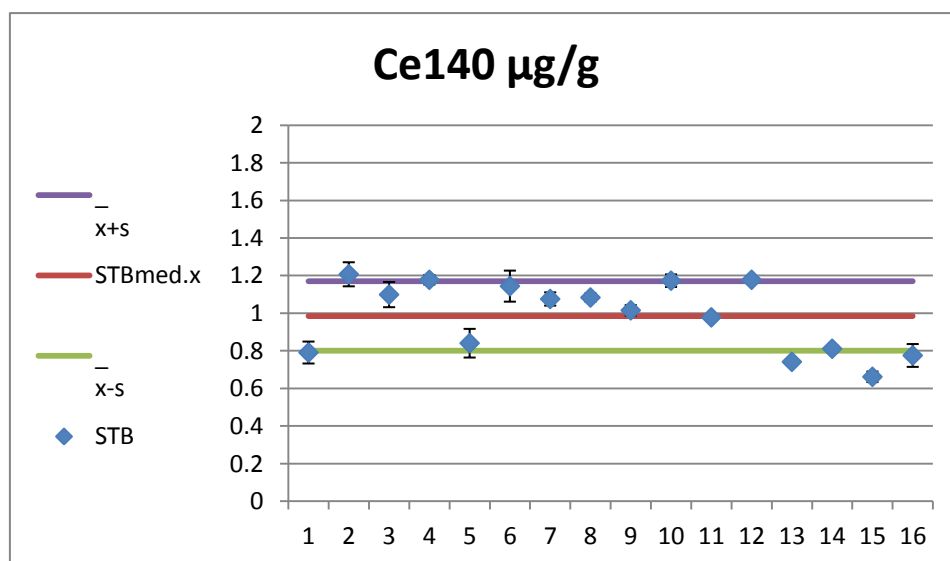


Fig.II.9. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x\pm\frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Ce expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Análisis en ICP-MS.

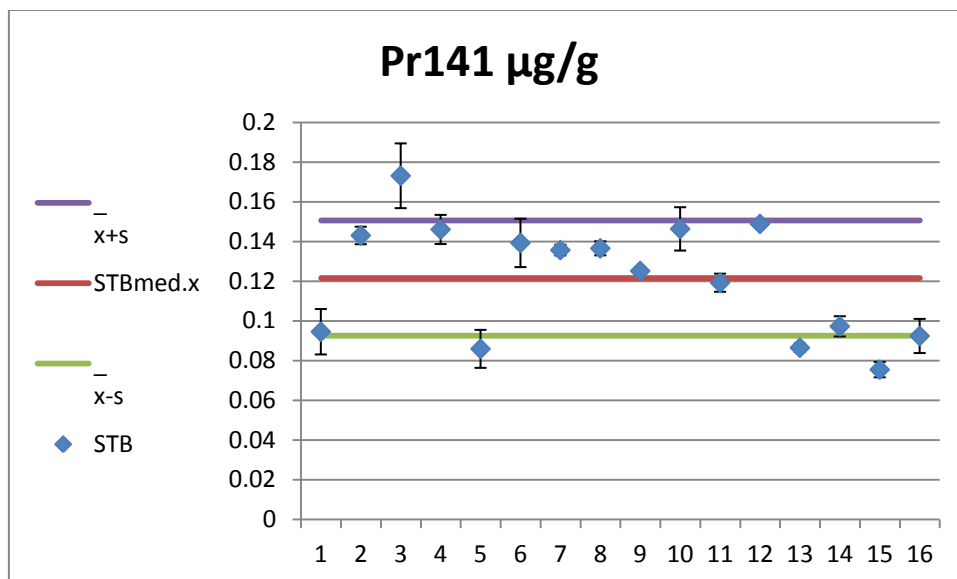


Fig. II.10. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x} \pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x \pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Pr expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Análisis en ICP-MS.

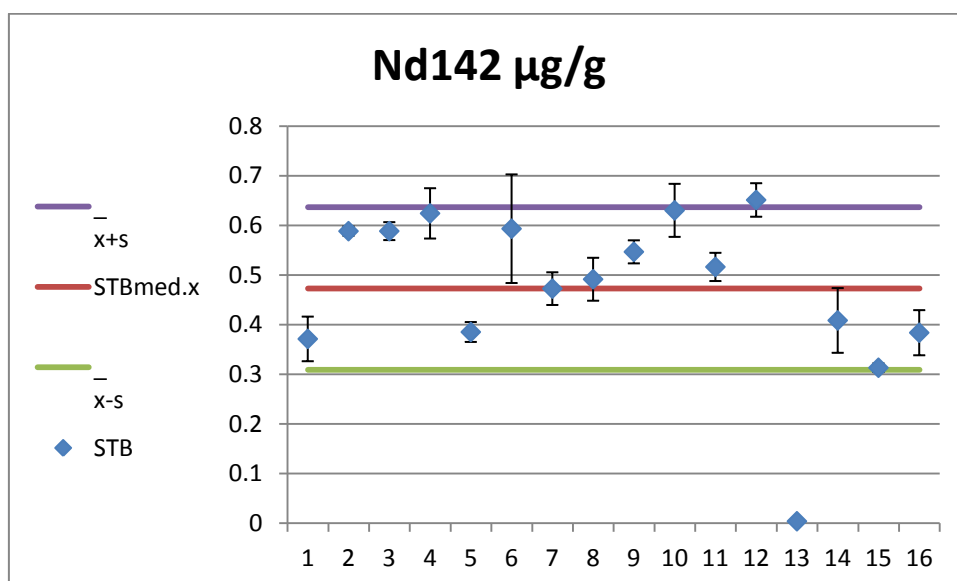


Fig.II. 11. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x} \pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x \pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Nd expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Análisis en ICP-MS.

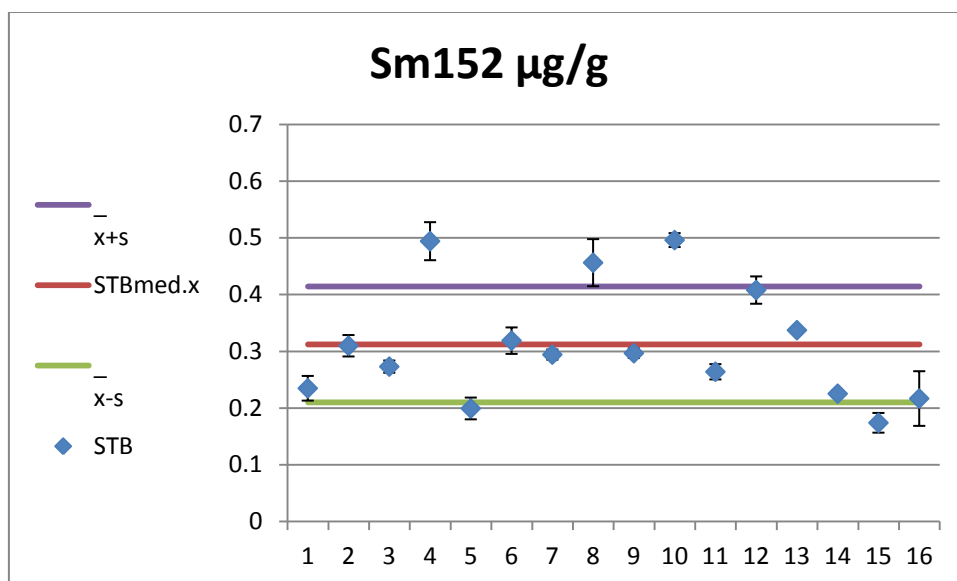


Fig.II.12. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x\pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Sm expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

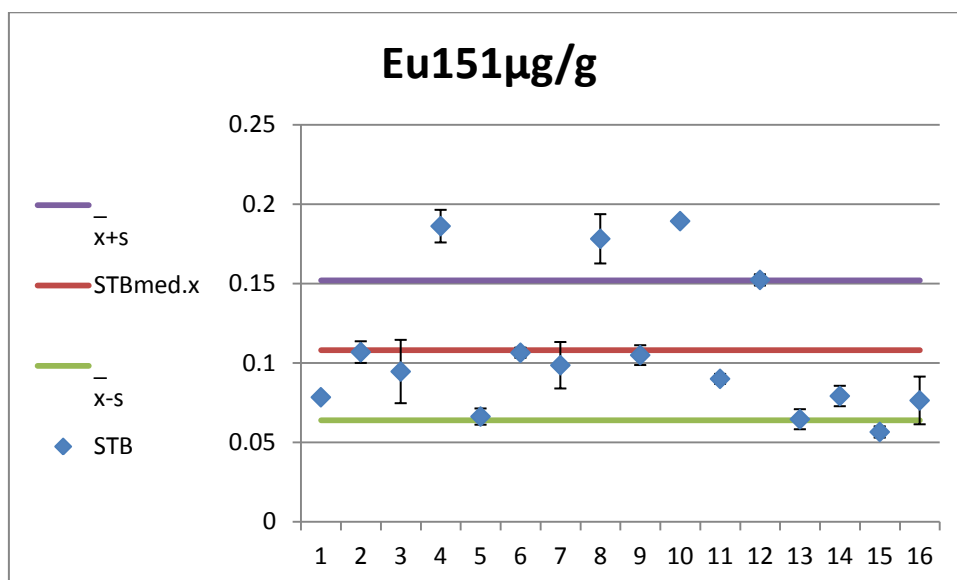


Fig.II.13. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x\pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Eu expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

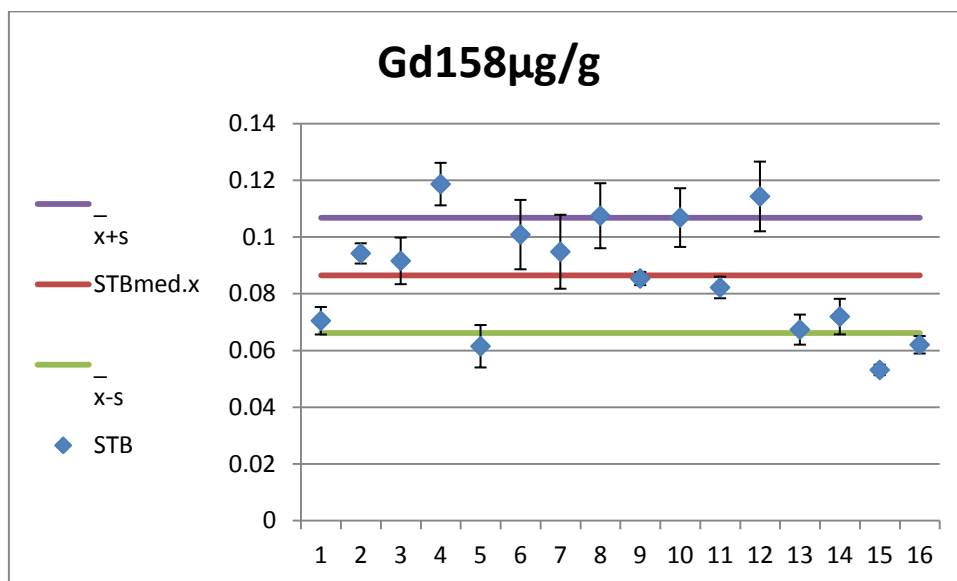


Fig.II.14. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x\pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Gd expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

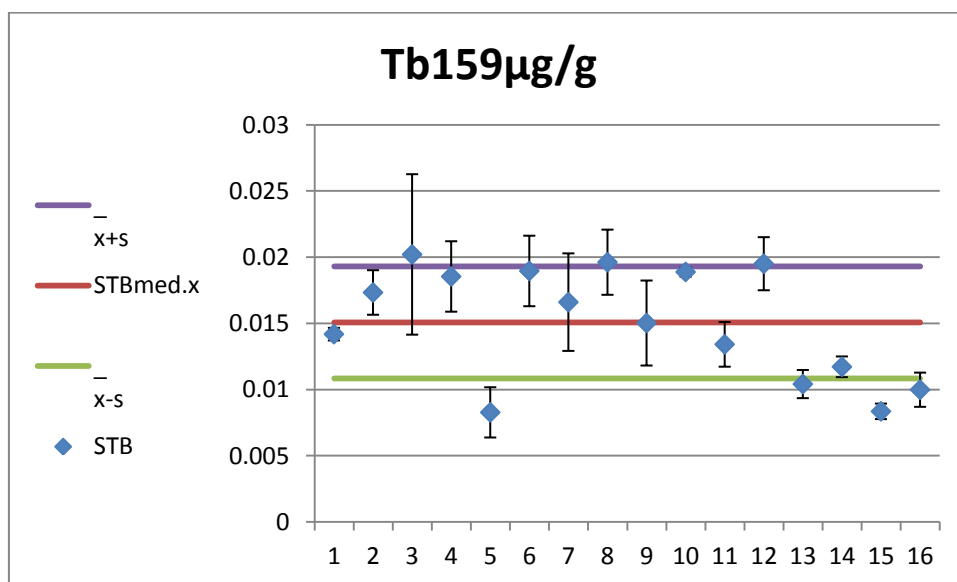


Fig.II.15. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $x\pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Tb expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

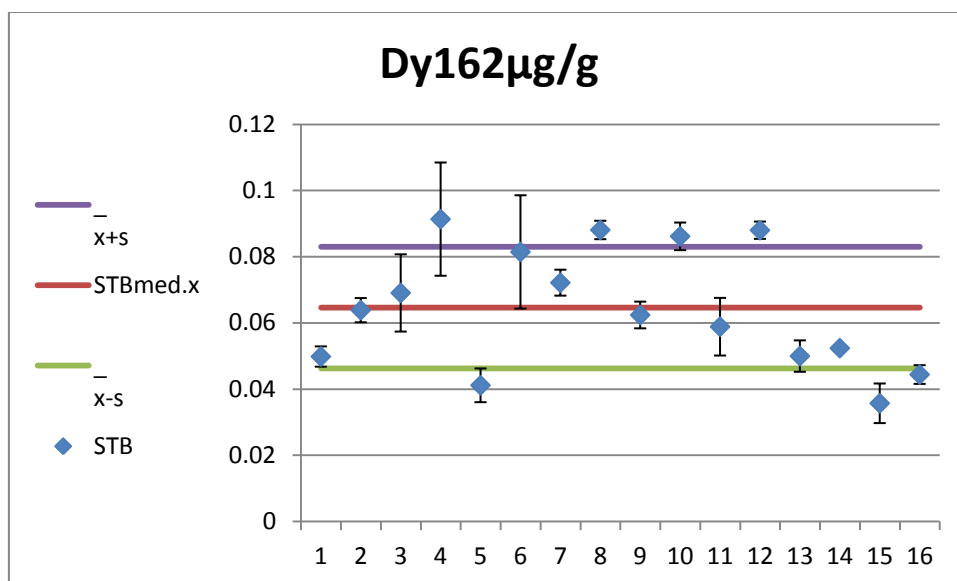


Fig.II.16. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Dy expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

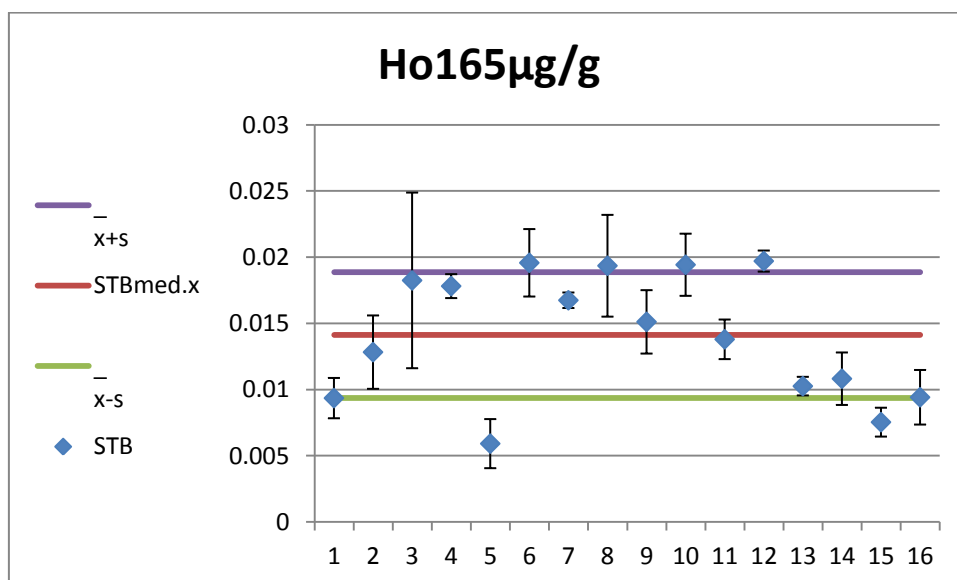


Fig.II.17. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Ho expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS

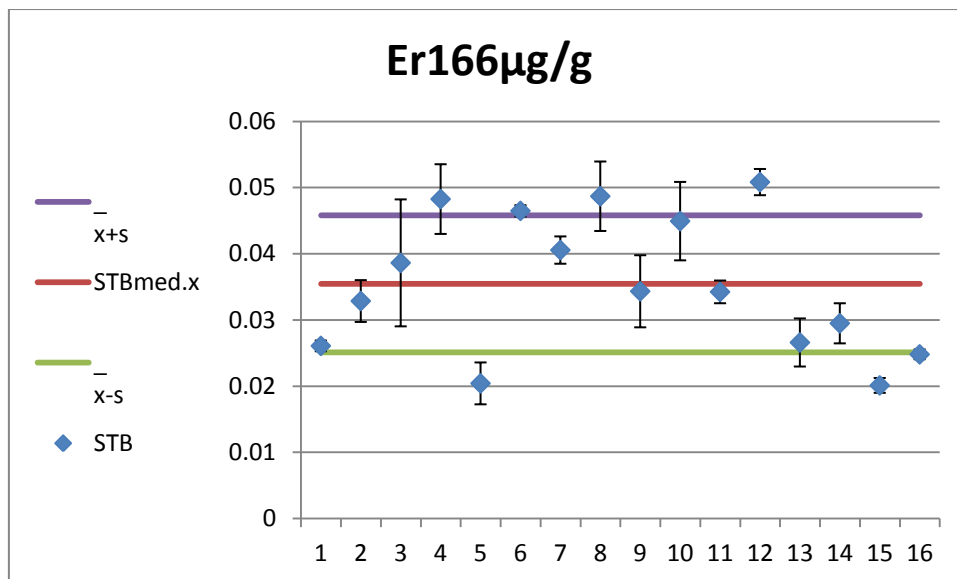


Fig.II.18. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Er expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

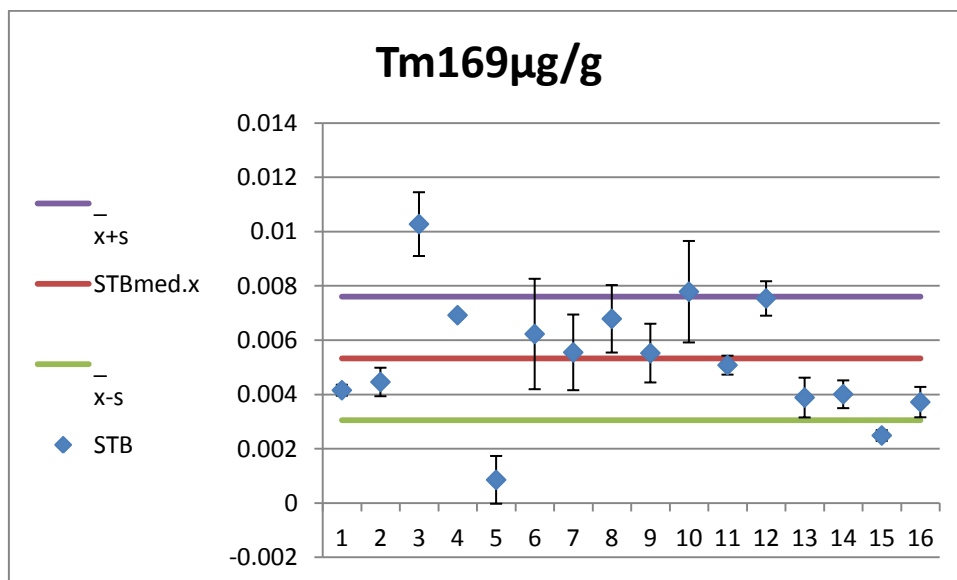


Fig.II.19. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Tm expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

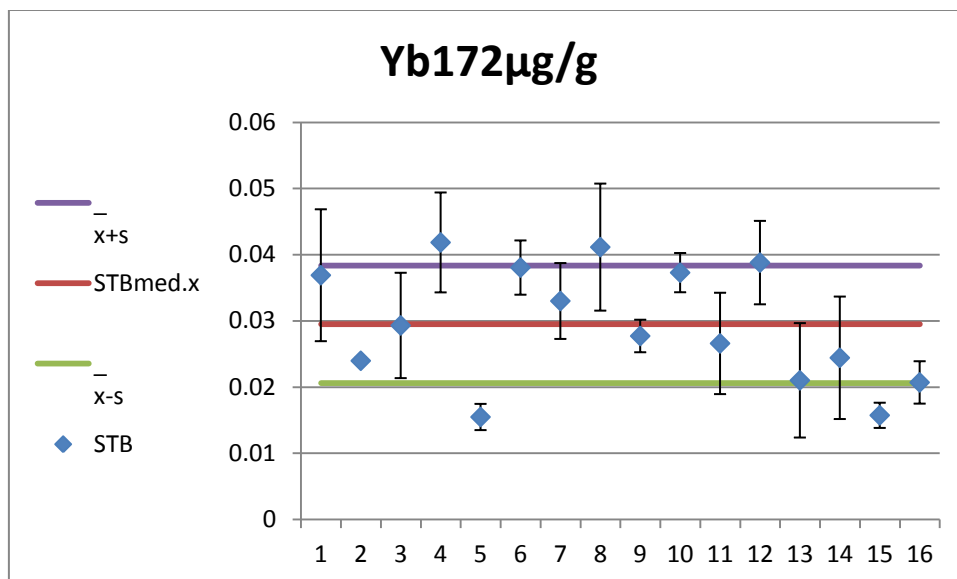


Fig.II.20. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Yb expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

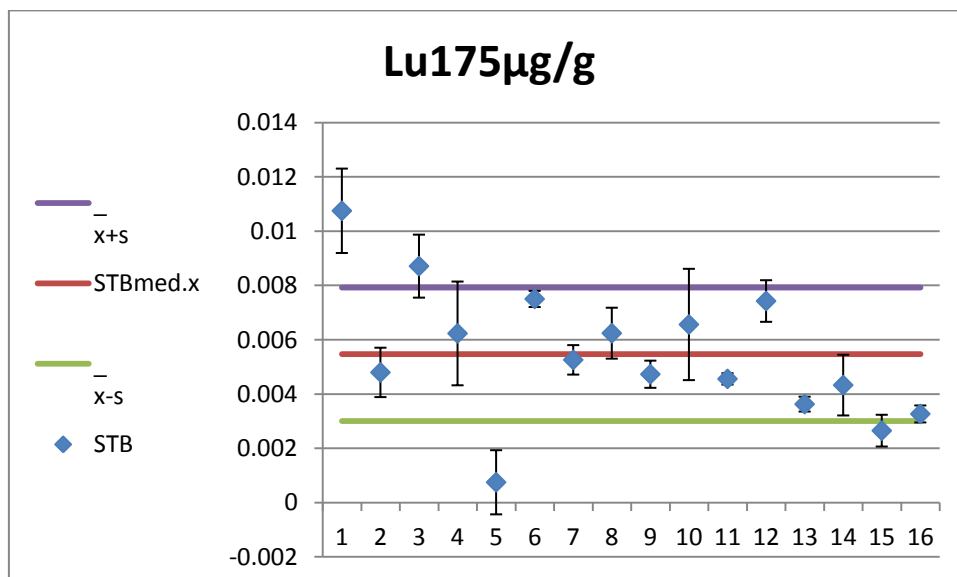


Fig.II. 21. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Lu expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

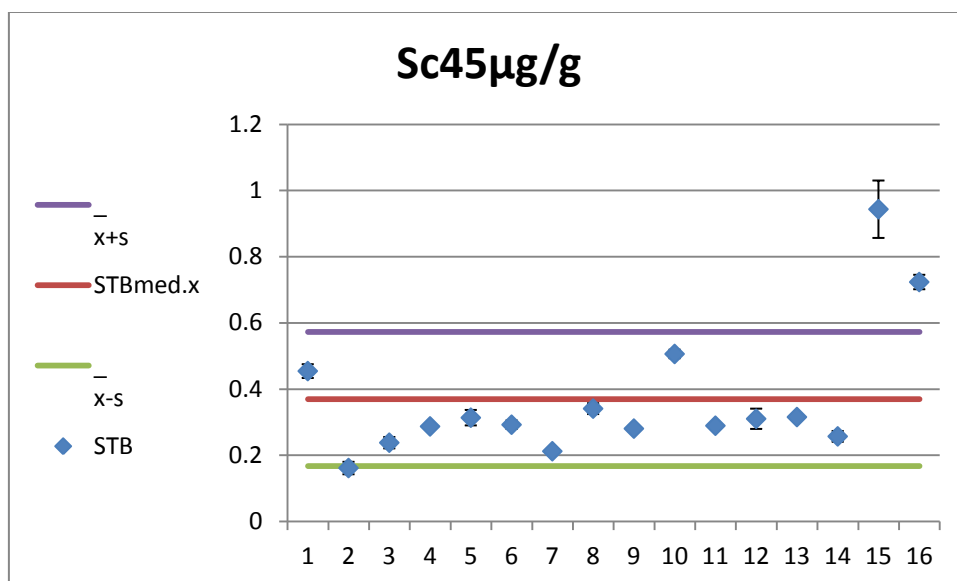


Fig.II.22. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Sc expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

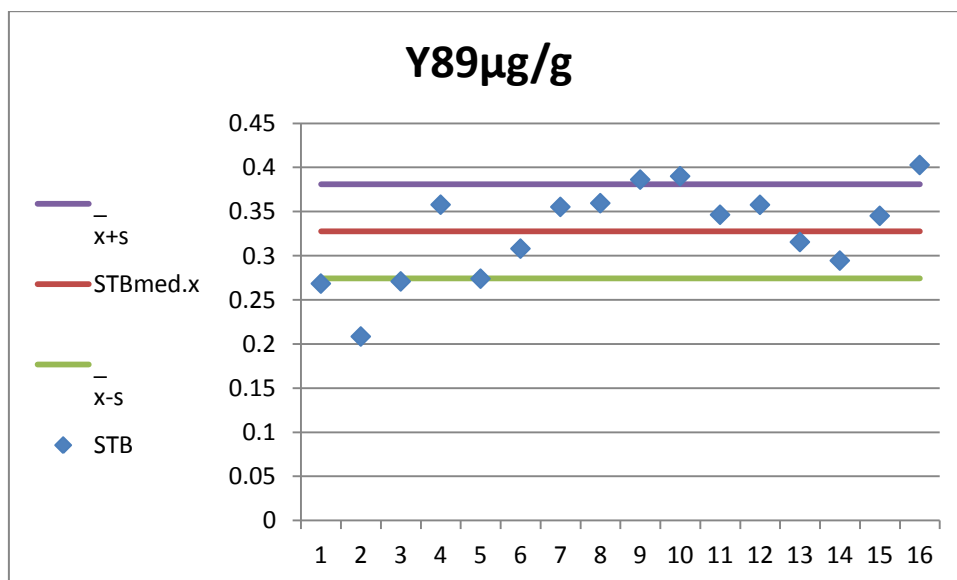


Fig.II.23. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Y expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.



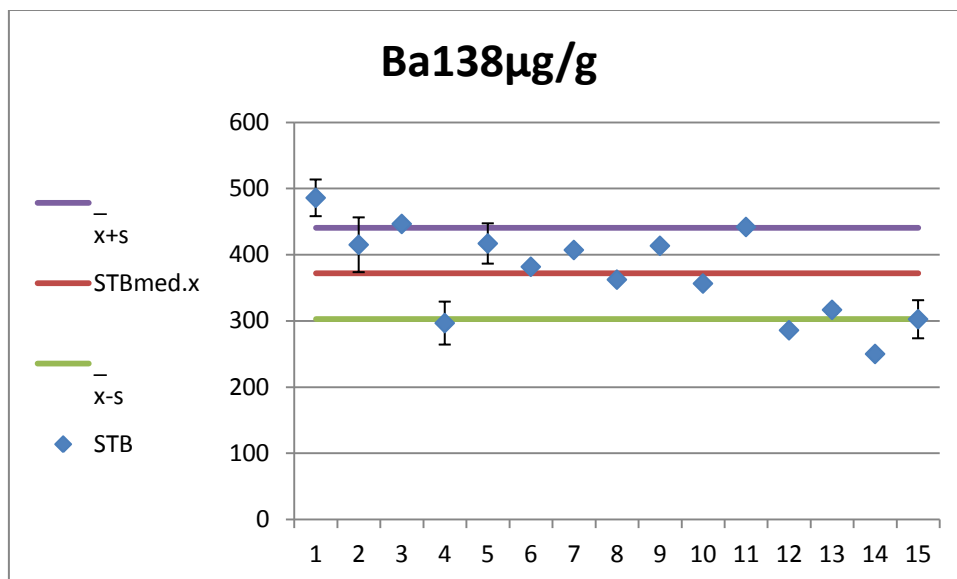


Fig.II.24. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Ba expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

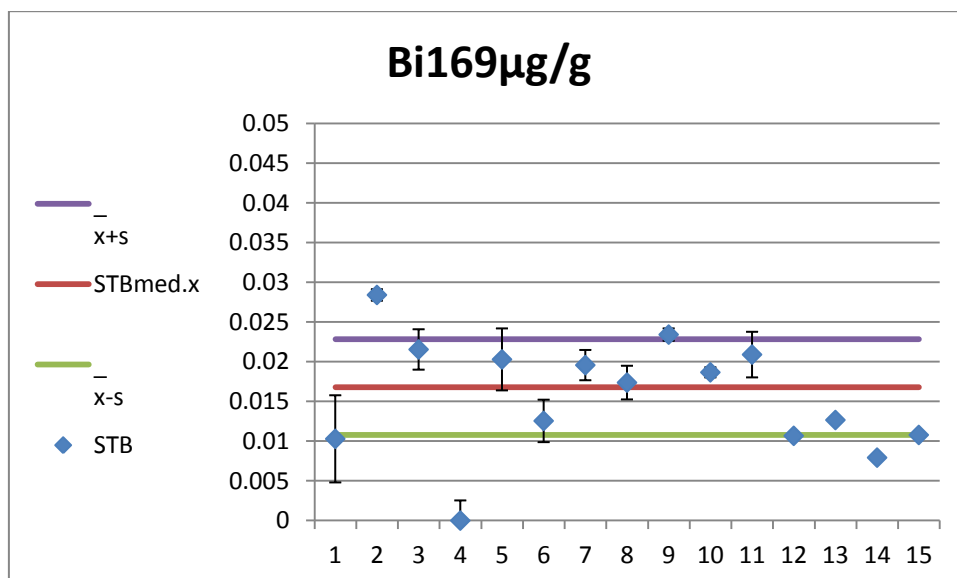


Fig.II.25. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Bi expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

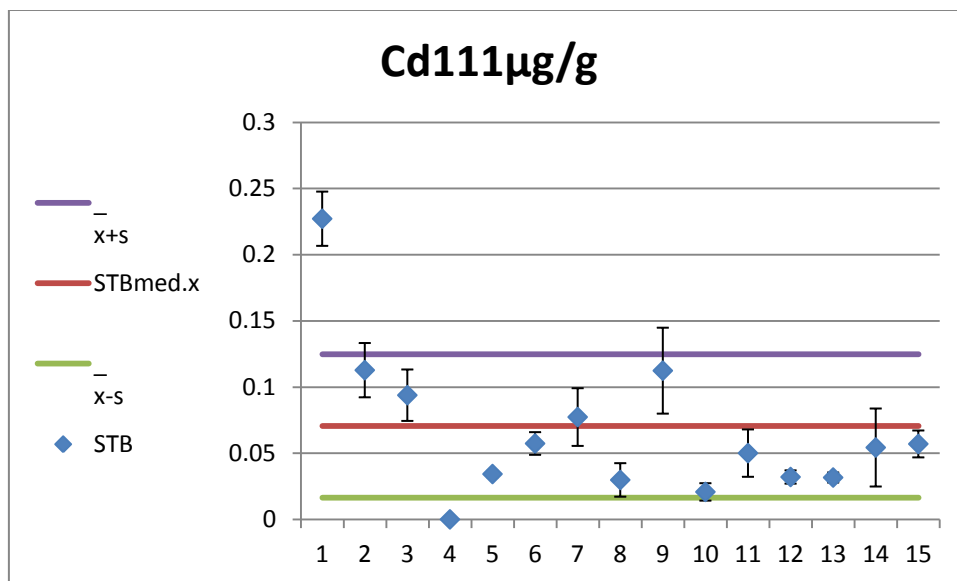


Fig.II.26. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\bar{x}\pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Cd expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

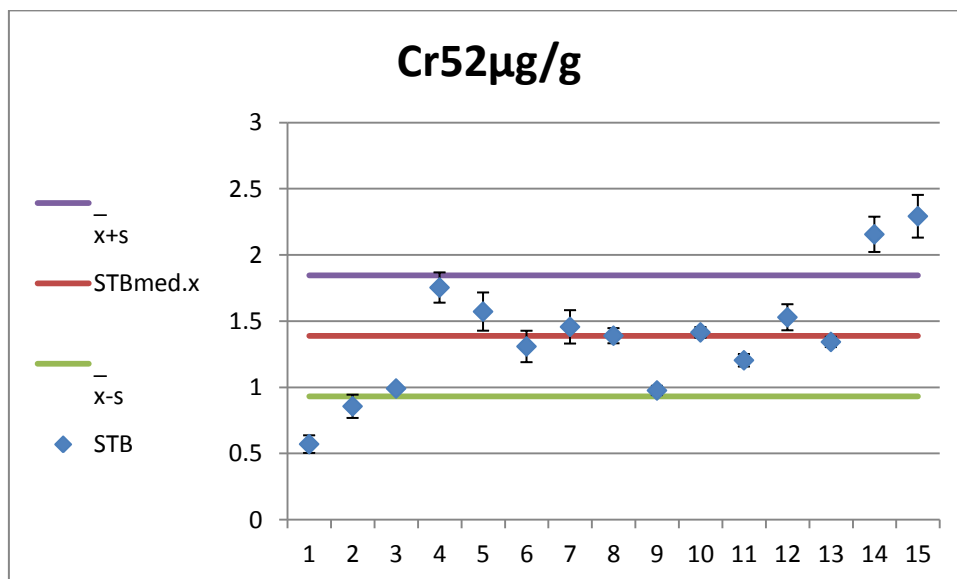


Fig.II.27. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\bar{x}\pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Cr expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

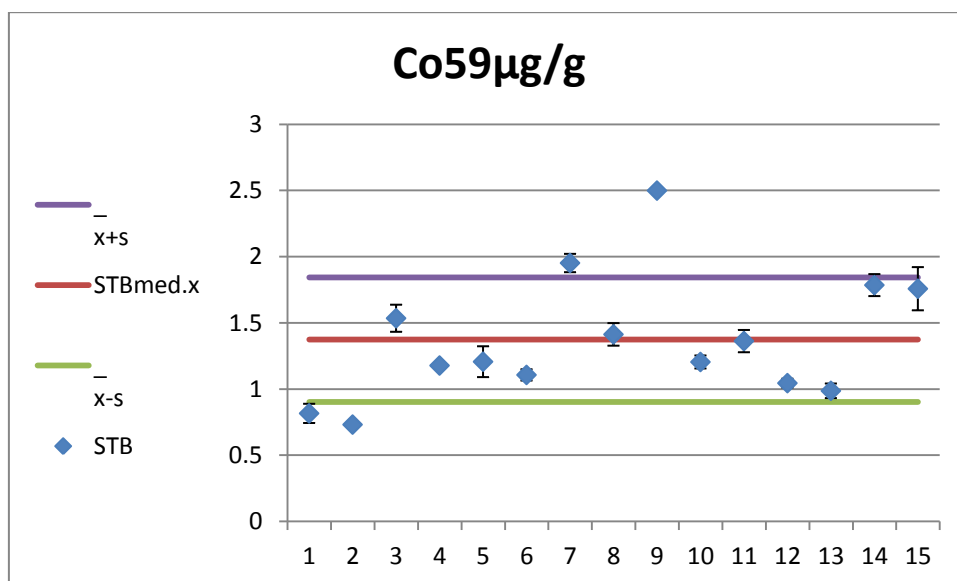


Fig.II.28. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\bar{x}\pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Co expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

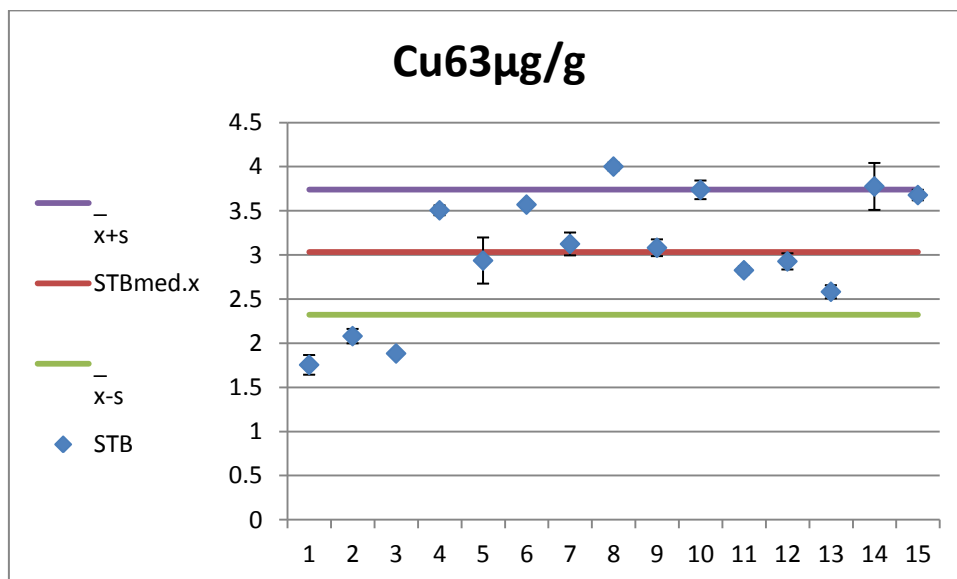


Fig.II.29. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\bar{x}\pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Cu expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

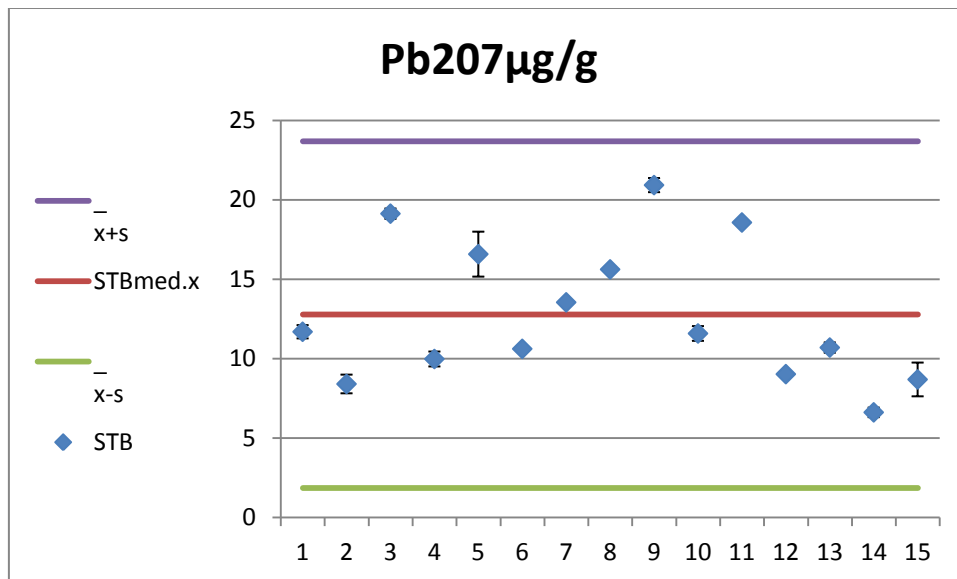


Fig.II.30. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Pb expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

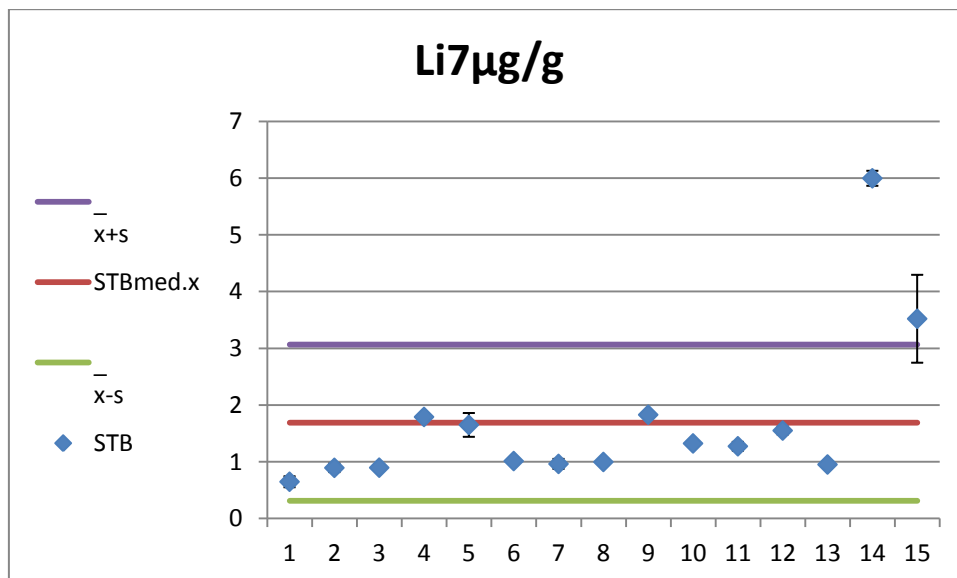


Fig.II.31. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Li expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

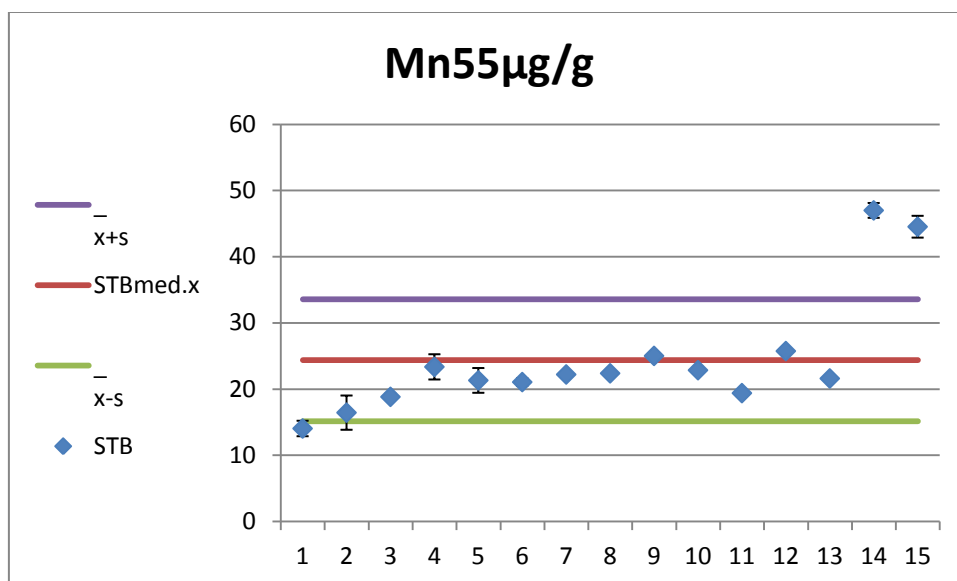


Fig.II.32. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Mn expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

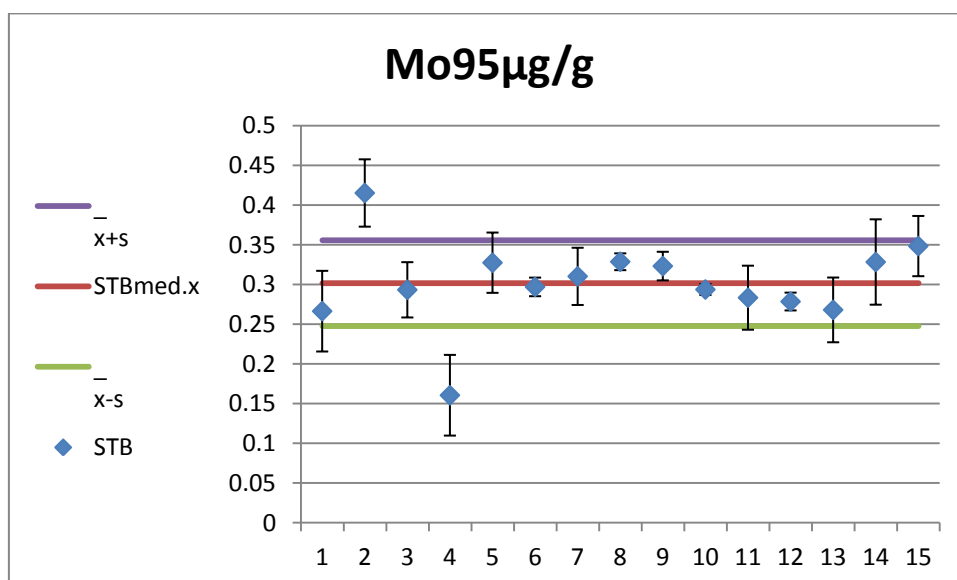


Fig.II.33. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Mo expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

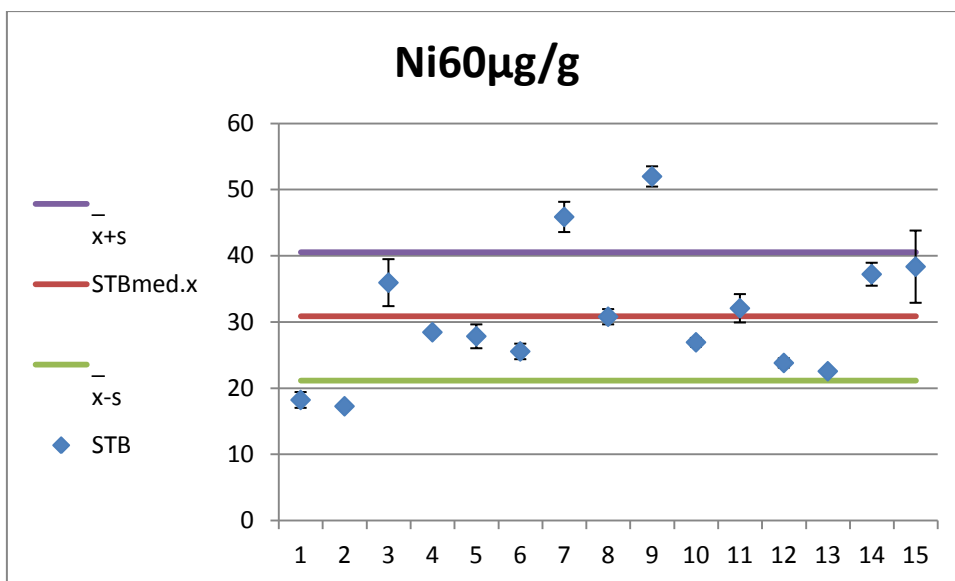


Fig.II.34. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Ni expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

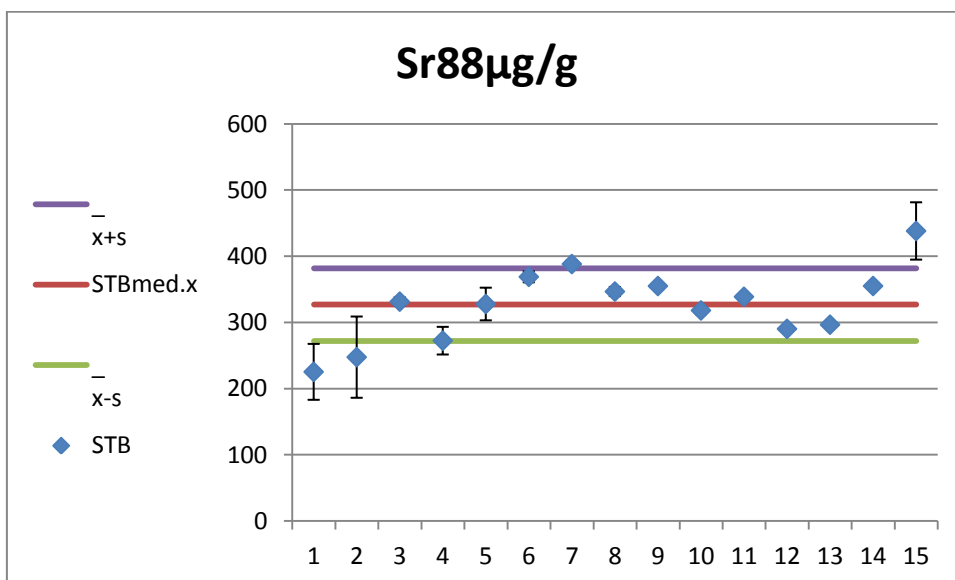


Fig.II.35. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Sr expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

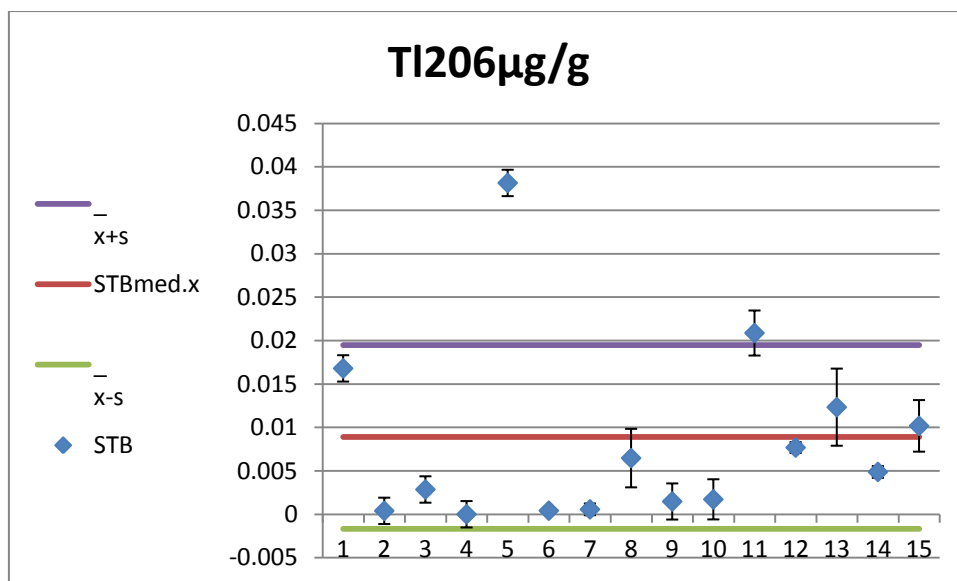


Fig.II.36. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Tl expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

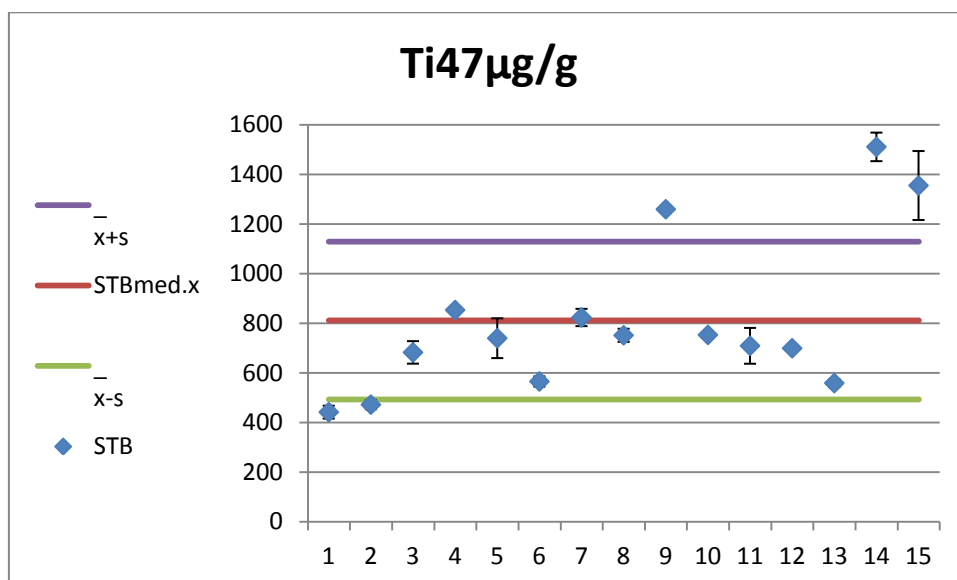


Fig.II.37. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Ti expresados en µg/g. Análisis en ICP-MS.

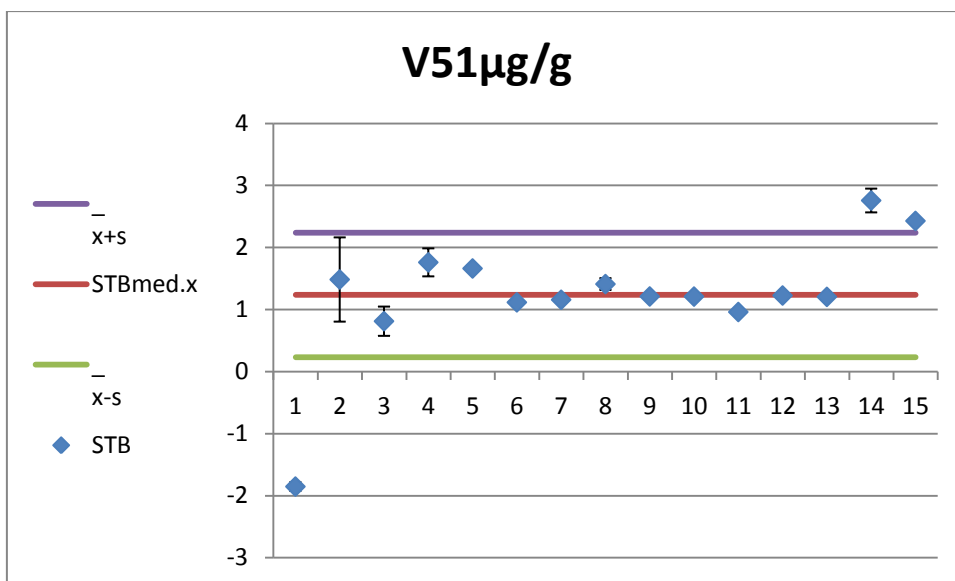


Fig.II.38. BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de V expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Análisis en ICP-MS.

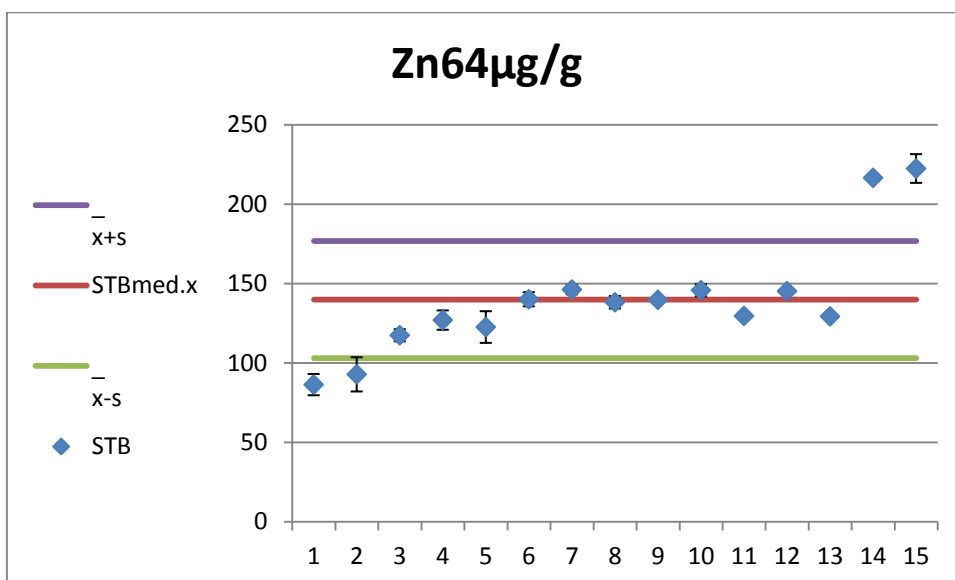


Fig.II.39 BONE ASH NIST 1400 media obtenida (STBmed.x) y su desviación ( $\bar{x}\pm s$ ). Valores obtenidos (STB) en cada sesión con sus desviaciones ( $\frac{x\pm st}{\sqrt{n}}$ ). Valores de Zn expresados en  $\mu\text{g/g}$ . Análisis en ICP-MS.



### **II.4.3 MF (ICP-OES e ICP-MS)**

La muestra control MF se ha medido en diferentes sesiones en ICP-OES e ICP-MS. En los anexos A3 y A4 se muestran los elementos con los resultados de las diferentes sesiones de medidas (MF) que han sido comparados con las medias y desviación absoluta (MFmed;  $\bar{x}\pm s$ ) y están expresados en  $\mu\text{g/g}$  excepto el Ca ( $\text{mg/g}$ ). En el anexo A4 se muestran los elementos traza analizados (Ca, Mg, Sr, Zn, Cu, Ba, V, Mn, Cd, Pb, Cr, Co y Ni) y los resultados de las tierras raras (REEs) medidos en ICP-OES. En el anexo A3 se pueden observar los resultados de las REEs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y) y los elementos traza Ba, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, Sr, Tl, Ti, V, Zn analizados en ICP-MS. En todos los casos en los elementos medidos con las citadas técnicas analíticas (ICP-OES e ICP-MS) se puede constatar que la mayoría de los valores se sitúan en el intervalo de las medias y desviaciones (MFmed;  $x\pm s$ ) correspondientes a cada elemento.

### **II.4.4 Suelo GBW07408**

La muestra certificada de suelo GBW07408 también se ha medido en diferentes sesiones con las técnicas analíticas de ICP-OES (anexo A5) y ICP-MS (anexo A6). En el anexo A5 y A6 se reportan los resultados de la muestra GBW07408 (STS) con sus desviaciones ( $x\pm \frac{st}{\sqrt{n}}$ ) de las diferentes sesiones de medidas comparados con la media absoluta de la misma muestra (STSmed) y sus desviaciones ( $\bar{x}\pm s$ ). Asumiendo que la digestión del suelo no ha sido completa por algunos de los elementos, se han relacionado los valores de los elementos trazas con los del Ca (El/Ca) (anexo A.7) por los elementos medidos por ICP-OES. Ca es el elemento con un contenido más estable y donde la digestión de estos ha sido total. Los valores de Mg/Ca, Sr/Ca, Zn/Ca, Ba/Ca, Cu/Ca, V/Ca, Mn/Ca, Pb/Ca, Cr/Ca, Ni/Ca se distribuyen dentro de sus respectivos valores medios (STSmed) en el intervalo  $\bar{x}\pm s$  y solamente 2 salen de los intervalos.

En el caso de Pb/Ca de 14 valores 13 se distribuyen dentro de STSmed y uno está fuera de los intervalos. Consecuentemente por la siguiente distribución el método empleado resulta reproducible en la relación El/Ca para la medida de estos elementos.

Para los elementos medidos por ICP-MS los valores de los elementos traza y REEs se han relacionado con el Ce (El/Ce) (anexo A7). Ce en la muestra certificada de suelo (GBW07408) es uno de los elementos de elevado contenido más estables y donde la digestión ha sido total. Si se observan los valores de La/Ce, Pr/Ce, Sm/Ce, Eu/Ce, Gd/Ce, Ba/Ce todos los puntos se distribuyen dentro de su media (STSmed) en el intervalo  $\bar{x} \pm s$ , y en Tb/Ce, Dy/Ce, Er/Ce, Tm/Ce, Yb/Ce, Lu/Ce, Bi/Ce, Li/Ce, Mn/Ce, Mo/Ce, Zn/Ce de todo el conjunto de medidas solamente uno está fuera de la media (STSmed) en el intervalo  $\bar{x} \pm s$ . En Nd/Ce, Ho/Ce, Sc/Ce, Y/Ce, Cd/Ce, Co/Ce, Pb/Ce, Ni/Ce, Ti/Ce y V/Ce de los puntos distribuidos en el eje, 2 valores solamente se salen de sus medias correspondientes. En Cu/Ce, Sr/Ce, Tl/Ce, 3 sesiones se salen STSmed. Para la siguiente distribución de la relación El/Ce en la análisis por ICP-MS el método empleado es reproducible para la medida de estos elementos.



## **CHAPTER III**

# **BONES AND DIAGENESIS**



### III.1 The Bone

The adult human skeleton is composed by 213 bones. During lifespan bones regenerate to adapt to biomechanical forces, remodelling to remove old micro-damaged and preserve bone strength. The skeleton is useful for a variety of body functions. There are four general classes of bones; long bones, short bones, flat bones and irregular bones. Long bones are clavicles, humeri, radii, ulnae, metacarpals, femurs, tibiae, fibulae, metatarsals and phalanges. Short bones class is composed by carpal and tarsal bones, patellae and sesamoid bones. Flat bones include the skull, mandible, scapulae, sternum and ribs. Irregular bones are vertebrae, sacrum, coccyx, and hyoid bone (Clarke, 2008).

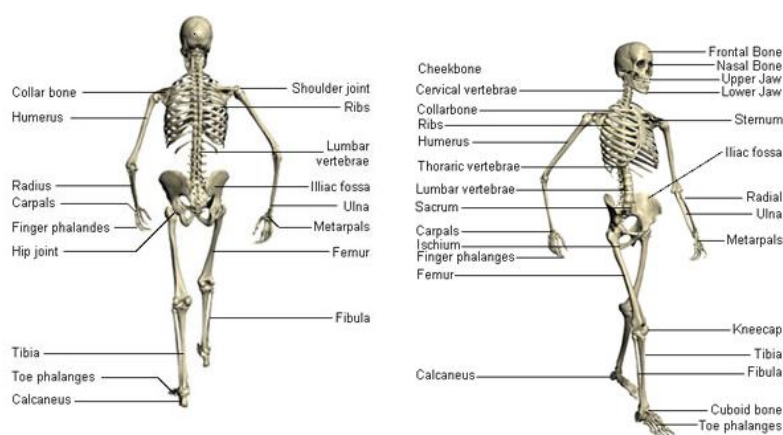


Table III.1. Bones of the human skeleton. <http://keepingkidssafenow.info/anatomy/the-human-skeleton-diagram-3/>.

The adult human skeleton is composed approximately by 80% of cortical bone also known as compact bone and 20% of trabecular bone or spongy bone. Different bones have dissimilar ratios of cortical to trabecular bones. Bone is composed of 50% to 70% of mineral, 20% to 40% organic matrix, 5 to 10% water and <3% lipids. Bone mineral matrix gives mechanical rigidity and supports strength to the bones, on the other hand organic matrix provides elasticity and flexibility. The mineral content of bone is mostly hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  with small amount of carbonate, magnesium, and acid phosphate with missing hydroxyl groups that are normally present (Clarke, 2008). The very small size of the mineral particles enhances chemical reactivity through increased solubility. Also, because the biological particles are almost molecular in size, a large fraction

of atoms of each molecule are close to the surface of the particle and thus are available for ion exchange. In living bone tissue, an indefinite portion of calcium phosphate is in a reactive flux, which can contain a variety of transient, metastable mineral phases among which brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), octocalcium phosphate ( $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), whitlockite ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), defective apatite and other phases have been reported. Small quantities of sodium, magnesium, potassium, and other elements are also present in this flux. However, under physiologic conditions, hydroxylapatite is the only stable mineral and is composed of 38% of calcium and 18% of phosphorous, with trace of sodium (0,6%), magnesium and smaller amount of other elements (Burton, 2008).

### **III.2 Chemistry of archaeological bones: prior studies**

Chemical elements are present in the body by being ingested from food or from environmental exposure. Chemical element determinations in archaeological bones are employed to investigate a variety of dietary, pathological, ecological and social issues. Different analytical methods especially trace elements analysis and stable isotope analysis has been employed for bioarchaeological studies.

Stable isotopes analysis to past human diets is a technique applied since around 40 years. The pioneering works come out reporting the applications of stable carbon (Vogel and van der Merwe 1977) isotopes to determinate consume of maize between the prehistoric Woodland Americans. The experience acquired by radiocarbon chemists and then controlled diet experiments (DeNiro and Epstein, 1978; 1981) and observation from free-ranging animals (Vogel, 1978) provided the essential information about transfer of dietary isotope composition to animals' tissues. The advantage of stable isotope dietary studies is that reflect the food that an individual or a group of individuals are eaten before the death. The prior positive results encouraged reexaminations of North America earlier archaeological evidence for the formation of complex societies and the adoption and spread of maize agriculture (Vogel and van der Merwe 1977). A longstanding database about the amount of maize consumption reflected in the collagen isotope values was made and this database still underlies isotope dietary studies. Main questions are still open about what isotopic composition of various human tissues really means in term of quantifiable dietary components, how to deal with issues of equifinality and variability, how *postmortem* processes may impact on the

primary dietary information and whether or not the measured isotopic values have remained intact over time. These problems were posed early on, but in spite of clear advances, a significant number of disputes are still open today (Lee-Thorp, 2008).

On the other hand prior works on trace elements (Comar *et al.*, 1957; Parker, 1968; Parker and Toots, 1970; Steadman *et al.*, 1958; Toots and Voorhies, 1965;) have tested the efficiency of this technique and have focused their efforts examining discriminatory consumption between animal protein and vegetal resources, carrying out strontium analysis and determining the relation between strontium and calcium (Sr/Ca). Those works basically sustained that strontium organism absorption varies inversely depending of their role in the trophic chain. Plants, for example, get directly from the environment Sr and herbivores get Sr from plants but in minor amount, therefore carnivorous absorption of Strontium should be even minor than herbivorous. The trophic effect related with strontium levels is reinforced by processes of interaction with calcium, however both elements are alkaline earth minerals and have similar chemical characteristics and develop similar physiologic functions. In calcium as well as in strontium, the main amount of both elements is absorbed and stored in bone tissue through ionic substitution; the quantities are regulated by internal discriminatory mechanisms which are developed by the gastrointestinal and urinary systems.

Mineral metabolic principles helped to develop different applications in paleonutrition, as the determination of diachronic and pattern dietary changes and determination of differences in diet between social classes of the same population. Some works (Brown, 1974; Gilbert, 1975; Shoeninger, 1979) have supported the hypothesis that concentrations of strontium, and consequently the consumption of vegetables, were related with the social classes. In the same period was born an important research line to better understand the influence of diagenetic processes in relation to the nutritional patterns of the first works. Consequently the validity of those prior studies starts to be criticized. The axiom of this new research line was that the structure and chemical composition of bones could be modified *postmortem* by many natural factors while they are buried. Natural alterations (weathering, dissolution, precipitation, microbial attack, mineral replacement, ionic substitution, recrystallization and isotopic exchange) are commonly referred to as diagenesis and many authors have been intensively investigating how those



processes are affecting and limiting the reconstruction of diet, migration, pathology and, in general, our understanding of ancient civilizations (Byrne and Parris, 1987; Collins *et al.*, 2002; Garland, 1989; Grupe and Piepenbrink, 1989; Hedges, 2002; Hedges and Millard, 1995; Katzenberg, 1984; Kyle, 1986; Klepinger *et al.*, 1986; Lambert *et al.*, 1979, 1982, 1984, 1985, 1989, 1991; Maurer *et al.* 2011; Nelson and Sauer, 1984; Nelson *et al.*, 1986; Newesely, 1989; Nielsen-Marsh and Hedges, 1999; Pate *et al.*, 1989, 1991; Pate and Brown, 1985; Pate and Hutton, 1988; Person, 1995; 1996; Piepenbrink, 1986; Piepenbrink, 1989; Pike and Richard, 2002; Rae *et al.*, 1989; Rasmussen *et al.*, 2009; Reiche *et al.*, 1999, 2003; Sillen, 1989; Schmidt and Schultz, 1999; Schoeninger *et al.*, 1989; Surovell and Stiner, 2001; Trueman *et al.*, 2004; Tuross, 1989; Tuross *et al.*, 1989b; Tütken and Vennemann, 2011; Waldron, 1983; Weiner *et al.*, 1989; Williams, 1989; Zapata *et al.*, 2006). Early, authors discussed biochemical results in relation of diagenetic processes (Hedges and Wallace, 1978; Sillen, 1981). Hedges and Wallace (1978) have focused their discussion on the surviving of genetic information in the organic matter of bone, sustaining that the survival of such information depends on the degradative processes during burial. Sillen (1981), criticizing prior works, did not find significant differences of Sr and Ca levels in carnivores and herbivores bone samples that showed differences compared with human bones samples. Consequently Sillen and Hedges concluded that this kind of analysis could be effective just in certain circumstances depending of diagenetic process impact (Hedges and Wallace, 1978; Sillen, 1981).

Therefore numerous works were published suggesting new methodological proposals, some of these were focused on the spatial distribution of the bone mineral, on the relation between mineral and organic matter decay and the ionic substitution of the hidroxyapatite with the environment and the influence of physiochemical factors (temperature, pH, soil, etc). As well new ways, to identify the level of Sr present originally in the bone, to better understand the bone composition and the diagenetic changes and to eliminate the contaminants, were developed (Weiner *et al.*, 1989). Those methodological approaches were useful for developing dating technique in bone remains (Hedges and Law, 1989; Lanting *et al.* 2001; Rae, 1989). Also a larger number of chemical elements started to be analyzed (multielemental method) for discriminating more carefully the origin of

the elements. However multi-elemental methods brought more difficulties to the result interpretations mainly due to the biogenetic variation of each element in the bones and the different impact in each element of diagenetic processes. Some authors have tried to clarify diagenetic processes exploring the behaviour of many elements (Ezzo, 1991; Hancock, 1989). Hancock (1989) to establish the physiological (uncontaminated) concentrations of major and trace elements in modern and old bones prepared a series of bone samples to be analyzed by instrumental neutron activation analysis. The author concluded that the published data have reflected major or minor diagenetic effects that have resulted in leaching and/or accumulation of elements in the old bone matrix. Therefore, he sustained that many published dietary studies require critical reevaluation, because archaeological criteria by which recovered materials are classified as uncontaminated bone are quite unacceptable for medical and dietary studies. Furthermore, he concluded that unless can be established unequivocally that the elements employed in a study were not subjected to diagenesis, dietary and other physiological implications could continue to be erroneous.

### **III.2.1 Burned bones**

In many cases a previous impact on the structure and chemical composition of the bones is induced by cremation during funerary rituals, cooking habits or other human activities, and therefore numerous authors have considered that identifying and understanding the heat-induced changes in bones is potentially valuable for resolving forensic and archaeological problems (Brooks *et al.*, 2006; Clark and Ligouis, 2010; Devlin and Herrmann, 2008; Douglas, 2009; Etok *et al.*, 2007; Lanting *et al.* 2001; Rogers and Daniels 2002; Shipman *et al.*, 1984; Schultz *et al.*, 2008; Squires *et al.* 2011, Walker and Miller, 2005). Shipman *et al.* (1984) studying the correlation of bone colour and burning temperature confirmed the relation between both factors.

The systematic work of Shipman *et al.* (1984), consisted on classifying bone surface appearance using the Munsell soil colour charts. These authors standardized the description of surface colours on experimentally burned bone recognizing five distinct colour stages associated with specific increase in temperature. Each stage is characterized by variation in tone, value, and chroma

and is marked by dominant surface colours and multiple secondary colours. Shipman associated the dominant colours of pale yellow and very pale brown with exposure to temperatures of less than 285°C. Temperatures from 285°C to 525°C were associated with dominant colours of pink and black and secondary colours of very dark greyish brown and brown; common colours are reddish brown, very dark gray-brown, neutral dark gray and reddish yellow. Shipman *et al.* (1984) characterized three stages, delineated by temperatures up to 645°C by surface colours of neutral black, with medium blue and some reddish-yellow appearing and identified Munsell colours of light gray and secondary colours of brown and light brownish gray. Bone heated to 940°C exhibits neutral white and light blue grey colours.

Many studies have simulated some aspects of the diagenesis evolution by heating fresh bones, and have appreciated changes in cristallinity at certain temperatures and at various time scales over which it occurs. (Holden *et al.* 1995; Lebon *et al.*, 2010; Munro *et al.* 2007; Person, 1996; Stiner *et al.* 1995).

Holden *et al.* (1995) described the heat-induced alterations in human bone tissue observed using scanning electron microscopy and microradiography. Scanning electron microscopy revealed that mineralised bone tissues remained unaltered at any temperature in the range from 200 to 600°C. When the bone samples were heat-treated at a temperature of 600°C some re-crystallisation had already occurred at this temperature. When heat-treated at temperatures between 800 and 1400°C, a number of heat-induced changes were observed in the remaining white mineral portion of the bone tissue. Stiner *et al.* (1995) studied the conditions under which progressive levels of burning may occur to archaeological bone, and how burning changes bones crystal structure and susceptibility to fragmentation (friability). The authors observed that burned bones are more fragile or brittle than unburned bones in an experimental context, and that their mechanical strength varied as a function of the extent to which the bones were burned.

Finally, they demonstrated that weathering can rapidly induce changes in bone mineral cristallinity and loss of bone matrix, in a manner resembling the effects of fire.

Several studies investigating the elemental composition of archaeological, contemporary and experimentally cremated bones have been carried out in the last decades in order to increase the understanding of the chemical behaviour of elements in bones under thermal conditions and influence of diagenetic processes (Bergslien *et al.*, 2008; Grupe and Hummel, 1991; Herrmann and Grupe, 1988; Kaczanowski *et al.* 1996; Price and Kavanach, 1982; Rodríguez *et al.*, 2002; Runia, 1987; Schultz *et al.* 2008; Subirà and Malgosa, 1993). Experimental works (Grupe and Hummel, 1991) carried out in contemporary bones incinerated at different temperatures indicated that Ca and Sr are suitable for paleodiet studies but Ba and Pb, at temperatures exceeding 800°C, are not suitable and Zn and Mg seem to have an unintelligible behaviour. Kaczanowski *et al.* (1996) appreciated a decrease in concentrations of some trace elements such as Pb and Cd considering their melting and evaporation points ( $T_m$  and  $T_v$ , respectively). Some prior works (Subira and Malgosa, 1993) showed that concentrations of elements were higher in non-incinerated than in incinerated bones. The study of the archaeological remains of the S'Illot des Porros Necropolis (Mallorca, Spain) (Subirà and Malgosa, 1993) found higher concentrations of Cu, Ba, Zn, and Sr in non-incinerated cortical than in incinerated bones, whereas levels of Ca and Mg were higher in incinerated remains. Although in this study the higher values in non-incinerated bones were not statistically significant, incinerated bones had not been divided into carbonized and cremated bones to verify whether the results were influenced by thermal conditions or not.

### **III.2.2 The role of REEs**

As a development of those prior methodological works, more recently, rare earth elements analyses have been in general performed to monitoring the impact of diagenetic processes in fossil bones (Domingo *et al.*, 2009; Kohn, 2008; Trueman *et al.*, 2008b; 2011).

Those authors have understood that *postmortem* trace element chemistry of bone minerals could be potentially a sensitive indicator of the early depositional and hence the burial locality. Many elements are incorporated to the bones *postmortem*. However to be useful as a tracer for a burial locality any target

elements must meet several criteria as: vary significantly between environments; not be common in living tissues; be incorporated rapidly and easily into bone *postmortem* and they must be not subject to significant fractionation after initial incorporation into bone (Truman, 2004). In many studies, rare earth elements (REEs) or lanthanides, have shown to potentially have these characteristics. The total REEs concentrations in bone *in vivo* are typically on the order of  $\ll 1$  ppm (Kocsis *et al.*, 2010 Zaichick *et al.*, 2010). They do not have, known, physiological function and elevated concentrations are not present in products. Due to their little biological uptake, there is not known difference of REEs concentrations between taxonomic or dietary groups. The rate of incorporation of REEs into bones varies with depositional environment, but uptake appears to be essentially complete and stabilized between 1-10ka in many depositional settings (Trueman and Tuross 2002). Variation in REEs composition in bones between and across depositional environments has been shown in several works (Denys *et al.*, 1996; Iliopoulos, 2010; Patrick *et al.*, 2004; Trueman and Benton, 1997; Trueman *et al.*, 2006, 2008a; Williams *et al.* 1997). Lanthanides could be incorporated into buried bone from many natural factors (weathering, dissolution, precipitation, mineral replacement, ionic substitution, recrystallization and isotopic exchange). Therefore all bones exhumed in a common burial environment will inherit a common REEs signal. The REEs composition of fossil and archaeological bones could therefore be used to investigate original burial associations in scattered bone remains by comparing the chemical composition of the bones (Trueman, 2004). Recent works (MacFadden and Hulbert, 2009) has shown that the use of REEs signatures preserved in fossil vertebrates has significant potential to provide a relative dating tool. The authors sustain that this methods work particularly well when temporally mixed fauna are involved that can be used as known values to which unknowns can be compared. The sample preparation and laboratory analysis are relatively simple and not as costly as conventional dating methods (e.g radiocarbon analysis). Furthermore, the use of REEs in taphonomically mixed vertebrate faunas can be applied well beyond the range of these conventional techniques, from the Plio-Pleistocene to as far back as the Triassic. Also Trueman (Trueman *et al.* 2006) investigating spatial and temporal variation in the REEs composition of fossil bone by analyzing REEs concentrations in 396 bones from four stratigraphic horizons in the Pleistocene Olorgesailie Formation of Southern

Kenya, found that both stratigraphic level and location significantly influenced REEs composition of fossil. The author affirmed as other researchers that trace elements, especially the REEs composition of fossil bones varies between differing depositional environments, reflecting differences in the fractionation of REEs during weathering containing minerals and aqueous transport. Therefore they sustain that trace elements composition of fossil can be used to map spatial and temporal variations in aqueous chemistry and is also a powerful taphonomic tool, providing a quantitative method to test the provenance of fossil bones, to compare the relative degree of alteration between bone collections and to test the stratigraphic integrity of burial associations where direct dating methods cannot be applied. Furthermore they support the usefulness of element composition in fossil bones to provide the origin of bone remains whose provenance is disputed either because of theft or illegal recovery from protected areas (Trueman *et al.* 2006).

### **III.3 Methodological proposals**

Chemical element determinations in archaeological bones have been employed to investigate a variety of dietary, pathological, ecological and social issues. The cited works have shown that many methodological applications have been applied for control of diagenetic processes in bones. Many other important works could have been mentioned. The cited investigations are significant to understand the wider extent of archaeometric analyses of these biological materials. However, in general, the limits of chemical analysis methodological approaches are linked to the control of the variables intervening during the post-depositional processes that can mislead data interpretations. Still nowadays researcher's efforts are focused on overcoming those limits testing new methodological proposals.

To get over the limits of prior works, we are going to propose a strategy for a correct selection of buried and cremated bones in order to decide if a sample is adequate for biological or paleodietary studies (Chapter IV). Since some chemical elements can be lost and other elements can be incorporated in archaeological bones, we believe that studies of buried and cremated bones (carbonized bones, cremated bones and bones of unidentifiable burning), are necessary to shed light about the appropriateness of the sample for each chemical element. Taking into

account REEs characteristics revealed by prior works in our research we have tried to define a strategy to understand how *postmortem* degradation in bones caused by the environment has affected different skeletal parts and consequently select less geochemical contaminated bone samples, employing chemical analysis and multivariate statistics. Furthermore a Principal Component Analysis (PCA) based method for controlling diagenetic factors and a classification model employing multivariate statistical tools to identify bone samples with a preserved elemental composition have been developed.

On the other side as a consequence of the encouraging results achieved by bones analysis, a further development of our study concern the application of REEs analysis to different environments and materials. Although more studies are necessary, REEs analysis appear to be an effective tool to know how human activity is reflected in the development of soils (Gallelo *et al.*, 2013) and also to find a relation between lithic materials (dolerite rock) and the primary source present in nature, using stone chemical profiles to rebuilt settlement patterns, exchange systems and territoriality at regional level.

While we consider that a positive contribution is going to be given by this project, the archaeological science still is an open field where a lot of improving needs to be done, many possibilities are still open and mayor development could be achieve in many specific research fields.

# **CAPÍTULO IV**

## **LOS RESTOS ÓSEOS**





## IV.1 Introducción

Los análisis químicos en restos óseos se han empleado para obtener resultados útiles para la reconstrucción de la dieta, la migración, la patología y, en general, nuestra comprensión del mundo antiguo. Estos datos han sido cuestionados a causa de los procesos diagenéticos que intervienen *postmortem* y que alteran el contenido original de los restos humanos (Capítulo III.2). En las últimas décadas ha habido un consistente esfuerzo por parte de los investigadores en conocer y determinar las transiciones e intercambio de los elementos químicos entre los huesos enterrados y el ambiente que los rodea. La estructura y composición química de los huesos puede ser alterada por muchos factores naturales durante el periodo de soterramiento. Las alteraciones en los huesos empiezan a causa de múltiples factores naturales (erosión, disolución, precipitación, ataque microbiano, sustitución mineral, sustitución iónica, recristalización e intercambio isotópico), cuando uno o más de estos factores naturales intervienen, comúnmente se habla de diagénesis o procesos diagenéticos). En algunos casos, un impacto, previo al enterramiento, sobre la estructura y composición química de los huesos es inducido por la cremación durante los rituales funerarios, la cocción en los hábitos de cocina y otras actividades humanas (Capítulo III.2.1). Varios investigadores han realizados en las últimas décadas estudios sobre la composición elemental de huesos arqueológicos, inhumados e incinerados con el fin de mejorar la comprensión del comportamiento químico de los elementos (elementos mayoritarios y traza) en los restos óseos antiguos.

Aunque los elementos mayoritarios y traza están presentes biológicamente en el hueso en concentraciones superiores a una parte por millón *antemortem*, otras familias de elementos como son las tierras raras (REEs o Lantánidos) (Capítulo III.2.2) se encuentran, en contenidos totales, en el hueso vivo en concentraciones inferiores a una parte por millón y se incorporan fácilmente *postmortem* a través de diferentes factores naturales. En los últimos 20 años se han realizado análisis de tierras raras para el control del impacto de los procesos diagenéticos en huesos fosilizados debido a sus peculiares características (Domingo *et al.*, 2009; Kohn, 2008; Trueman and Tuross, 2002; Trueman *et al.*, 2008b; 2011) y se ha demostrado en numerosos estudios variaciones en las concentraciones de REEs

en los huesos relacionados con los ambientes tafonómicos (Denys *et al.*, 1996; Iliopoulos, 2010; Patrick *et al.*, 2004; Trueman and Benton, 1997; Trueman *et al.*, 2006, 2008a; Williams *et al.* 1997).

Teniendo en cuenta los procesos mencionados que intervienen en los restos óseos durante el periodo *postmortem*, el objetivo de este estudio ha sido definir una estrategia para una correcta selección de muestras de huesos corticales incinerados e inhumados menos afectados por los procesos diagenéticos, determinando los contenidos de elementos mayoritarios, traza y REEs, intentando en este modo reconstruir el proceso de transición de los elementos desde el hueso al depósito tafonómico y viceversa. Una atenta selección de las muestras es determinante para que los análisis químicos puedan contribuir correctamente a una reconstrucción de la alimentación, las dinámicas de desplazamiento y las enfermedades de las poblaciones antiguas.

Las muestras seleccionadas para este estudio pertenecen, en el caso de los huesos quemados, a individuos hallados en la necrópolis ibérica del Corral de Saus, situada en el interior de la Comunidad Valenciana (Valencia, España) y en el caso de los huesos inhumados, a individuos de las necrópolis tardoantiguas de la c/Virgen de la Misericordia y la c/en Gil ambas situadas en la zona céntrica de la ciudad de Valencia.

## **IV.2 La Necrópolis del Corral de Saus**

Las muestras seleccionadas (anexo B.1) provienen de huesos quemados de la necrópolis del Corral de Saus (Izquierdo, 2000), situada en el interior de la Comunidad Valenciana, en la provincia de Valencia (España), a 8 km de la localidad de Moixent (Fig.IV.1).



Fig.IV.1. Ubicación de la Necrópolis del Corral de Saus.

Las coordenadas geográficas del lugar son: 38° 51' 19" de latitud Norte / 0° 51' 1" Longitud Oeste. La necrópolis fue descubierta en 1972 y ha sido excavada por el SIP (Servicio de Investigación de Prehistoria) de Valencia, en diferentes campañas de excavación durante veinte años. Corral de Saus es una de las necrópolis ibéricas más importantes descubiertas en la Comunidad Valenciana. El ritual funerario ibérico se articula alrededor de una ceremonia de cremación (Fig.IV.2). Posteriormente los huesos quemados y las cenizas eran depositadas en una urna junto con unas pertenencias que constan de artículos de uso personal y regalos donados por familiares y amigos. Cuando se organizaban fiestas fúnebres, restos de alimentos o vajillas utilizadas eran depositados también alrededor de las tumbas.



Fig.IV.2. Ritual funerario ibérico. [https://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=a,0,c,639,m,2327&r=ReP-13226-DETALLE\\_REPORTAJES](https://www.regmurcia.com/servlet/s.SI?sit=a,0,c,639,m,2327&r=ReP-13226-DETALLE_REPORTAJES).

Las tipologías (Izquierdo, 2000) de tumbas van desde simples fosas a estructuras más grandes como cámaras con montículos. En Corral de Saus, las tumbas pertenecen a un período que va desde el siglo V AC hasta el final del siglo II AC o comienzo del siglo I AC. Los huesos analizados, están datados entre los siglos III y II antes de Cristo, y pertenecen a individuos adultos. Durante el periodo correspondiente a los restos objeto de este estudio, las cremaciones se depositaban en urnas decoradas de estilo geométrico, floral y figurativo (Fig.IV.3).



Fig.IV.3. Urna de estilo geométrico del Corral de Saus expuesta en el Museo de Prehistoria de Valencia.

[http://www.museoprehistoriavalencia.com/ficha\\_museo\\_virtual.html?cnt\\_id=22](http://www.museoprehistoriavalencia.com/ficha_museo_virtual.html?cnt_id=22).

Cada urna contenía los restos de un solo individuo indicado por el mismo número de unidad estratigráfica (anexo B1).

Las muestras se tomaron desde huesos largos (huesos corticales) de diecisiete individuos (Izquierdo, 2000). En la tabla IV.1 se pueden observar el número de muestra y el género (SEXO\*) para cada individuo (UE) y la presencia de objetos de metal como ajuar (METAL\*). Igualmente se aprecia la presencia de cerámica de importación (CERAMICA IMP.\*) hallada en algunas sepulturas como son la cerámica ática (áticas), la de barniz negro del siglo III AC (b.n.s III) y cerámica campaniense (campan.). Se han empleados datos de Izquierdo (2000: capítulo III p. 197) para la identificación de la cerámica y datos del estudio antropológico de Matías Calvo publicados como anexo siempre por Izquierdo (2000: anexo III, pp. 501-510) para la determinación del sexo y la constatación de la presencia de objetos de metal como ajuar.

MUESTRA	UE	N. S.I.P	SEXO*	METAL*	CERAMICA IMP.*
21; 85	24280	61464	M	Hierro y Bronze	B.n.s III
22; 23; 24; 25; 26	24291	61429	M	Hierro	
37; 38	24277	62627	M		
39; 40; 41	24282	61381	ADULTO	Hierro	
44; 45; 46	24292	61430	M	Hierro	
18; 19; 47; 48; 49; 50	24288	61414	M	Hierro	
54; 55; 56; 57; 58; 59	24274	61399 "Tumba de la Sirena"	M	Hierro y Bronze	Áticas/b.n.s III y campan.
60; 61; 62; 63; 64; 65; 66	24285	CUA A16	ADULTO		
67; 68	24273	61377	F		
69; 70; 71; 72; 73; 75	24283	61396 "Tumba de la Damita"	M	Hierro	Áticas y campan.
80; 81; 82	24286	61413- Go12	ADULTO	Hierro	
84; 83A; 83B	24281	61389	M		
31; 32; 34; 35; 36	24275	61461	M	Hierro	
27; 28; 29; 30	24289	61386	F		
42; 43	24279	61401	M	Hierro y Plomo	B.n.s III
76; 77; 78	24276	61462	M	Hierro	
51; 52; 53	24295	61420	M		

Tab.IV.1.Necropolis del Corral de Saus. Número de identificación de cada muestra (MUESTRA) por unidad estratigráfica (UE). Número de identificación del Servicio de Investigación de Prehistoria (N. S.I.P). Género (SEXO\*) masculino (M) y femenino (F). Sexo en un individuo adulto no determinado (ADULTO). Presencia de ajuar de metal (METAL\*). Cerámica de importación (CERAMICA IMP.\*). Datos tomados de Izquierdo 2000: capítulo III p. 197 y anexo III, pp. 501-510 (\*).

El muestreo se llevó a cabo teniendo en cuenta el diferente grado de combustión de los fragmentos en cada individuo. Cuando ha sido posible, han sido tomadas más muestras por cada individuo divididas en: muestras de hueso "carbonizado" (Fig.IV.4) indicando así los huesos quemados en atmósfera reductora, "incinerado" para los huesos quemados en atmósfera oxidante, "desconocido", para los huesos con impacto térmico no identificable, así como muestras de la capa exterior de los huesos "carbonizado", "incinerado" y huesos "desconocido".



Fig.IV.4. fragmento de hueso carbonizado.

Las muestras de la capa de hueso exterior se analizaron con el fin de detectar diferencias elementales entre la parte interna y externa de los huesos, inducidas por factores diagenéticos. Además, fueron analizados los huesos no quemados de animales y muestras de sedimento obtenidas en el interior de las urnas mezcladas con cenizas, carbones y huesos.

Para las 65 muestras de Corral de Saus los elementos analizados en ICP-OES han sido Ca, Mg, Sr, Ba, Cu, Zn, Pb, Mn, Cd, V, las tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu,) Sc e Y.

Para el tratamiento estadístico (PCA, CA y PLS-DA) de los resultados obtenidos todas las variables han sido utilizadas para el análisis estadístico excepto Cd, Pr, Tb y Tm, porque en la mayoría de las muestras estos elementos estaban por debajo del límite de cuantificación (LOQ). Por consiguiente, el conjunto de datos obtenido contiene 65 muestras y 22 variables (elementos).

#### ***IV.2.1 Determinación de la composición elemental de las muestras del Corral de Saus***

Las sesenta y cinco muestras del Corral de Saus analizadas fueron divididas en seis grupos: diez de huesos incinerados (I.), trece de huesos carbonizados (CB.), ocho de huesos de inciertas condiciones térmicas (IN.), cuatro huesos de animales (ANIM.), catorce muestras de huesos de la capa de hueso exterior (S.H.) y dieciséis muestras de sedimento (SUELO). La media de las concentraciones de los elementos para el conjunto de la muestra, obtenidas con su desviación estándar se puede observar en la tabla IV.2, donde se puede apreciar una clara diferencia entre la composición mineral de los huesos incinerados y los huesos carbonizados. Los valores promedio de I. en Sr, Mg, Zn, Cu, Ba, V, Mn, y Pb son menores que los de CB., sin embargo el contenido de REEs es muy similar entre las dos clases. Las medias de las muestras perteneciente a la clase de los sedimentos (SUELO) son considerablemente mayores que los de huesos en casi todos los elementos excepto para el Ca y Zn en I. y Ca, Sr, Zn, Ba en CB. Las medias muestran, además, diferencias de ambos huesos, incinerados y carbonizados, en comparación con los sedimentos. También se puede observar que los valores medios de los huesos carbonizados son más similares a los huesos no quemados de los animales que a los de los incinerados.

EL.	I.	dev.st	CB.	dev.st	IN.	dev.st	ANIM.	dev.st	S.H.	dev.st	SUELO	dev.st
*Ca	389	36	364	24	354	35	392	49	365	86	297	87
Sr	296	122	716	160	534	257	928	398	520	121	466	116
Mg	1603	420	2563	687	3777	3101	2320	356	5144	2917	31277	7275
Zn	64	50	79	27	95	55	126	46	51	19	52	41
Cu	4	6	42	26	21	16	33	53	20	16	184	474
Ba	26	18	163	78	86	45	190	77	85	47	109	87
V	3	4	27	14	14	14	35	38	14	9	32	26
Mn	7	10	21	18	32	40	30	54	37	27	162	138
Cd	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
Pb	6	9	19	34	20	19	12	12	20	21	81	134
La	1.2	0.4	1.2	0.5	1.8	1.0	0.98	0.18	2.6	1.1	12	10
Ce	2.2	1.8	2.2	1.8	2	3	2.8	1.7	4	3	8	9
Pr	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
Nd	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	0.7	0.7	8	9
Sm	<LOQ	-	<LOQ	-	0.3	0.5	<LOQ	-	0.3	0.3	2	2
Eu	0.030	0.006	<LOQ	-	0.030	0.010	<LOQ	-	0.06	0.04	0.4	0.5
Gd	0.23	0.06	0.26	0.14	2	3	0.24	0.11	0.7	0.7	12	15
Tb	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
Dy	<LOQ	-	0.04	0.05	0.16	0.16	0.1	0.2	0.3	0.3	0.8	0.4
Ho	0.47	0.06	0.48	0.07	0.36	0.15	0.50	0.07	0.4	0.3	0.04	0.04
Er	1.3	1.2	3	3	16	34	3	3	36	24	130	70
Tm	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-	<LOQ	-
Yb	0.07	0.01	0.14	0.04	0.15	0.07	0.14	0.08	0.25	0.15	0.8	0.6
Lu	<LOQ	-	<LOQ	-	0.1	0.2	<LOQ	-	0.4	1.4	61.0	0.7
Sc	<LOQ	-	0.05	0.07	0.2	0.4	<LOQ	-	0.4	0.3	3	2
Y	0.28	0.07	0.4	0.3	0.7	1.0	0.27	0.14	1.8	0.9	7	6

Tab.IV.2. Medias de las concentraciones y desviaciones estándares (dev.st) de elementos mayoritarios, traza y REEs en los grupos de muestras. Valores en  $\mu\text{g/g}$ , \*Ca en  $\text{mg/g}$ ; por debajo del Límite de Cuantificación (<LOQ). Han sido analizadas un total de 65 muestras; 10 de huesos incinerados (I), 13 de huesos carbonizados (CB.), 8 de huesos con impacto térmico desconocido (IN.), 4 de huesos de animales (ANIM), 14 muestras de hueso de la parte superficial (S.H.) y 16 muestras de sedimento (SUELO).

La observación y evaluación en el interior de cada unidad estratigráfica (correspondiente a un individuo) del contenido elemental en las muestras del Corral de Saus (Tab.IV.1) ha permitido observar algunos fenómenos biológicos y/o tafonómicos que destacan del comportamiento poblacional.

En las tablas de los anexos B4, B5, B6, B7 se pueden observar los resultados de los elementos de cada muestra con sus desviaciones estándar. En las unidades estratigráficas comparando las muestras, (Tab.IV.1) hay indicios que pueden sugerir interpretaciones y reconstrucciones de tipo biológico y tafonómico en los huesos.



La unidad estratigráfica (UE) 24291 está compuesta por las muestras de sedimento (22), capa superficial del hueso (23), hueso carbonizado (24) y huesos de inciertas condiciones térmicas (25 y 26). El comportamiento de los elementos en esta UE es de difícil lectura. En el caso del Zn las muestras de huesos 24, 25 y 26 muestran valores de este elemento bastantes homogéneos (116, 100, 126  $\mu\text{g/g}$ ) cuando los valores de zinc (Zn) en sedimento y parte superficial del hueso son más bajos (47 y 69  $\mu\text{g/g}$  respectivamente). En los sedimentos (22) se aprecian concentraciones muy elevadas de cobre (Cu) 494  $\mu\text{g/g}$  y plomo Pb 870  $\mu\text{g/g}$ . Las concentraciones de Cu y Pb en los huesos y en la capa superficial del mismo son homogéneas y no presentan un enriquecimiento anómalo, al contrario siguen estando en valores los medios del grupo estudiado (Tab.IV.2). Los valores de REEs (anexo B6) en los sedimentos y en huesos se mantienen también en los valores medios (Tab.IV.2).

Resumiendo en este individuo, los valores de Zn podrían indicar una bajo impacto diagenéticos en el hueso. Los elevados valores de cobre y plomo podrían indicar la presencia de objetos de metal (Tab.IV.1), ya reportados en publicaciones anteriores donde se menciona la presencia de hierro, pero nuestros análisis podrían sugerir también la presencia de objetos fabricados con cobre y plomo. Para el resto de elementos no existiendo diferencias consistentes entre huesos y en la capas superficiales es difícil deducir si los valores han sido influenciados, o no, por procesos tafonómicos. Como se observará en el subapartado IV.2.3, las muestras 25 y 26 (huesos de incierta condición térmica) respectivamente fueron clasificadas por el PLS-DA (Fig.IV.7) como hueso carbonizado y hueso calcinado.

La unidad estratigráfica (UE) 24288 está compuesta por las muestras de suelo (18 y 19), muestra de huesos calcinados (47), hueso carbonizado (48) y la capa superficial del hueso (49 y 50). Observando los valores de REEs (anexos B6) en el suelo y en huesos se mantienen en los valores medios del grupo (Tab.IV.2).

El hecho de que en las tierras raras mayoritarias, como es el caso del Ce, las muestras de hueso carbonizado y calcinado sobrepasen las concentraciones de las capas superiores del hueso podría indicar una acción de los procesos diagenéticos. La influencia de los procesos tafonómico en este conjunto de muestras de huesos parece influir en todos los elementos estudiados (anexo B4 y B6).

La unidad estratigráfica (UE) 24274 está compuesta por las muestras, de hueso calcinado (54), hueso carbonizado (55), hueso inhumado de animal (56), muestras de sedimentos (57-58) y la capa superficial del hueso (59). Los valores de manganeso en los sedimentos (57 y 58) son similares 108 y 88.5  $\mu\text{g/g}$  respectivamente, la capa superficial de los huesos mantienen un valor más bajo con 26.9  $\mu\text{g/g}$  y los huesos (carbonizado y calcinado) contienen valores similares entre 1.92 y 3.24  $\mu\text{g/g}$ . En la muestra 58 (sedimento) se observan concentraciones extremadamente elevadas de cobre (Cu) 1887  $\mu\text{g/g}$  y un contenido en Pb de 51.39  $\mu\text{g/g}$ . Las concentraciones de Cu en los huesos y en la capa superficial del mismo son homogéneas y no presentan un enriquecimiento anómalo al contrario siguen estando en valores poblacionales (Tab.IV.2). El plomo presenta valores similares en la capa superficial del hueso (59) y en el sedimento (58), en las muestras (54 y 55) hueso calcinado y carbonizado respectivamente los valores están por debajo de los límites de cuantificación del equipo. Por lo que se refiere a las tierras raras (anexo B6), el sedimento (58) presenta unas concentraciones elevadas de Ce (33.13  $\mu\text{g/g}$ ), Nd (32.14  $\mu\text{g/g}$ ), Sm (4.86  $\mu\text{g/g}$ ), Gd (7.682  $\mu\text{g/g}$ ) y Er (138.31  $\mu\text{g/g}$ ). Las muestras de hueso carbonizado (55) y calcinado (54) en los valores de REEs (anexo B.6) se mantienen en los valores medios (Tab.IV.2) a excepción de las concentraciones de Ce que sobrepasan las concentraciones medias también en las capas superiores del hueso.

En una primera aproximación, los resultados obtenidos en este individuo (UE 24274) indicarían la presencia de objetos de metal que contenían cobre enterrado junto a la urna que durante el proceso de oxidación dejan huellas en la tierra. En publicaciones anteriores se ha mencionado la presencia de restos de metal como hierro y bronce (Tab.IV.1). Esto podría explicar el muy elevado valor de cobre en los sedimentos. Además los elevados valores de las tierras raras mencionadas, podrían ser el resultado de las impurezas en los objetos de metal.

Comparando los valores de plomo entre las muestras, parece que no haya habido exposición a plomo *antemortem* de este individuo, y confirmaría lo que se observa en la media de la población (Tab.VI.2), por lo tanto no hay individuos que presentan niveles tóxicos de Pb. En esta UE la mayoría de valores en hueso de elementos mayoritarios y elementos traza (anexo B4) podrían estar afectados por factores diagenéticos.

La unidad estratigráfica (UE) 24285 está formada por las muestras de hueso de impacto térmico incierto (60 y 62), la muestra de hueso animal no quemado (63), el suelo (64) y las muestras de la capa superficial del hueso (65-66). Las muestras de huesos (60, 61 y 63) muestran valores de zinc bastantes homogéneos 217, 183.74, 169  $\mu\text{g/g}$  y valores de zinc en sedimento (88.3  $\mu\text{g/g}$ ) y muestras de la partes superficiales del hueso (81.9 y 54.15  $\mu\text{g/g}$ ) considerablemente más bajos. Observando los valores de REEs (anexo B7) en el suelo y en huesos, se mantienen cercanos a los valores medidos del grupo (Tab. IV.2) a excepción de la muestra de hueso (62) que contiene una concentración de Gd muy elevada (10.44  $\mu\text{g/g}$ ) con un valor similar al del suelo.

Los valores de Zn en primera aproximación podrían indicar un bajo impacto diagenético en el hueso para este elemento que no se vería afectado por las condiciones térmicas en el momento de la cremación y marginalmente afectado por los procesos tafonómicos. Una acción consistente de los procesos diagenéticos parece afectar en particular la muestra 62 donde los valores de Gd son muy elevados, esto podría confirmar porque el valor del Zn al contrario que en las otras muestras de hueso (60, 61, 63) solamente en esta parece afectado por la diagénesis. En este conjunto de muestras, excepto en el caso del zinc, la mayoría de los elementos mayoritarios y elementos traza (anexo B5) podrían estar afectados por factores diagenéticos. Las muestras 60 y 62 han sido clasificadas por el análisis PLS-DA (Fig.IV.7) como muestras calcinadas.

La unidad estratigráfica (UE) 24283 está compuesta por una muestra de hueso calcinado (69), una muestra de hueso de impacto térmico incierto (70), una muestra de hueso carbonizado (71), dos muestras de sedimentos (72-75) y una muestra de la capa superficial del hueso (74). El sedimento 72 es muy rico en metales mostrando concentraciones elevadas de Cu 155  $\mu\text{g/g}$ , vanadio (V) 107.5  $\mu\text{g/g}$ , manganeso Mn 570.23  $\mu\text{g/g}$  y plomo (Pb) 388  $\mu\text{g/g}$ .

Se observa también una elevada concentración de Ba 361  $\mu\text{g/g}$  superior a los valores medios de los sedimentos (Tab.IV.2). Una concentración elevada de Ba 323  $\mu\text{g/g}$  se observa también en el hueso carbonizado (71). Observando los valores de REEs (anexo B7) en huesos se mantienen cercanos a los valores medios poblacionales (Tab.IV.2), al contrario la muestra de sedimento (72) contiene concentraciones muy elevadas de lantánidos como también la muestra de

sedimento (75) pero en concentraciones menores. La capa superficial de hueso (73) presenta valores de REEs superiores a la parte interna de hueso (69, 70, 71).

Estos datos podrían indicar la presencia de objetos de metal como ajuar en el individuo estudiado, como también confirman los restos de metal encontrados en esta tumba (Tab.IV.1). En este conjunto de muestras el comportamiento de la mayoría de los elementos mayoritarios y elementos traza (anexo B5) indicaría que las muestras de huesos estarían probablemente afectados por factores diagenéticos. Una muestra de hueso de impacto térmico incierto (70) ha sido clasificada por el análisis PLS-DA (Fig.IV.7) como hueso carbonizado.

La unidad estratigráfica (UE) 24275 está compuesta por muestras de hueso calcinado (31), hueso carbonizado (32) y tres muestras de tierra (34, 35, 36). Observando los valores de REEs (anexo B7) en los sedimentos y en huesos se mantienen en los valores medios (Tab.IV.2). En este grupo de muestras el comportamiento de los elementos mayoritarios y elementos trazas (anexo B5) podría indicar que las muestras de hueso estarían afectadas por factores diagenéticos.

La unidad estratigráfica (UE) 24289 está compuesta por muestras de hueso inhumado de animal (27) calcinada (28), una de hueso carbonizado (29) y una de tierra (30). En el suelo 43 de la UE 24279 se aprecia una elevada concentración de plomo (406  $\mu\text{g/g}$ ) que indicaría en una primera aproximación la presencia de fragmentos de este metal encontrado en esta tumba, tal como ha sido publicado anteriormente (Tab.IV.1). En este grupo de muestras los resultados podrían indicar que los huesos estarían afectados por la diagénesis en todos los elementos (anexo B5). Los valores de REEs (anexo B7) en el suelo y en huesos se mantienen en los valores medios (Tab.IV.2).

Resumiendo, observar y comparar las concentraciones de los elementos mayoritarios, elementos trazas (anexo B4 y B5) y REEs (anexo B6 y B7) de las muestras en una determinada unidad estratigráfica (Tab.IV.1) puede ayudar a distinguir entre concentraciones de los elementos condicionadas por los procesos tafonómicos y, al contrario, elementos que solo han sido ligeramente afectados por factores diagénicos y por ello conservan básicamente un patrón biológico. En este caso, han sido considerados elementos ligeramente afectados por la

diagénesis solamente cuando los valores de hueso interno clasificado como calcinado y carbonizado eran similares y se distinguían claramente de la capa superficial del hueso y del suelo. Este criterio aplicado se puede considerar estricto, pero futuras investigaciones con huesos frescos en condiciones similares a los huesos arqueológicos ofrecerían más datos para mejorar el criterio de evaluación y de selección de una muestra (carbonizado vs calcinado) para un elemento específico. En el actual estado de esta investigación sería posible utilizar en algunas unidades estratigráficas (individuos) el Zn, el Mn y el Pb para estudios bio-arqueológicos. También este tipo de estudio ha servido para caracterizar el posible origen de las elevadas concentraciones de cobre y plomo en los ajuares metálicos que al oxidarse han contaminado los sedimentos circundantes. Estos datos resultarán interesantes para los estudiosos cuando objetos contenidos en los ajuares no se hayan conservados en el momento del hallazgo.

#### ***IV.2.2 Impacto diagenético en los restos quemados del Corral de Saus***

La figura IV.5 muestra los resultados obtenidos a partir del análisis estadístico de PCA. Los dos primeros componentes principales contienen la mayor parte de la varianza de los datos, siendo respectivamente 49.02 y 13.07% para PC1 y PC2. Si se observan los resultados en el modelo (Fig. IV.5a), se puede apreciar que las muestras de sedimento son claramente diferentes de las muestras de hueso.

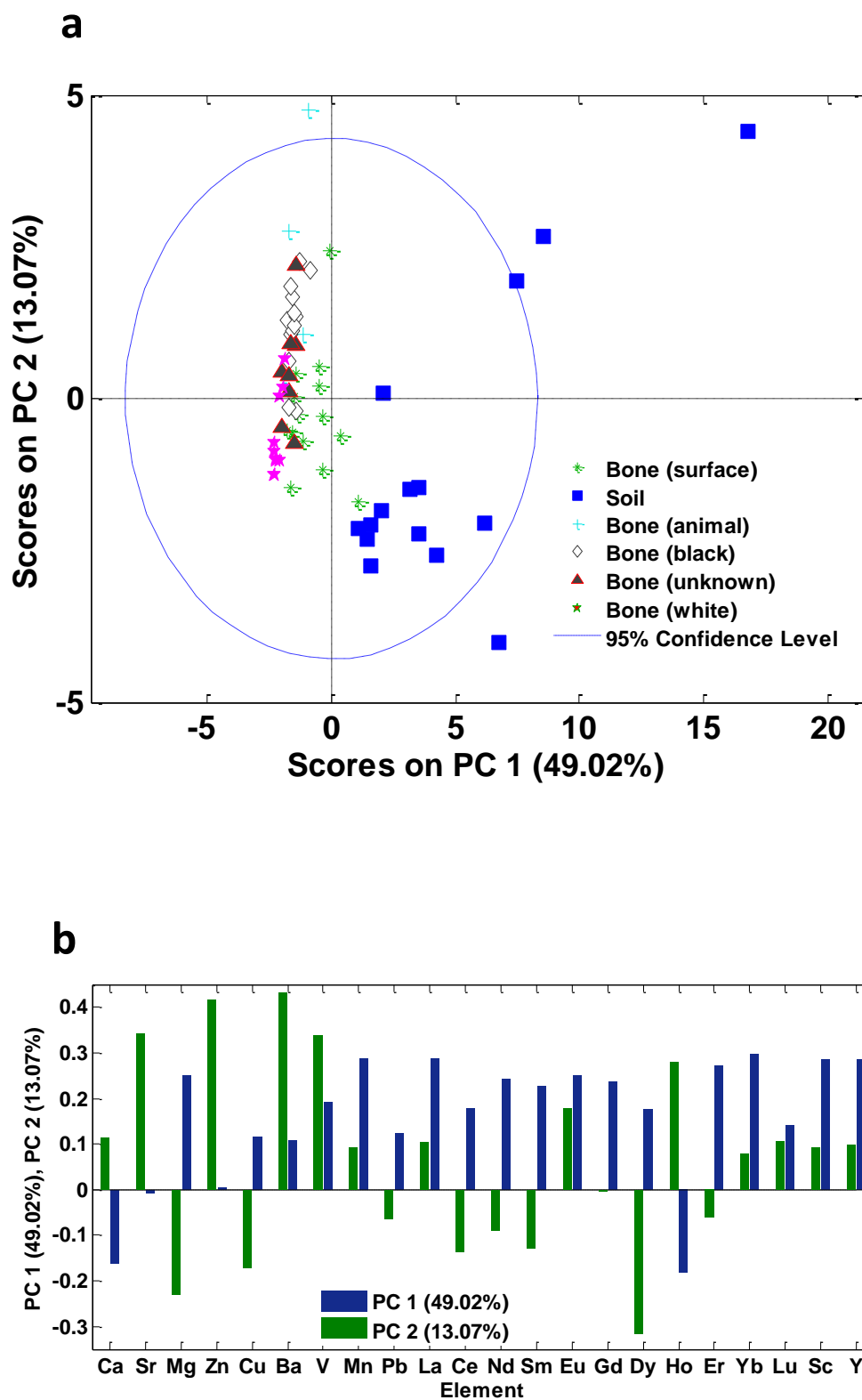
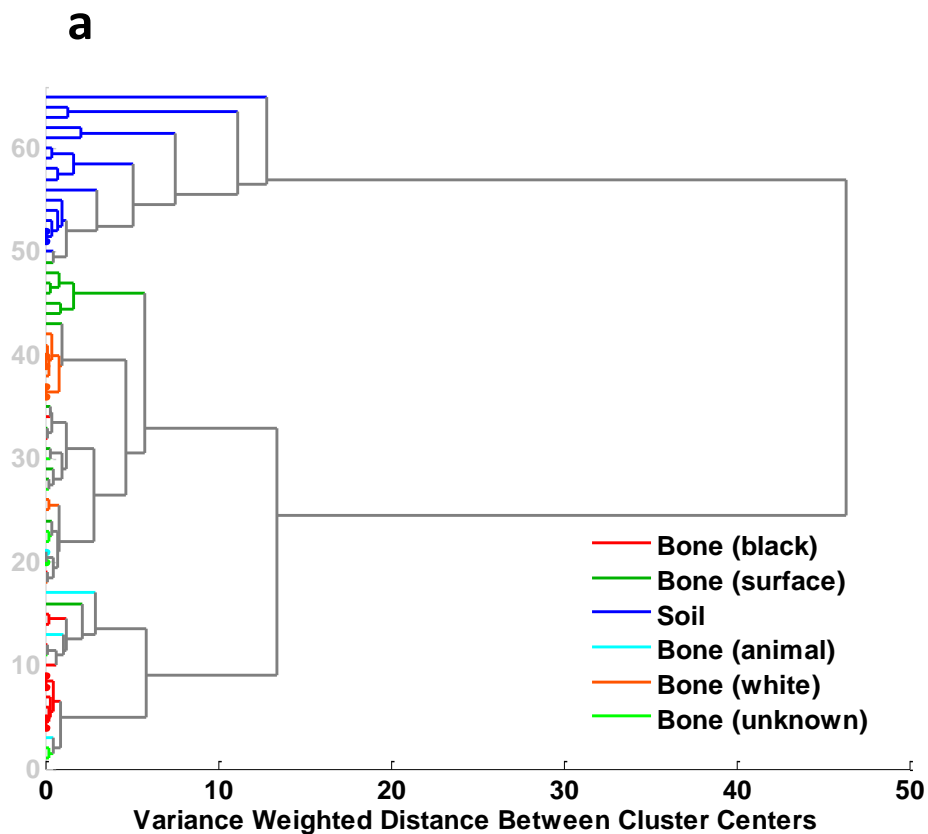


Fig.IV.5. Resultados PCA. Resultados (a) y cargas (b) para el cálculo del modelo representando PC 1 y 2.

Más importante, observando la distribución espacial de las muestras, es claramente visible en el modelo de PC (1 y 2) que las muestras de la capa de hueso exterior (surface) están situadas entre las muestras de tierra (soil) y las muestras obtenidas de la parte interior del hueso (carbonizado “black”, incinerado “white”, indeterminado “unknown”, animal “animal”) en la dirección de PC1. Esto indica que el perfil elemental de la capa de hueso exterior (surface) ha sufrido mayores alteraciones que la parte interna del hueso (black, white, unknown, animal) ya que sus valores son similares a las muestras de sedimento que, desde el ambiente, interacciona con los restos óseos y parece actuar como proveedor de elementos químicos. La causa de este comportamiento está relacionada con los factores diagénicos cuyas consecuencias son más evidentes en la parte de los huesos directamente en contacto con la tierra. El PC1 contiene información útil para diferenciar los huesos y las muestras de sedimentos. Con un análisis más detallado del modelo, se puede observar que el PC2 captura la varianza que explicaría las diferencias entre huesos incinerados (white) y carbonizados (black) (todos de la parte interior del hueso). En la gráfica de las cargas (*loadings*) mostradas en la figura IV.5b, está representada la contribución de cada variable (elementos) para el cálculo de PC1 y PC2.

A partir de las intensidades y los signos de las cargas factoriales en PC1, se pueden identificar Ca y Ho que tienen mayores concentraciones en muestras de hueso que en muestras de suelos. Por el contrario, las concentraciones relativas a Mn, La, Er, Yb Sc e Y son más bajas en las muestras de hueso y mayores en las muestras de suelos. Además, PC1 muestra que huesos carbonizados (black), huesos incinerados (white) y huesos de animales no quemados (animal) están posicionados a la misma distancia en relación a las capas de huesos exteriores (surface) y a las muestras de sedimentos (soil). Consecuentemente, las diferentes clases de hueso sufren del mismo modo la influencia de los procesos diagénicos. Los resultados estadísticos confirman las conclusiones de trabajos anteriores donde se ponía en evidencia que los procesos diagénicos son similares para huesos arqueológicos quemados y no quemados (Herrmann y Grupe, 1988; Subirà y Malgosa, 1993).

En la figura IV.6a se muestra un dendrograma a partir de los datos brutos calculados utilizando el método de Ward como medida de distancia. El número de clases en un dendrograma se define por la posición de una línea vertical en la escala de distancia. Para una distancia dada, el número de grupos es el número de líneas en el dendrograma que cruzan la línea vertical (Wise *et al.*, 2006). En el análisis Cluster (CA), se ha observado que varias muestras de sedimentos eran claramente diferentes del resto de las muestras y no se ha observado, como se esperaba, ninguna agrupación clara de las muestras de hueso de la capa superficial del hueso y de la parte interior de hueso.





En la figura IV.6b el dendrograma se obtuvo desde los resultados del PCA utilizando la misma medida de distancia.

Aquí, se puede apreciar claramente que todas las muestras de suelo están agrupadas, pero aún así, ninguna distribución clara se observó en las muestras de hueso. Para la presente aplicación, a diferencia que con el uso del modelo de puntos del PC (véase la figura IV.5a) como se demuestra en la sección anterior, la interpretación de los dendrogramas obtenidos de CA no ha sido clara en la clasificación de la muestra debido a la pertenencia de clases predefinidas. Además, a partir de los dendrogramas, no hay información sobre la contribución de cada variable a los resultados de la clasificación que se obtiene.

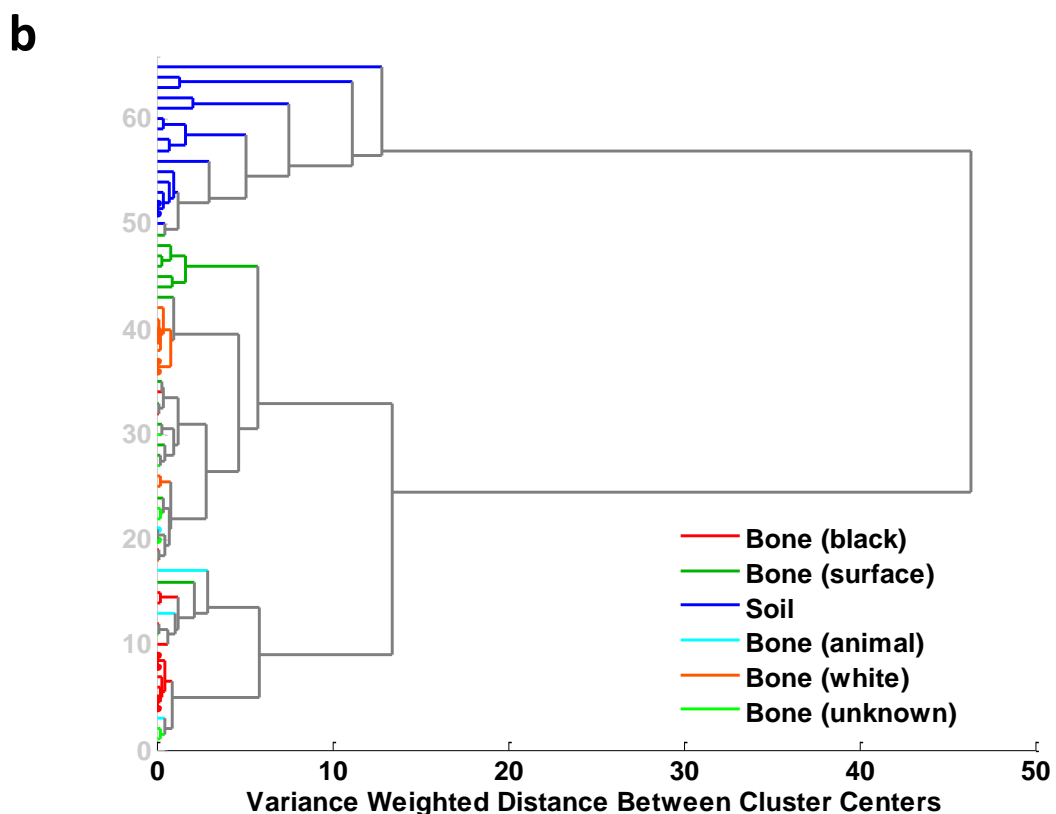


Fig.IV.6. Resultados del análisis Cluster. Dendrograma obtenido usando el método de Ward desde los datos originales (a) y desde los resultados del PCA calculado usando 2 PC (b).

### IV.2.3 Clasificación de los huesos quemados del Corral de Saus

Anteriores estudios han demostrado que el perfil químico de huesos quemados a ciertas temperaturas puede ser alterado según el elemento de que se trate (Grupe y Hummel, 1991; Herrmann y Grupe, 1988; Kaczanowski et al 1996; Subirà y Malgosa, 1993). Consecuentemente en las investigaciones bioquímico-arqueológicas hay que tener en cuenta el comportamiento térmico de algunos elementos para poder interpretar correctamente los resultados. Por otra parte, existe una correlación entre los huesos carbonizados o incinerados y las condiciones térmicas a las cuales han sido sometidos, sin embargo una asignación de clase a priori no siempre es posible. Para superar esta dificultad el PLS-DA se ha aplicado para clasificar las muestras de hueso partiendo de su perfil elemental. Un conjunto de muestras de calibración fue construido utilizando sólo aquellas muestras que podrían asignarse sin ambigüedad a las clases "incinerado" (white) y "carbonizado" (black). Como se muestra en la figura IV.7a, se ha obtenido una buena separación entre los huesos carbonizados e incinerados utilizando el modelo PLS-DA empleando 3LVs. Para los valores VIP (Importancia de la Variable en la Proyección) mostrados en la figura IV.7b, se puede observar que Sr, Mg, Cu, Ba, V e Yb son los elementos con mayor impacto en el modelo de PLS-DA. También se pueden observar concentraciones de Sr, Mg, Cu, Ba y V en los huesos incinerados menores que en los restos carbonizados. También el Yb está presente en concentraciones más bajas en las muestras de huesos incinerados que en los restos carbonizados, probablemente debido a los procesos diagenéticos que han afectado mayoritariamente el hueso carbonizado en este elemento. De otro lado, el resto de las REEs, Sc e Y no han tenido impacto en el modelo siendo todas las clases de hueso influenciadas en el mismo modo por estos elementos. A continuación, el modelo se aplicó a un conjunto de muestras de huesos de combustión incierta (unknown) y a muestras de hueso no quemados de animales (animal), todo ellas se distribuyeron en el modelo en función de sus características químicas (Fig.IV.7a).

Como se puede apreciar a partir de la figura IV.7a, todas las muestras de hueso de animal son similares a los huesos carbonizados, mientras que algunos de los

huesos desconocidos (unknown) fueron asignados a la clase de los huesos incinerados (white) y algunos a la clase de los huesos carbonizados (black). Los resultados de los análisis estadísticos permiten identificar muestras de hueso que tienen un perfil químico similar a los huesos no quemados (animal).

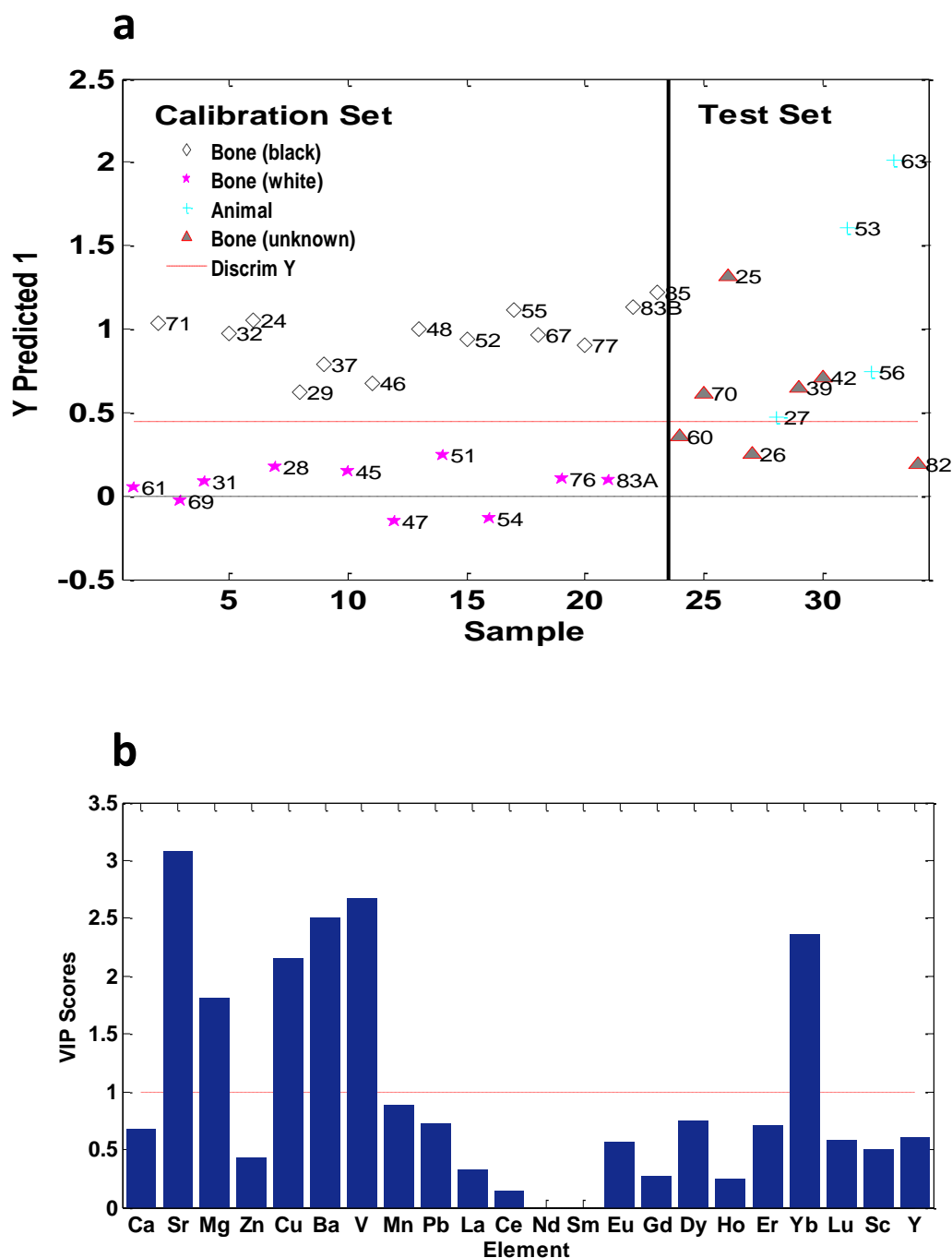


Fig. IV.7. Resultados PLS-DA. Resultados (a) y resultados VIP (b) por el modelo calculado usando 3 LVs.

El modelo PLS-DA empleado ha sido validado ampliamente con el empleo de pruebas de permutación con una sola CV y 2 CV. Los resultados de la prueba de permutación utilizando una sola CV y LVs 3 se muestran en la Figura VI.8. Esta figura muestra el coeficiente de correlación entre el original y los vectores de clase permutados frente a la suma normalizada de los cuadrados (SSQ) estandarizada. Se puede observar que los valores de auto-predicción de SSQ normalizados después de la clase de permutación mostraron valores cercanos a uno de forma independiente a su correlación con los valores de clases reales (Umetrics, 2008; Wise *et al.* 2006). Por el contrario, los CV mostraron que los modelos PLS-DA construidos a partir de las etiquetas permutadas de las clases con una baja correlación con los valores de clase reales, resultó en valores significativamente más bajos del SSQ estandarizado. Los valores -  $p$  de 0.011 y 0.016 se obtuvieron por auto-predicción y validación cruzada, respectivamente, mediante el empleo de una aleatorización de la prueba  $t$  para las evaluaciones residuales de dos modelos. Por lo tanto, esto confirma la significación del modelo original PLS-DA a un nivel de confianza del 95%. Los resultados obtenidos de las pruebas de permutación empleando 2CV se utilizaron para la evaluación de las figuras de mérito. Todos los parámetros de calidad determinados fueron altamente significativos con un valor- $p$  por debajo de 0.001.

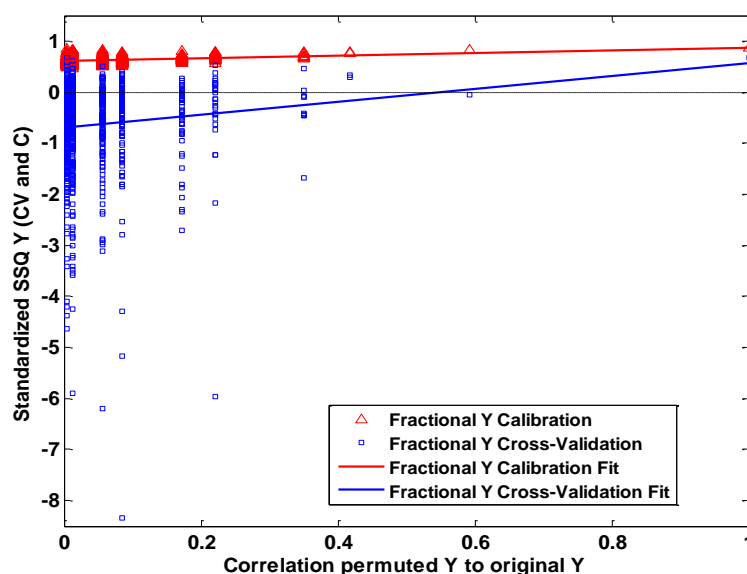


Fig.IV.8. Resultados de un solo CV test de permutación por la validación del modelo PLS-DA por la clasificación de huesos (carbonizados vs. incinerados) usando el test de calibración.

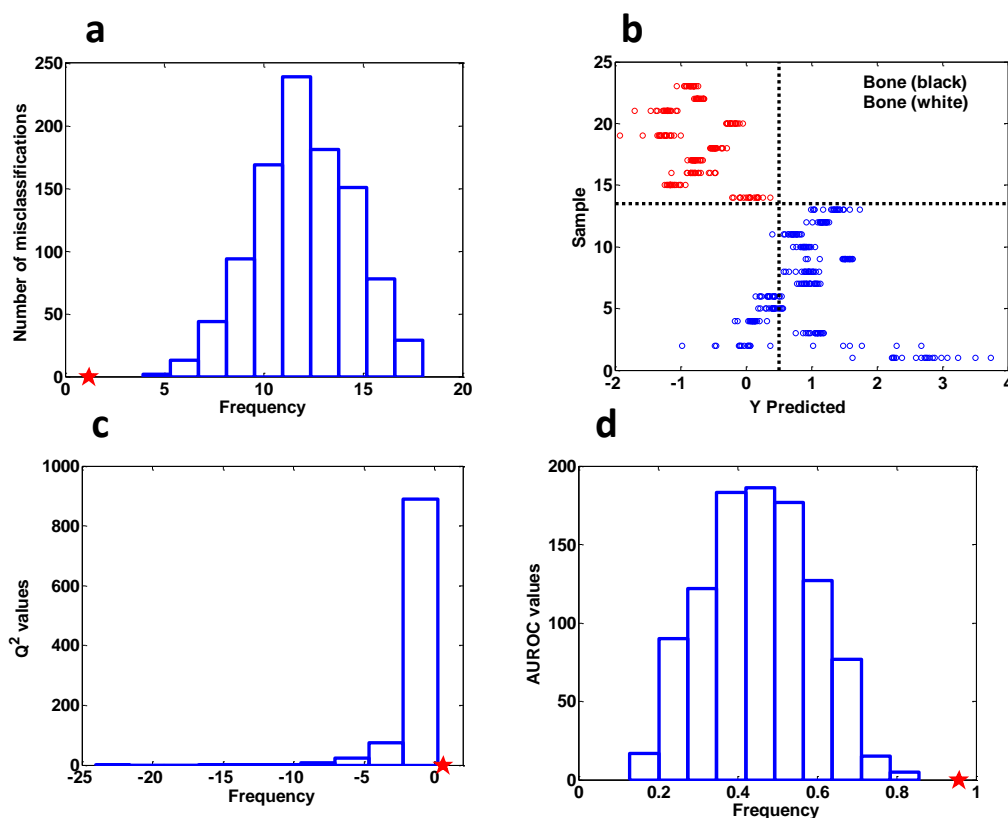


Fig. IV.9. Resultados del 2CV test de permutación para la validación del modelo PLS-DA por la clasificación de huesos (carbonizados “black” vs. Incinerados “white”) usando el test de calibración. Número de clasificaciones erróneas (a), valores  $Q^2$  (b), valores AUROC (c) y predicciones de las muestras usando la clase de etiquetas reales (d) Nota: Las estrellas representan los resultados obtenidos usando las asignaciones reales de las clases.

Los resultados se muestran en la figura IV.9 a, b y c. La figura IV.9d muestra los valores pronosticados y después de 20 interacciones del proceso 2CV con el etiquetado de la clase original. Consecuentemente se obtuvo una buena separación de clases entre muestras de huesos carbonizados e incinerados. Los resultados de ambas pruebas de permutación muestran que el modelo de PLS-DA construido para la clasificación de las muestras de huesos carbonizados e incinerados no es debido a correlaciones casuales y que puede ser considerado como altamente significativo y fiable.

### IV.3 La Necrópolis de c/ Virgen de la Misericordia

Las muestras seleccionadas provienen de huesos inhumados (Fig.IV.10) de la necrópolis tardoantigua c/ Virgen de la Misericordia de la zona céntrica de la ciudad de Valencia (España) (Fig.IV.11). La necrópolis fue descubierta durante

una intervención arqueológica de salvamiento entre los años 1992-1993. El periodo cronológico del área cementerial abarca desde el siglo I AC hasta finales del siglo III o inicios del IV DC. Los huesos analizados, están datados entre los siglos III y IV DC, y pertenecen a 74 individuos (anexo B2) enterrados con el rito funerario de la inhumación.



Fig.IV.10. Rito funerario de la inhumación. Individuo de época tardo antigua hallado en la excavación de la Necrópolis de la Boatella (Valencia Ciudad).

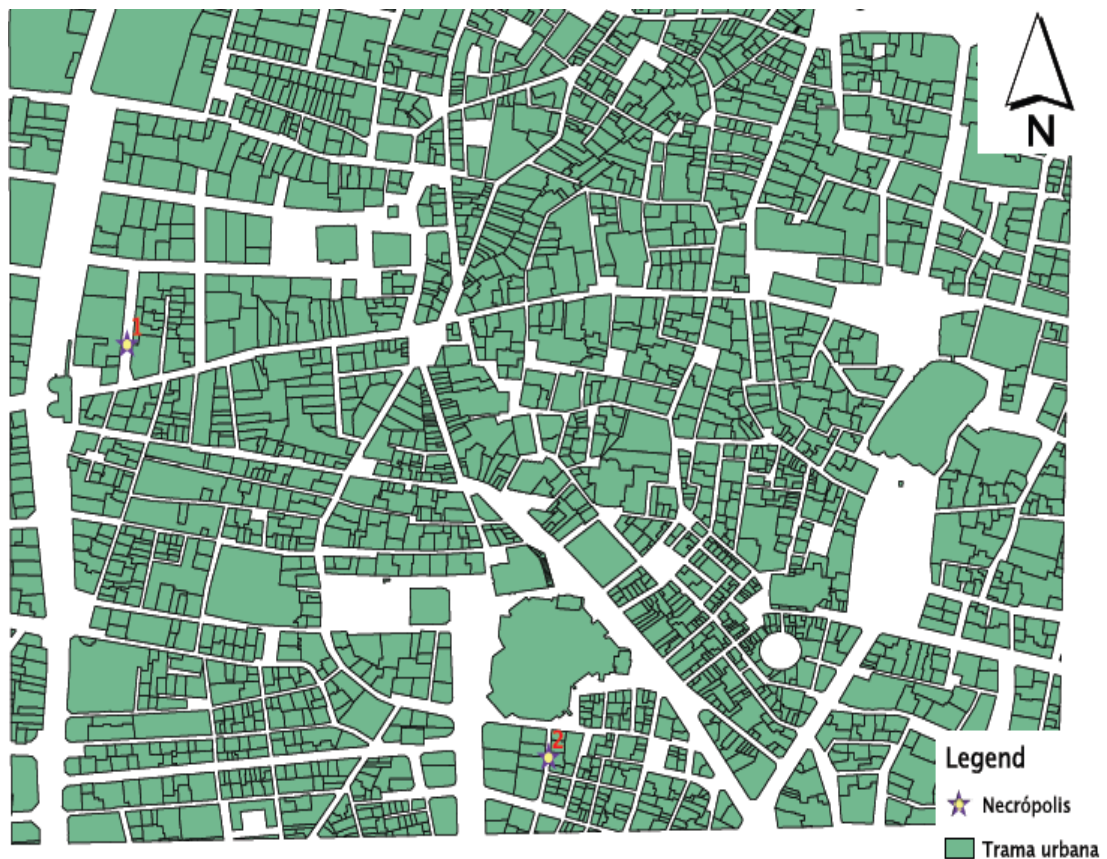


Fig.IV.11. Trama Urbana de la Ciudad de Valencia (España). 1: Necrópolis de la c/Virgen de la Misericordia. 2: Necrópolis de la c/en Gil.

El tipo de tumba más numeroso consiste en una fosa que alberga directamente el cuerpo o con un ataúd de madera o en contenedor cerámico. Están presentes también fosas con cubierta de *tegulae* y, en algún caso, fosas con paredes y fondo recubiertas de argamasa y cubierta de *tegulae* a doble vertiente, tumbas con vistas de *tegulae*, tumbas con semi-cista de *tegulae* con cubierta tumular de *opus caementicium* y tumbas con receptáculo fabricado con paramentos de ladrillo, enlucido y cubierta de *tegulae* a doble vertiente y tumbas de *opus caementicium* con planta rectangular cámara abovedada y cubierta tumular. Las sepulturas son individuales salvo alguna excepción y la orientación predominante es en el sentido Este-Oeste. En las sepulturas más antiguas los ajuares hallados están constituidos de piezas cerámicas y de vidrio. A principios del siglo II DC aparece una pieza por tumba o a veces una moneda en la boca. No se encuentran ajuares a partir de siglo III DC (Roselló Mesquida y Ruiz Val, 1996).

Se han tomados 289 muestras (anexo B2) de diferentes huesos de 74 individuos (Roselló Mesquida y Ruiz Val, 1996) y dos huesos de animales (ovicáprido). Las 289 muestras analizadas se subdividen en 32 muestras de fémures, 64 de costillas, 22 huesos de otro tipo (4 de parietal, 8 de tibia, 5 de húmero, 1 hueso largo adulto, 1 radio, 1 húmero de recién nacido, 1 de hueso largo de recién nacido y 1 de hueso esponjoso de neonato), 32 de la parte superficial del fémur, 62 de la parte superficial de la costilla y 22 de la parte superficial de otro tipo de hueso, 7 muestras de sedimento directamente en contacto con los fémures, 21 de sedimento directamente en contacto con la costillas, 14 de tierra de la excavación, 13 de sedimento directamente en contacto con otros huesos. En las tablas IV.3a-b se pueden observar el número de muestra y la descripción (sexo, edad, tipo) de cada individuo (UE). El estudio antropológico para la determinación del sexo y edad, en este caso, ha sido llevado a cabo en el momento del muestreo.

<b>MUESTRA</b>	<b>UE</b>	<b>TUMBA</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>
55; 56; 57	1105	-	M
74; 75; 76	1532	T.79	M
77; 78; 79; 80; 81	1102	-	M
82; 83	1541	T.80	F
96; 97; 98; 99; 100; 101	1598	-	F (45-50 AÑOS)
109; 110; 111; 112; 113	1644	-	F (45-50 AÑOS)
152; 153; 154; 155; 156	1421	-	M
177; 178; 179; 180	1126	-	M
181; 182; 183; 184	1108	-	F (20-25 AÑOS)
185; 186; 187; 188	1179	-	M
189; 190; 191; 192; 193; 194	1294	-	F
202; 203; 204; 205	1149	-	F
206; 207; 208; 209; 210	1481	T.72	F
211; 212; 213; 214; 337	1032	-	F
215; 216; 217; 218; 219	1521	-	F
220; 221; 222; 223; 224; 225	1496	-	F
240; 241; 242; 243	1291	-	F
251; 252; 253; 254	1770	-	F
260; 261; 262; 263	1390	-	M
264; 265; 266; 267; 268	1424	-	F
269; 270; 271	1449	T.69	M
272; 273; 274; 275	1109	-	F
286; 287; 288; 289	1627	-	M
297; 298; 299; 300; 301	1502	T.75	F
302; 303; 304; 305	1126	-	M
328; 329	1448	T.68	F
333; 334; 335; 336	1097	-	M

Tab.IV.3a. Individuos sexados de la Necrópolis de c/Virgen de la Misericordia. Número de identificación de cada muestra (MUESTRA) por unidad estratigráfica (UE). Descripción de las muestras (DESCRIPCIÓN). Masculino (M) y femenino (F). Desconocido (-).



<b>MUESTRA</b>	<b>UE</b>	<b>TUMBA</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>
48 ; 49; 50; 51	1174	-	ADULTO
52; 53; 54	1012	-	ADULTO
58; 59	1163	-	ADULTO
60; 61; 62	1394	-	ADULTO
63; 64; 65	1092	-	ADULTO
66; 67	1393	-	ADULTO
68; 69; 70	1412	-	ADULTO
71; 72; 73	1296	-	NIÑO (5 AÑOS)
84; 85; 86; 87; 88; 89	1763	T.102	ADULTO
90; 91; 92; 93; 94; 95	1038	-	ADULTO
102; 103; 104; 105	1346	-	ADULTO
106; 107; 108	1376	-	ADULTO
114; 115; 116; 117; 118; 119	1457	-	ADULTO
120; 121; 122; 123; 124; 125	1089	-	ADULTO
126; 128	1258	-	NIÑO (5-8 AÑOS)
129; 130	1380	-	ADULTO JOVEN (15-17 AÑOS)
131; 132; 133	1772	T.105	ADULTO
134; 135; 136; 137; 138; 139	1087	-	ADULTO
140; 141; 142; 143; 144	1652	-	ADULTO
145; 146; 147; 148	1318	-	ADULTO
149; 150; 151	1397	-	ADULTO
157; 158; 159; 160; 161	1275	-	ADULTO
162; 163; 164; 165; 166	1445	-	ADULTO
167; 168; 169; 170; 171	1435	-	ADULTO
172; 173; 174; 175; 176	1084	-	ADULTO
195; 196; 197; 198; 199	1557	T.82	ADULTO
200; 201	1333	-	ADULTO
226; 227	1450	-	ADULTO
228; 229; 230; 231; 232; 233	1264	-	ADULTO
234; 135; 136	1288	-	NIÑO
237; 238; 239	1783	T.101	ADULTO
244; 245	1490	T.73	ADULTO
246; 247; 248; 249; 250	1251	-	NIÑO
255; 256	1080	-	NIÑO (8-12 AÑOS)
257; 258; 259	1682	-	ADULTO
276; 277; 278; 279; 280	1432	-	ADULTO
281; 282; 283; 284; 285	1509	T.76	ADULTO
290; 291; 292; 293	1403	-	ADULTO
294	1071	-	NIÑO (3-5 AÑOS)
295; 296	1077	-	NIÑO (1-3 AÑOS)

<b>306; 307; 308</b>	1084	-	ADULTO
<b>309; 310; 311; 312; 313</b>	1068	-	ADULTO
<b>314; 315; 316</b>	1788	-	ADULTO
<b>317; 318; 319; 320; 321</b>	1663	-	ADULTO
<b>322; 323; 324; 325</b>	1325	-	ADULTO
<b>326; 327</b>	1334	-	ADULTO
<b>330; 331; 332;</b>	1592	-	ADULTO
<b>22; 23</b>	-	-	FAUNA (OVICÁPRIDO)

Tab.IV.3b. Individuos no sexados de la Necrópolis de c/Virgen de la Misericordia. Número de identificación de cada muestra (MUESTRA) por unidad estratigráfica (UE). Descripción de las muestras (DESCRIPCIÓN). Sexo en un individuo no determinado (ADULTO). Muestras de animales (FAUNA). Desconocido (-).

Las muestras de la c/ Virgen de la Misericordia han sido medidas en ICP-OES para algunos elementos (Ca, Mg, Sr, Ba, Cu, Zn, Mn) y en ICP-MS han sido analizados Bi, V, Pb, Cd, Cr, Co, Li, Mo, Ni, Tl, tierras raras (REEs), Sc e Y. En el caso de los huesos de la c/Virgen de la Misericordia, 33 variables (Ca, Mg, Sr, Ba, Cu, Zn, V, Mn, Pb, Cd, Cr, Co, Li, Mo, Ni, Bi, Tl, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc e Y) han sido utilizadas para el análisis estadístico. Como resultante, el conjunto de datos obtenido para el análisis estadístico (PCA y PLS-DA) contiene 267 muestras y 33 variables. Las 22 muestras restantes pertenecen a la parte superficial de “otro tipo de hueso” y no se han tenido en cuenta en el análisis estadístico.

#### ***IV.3.1 Determinación de la composición elemental de las muestras de c/Virgen de la Misericordia***

Las 289 muestras analizadas han sido divididas en los grupos: fémur (F.BONE), costilla (R.BONE), capa superficial del fémur (S.F.BONE), capa superficial de la costilla (S.R.BONE), tierra en contacto con el fémur (SOIL F.), tierra en contacto con la costilla (SOIL R.), tierra de la excavación, otros huesos (BONES), capa superficial de los mismos (S.BONES) y tierra en contacto con estos huesos (SOIL B.). La media de las concentraciones de los elementos obtenidas (anexo B8-29)

con sus desviaciones estándar se muestran en las tablas IV.4 y IV.5. En estas tablas (IV.4 y IV.5) se puede observar que los valores promedios de casi todos los elementos del grupo F.BONE son bajos comparados con R.BONE excepto en Mg, Tl y Li. Las diferencias más claras entre estos dos grupos vienen marcadas por los REEs (La-Lu) y Sc e Y. Las concentraciones promedio de BONES son inferiores en Ca, Sr, Zn, Mn, Pb y Sc, y más elevados para Mg, Cu, Ba, Bi, Cd, Cr, Co, REEs e Y comparándolas con el grupo F.BONE. Al contrario, el grupo BONES tiene valores más bajos de R.BONE en todos los elementos excepto Mg, Cr, Co, Li y Tl. El promedio de los valores de la superficie del fémur (S.F.BONE) son más elevados del fémur (F.BONE) en todos los elementos excepto en Ca y Sr. Por otro lado, los valores de la superficie de la costilla (S.R.BONE) son más elevados que los de la costilla (R.BONE) en la mayoría de elementos excepto Ca, Sr, Zn, Cu, Cd y Er. En S.BONES los valores son más elevados de BONES en la mayoría de elementos a excepción de Ca, Sr, Cd, Cr y Ni. El grupo S.F.BONE tiene contenidos inferiores a S.R. BONE excepto Ca, Sr y Pb. Comparando los suelos con la superficie de los huesos se puede observar que el grupo S.R.BONE tiene una composición más cercana a los suelos de los grupos S.F.BONE y S.BONES, esto especialmente se aprecia por el contenido de REEs, Sc e Y.

ELEMENTS	F.BONE	dev.st	S.F.BONE	dev.st	R.BONE	dev.st	S.R.BONE	dev.st	SOIL F.	dev.st	SOIL R.	dev.st
Ca	365	20	307	33	371	47	239	53	125	16	128	20
Sr	1266	299	1063	331	1409	302	837	313	198	28	219	59
Mg	1382	160	4000	1683	1370	321	6397	1681	8149	596	8123	1146
Zn	143	31	151	51	218	89	162	77	38	8	42	13
Cu	13	5,6	20	7	33	18	29	12	14	3	15	6
Ba	329	140	545	269	379	285	632	255	66	12	111	85
Mn	48	98	186	152	93	183	283	203	296	47	280	45
Bi	0,003	0,008	0,10	0,07	0,009	0,008	0,19	0,09	0,28	0,10	0,27	0,08
Cd	0,25	0,23	0,26	0,14	2	2	1	2	0,16	0,11	0,27	0,21
Cr	11	4,06	13	5	12	5	15	6	10	1	10	4
Co	1,8	0,74	5	2	2	2	7	3	9	2	8	3
Pb	61	55,88	87	63	71	58	84	54	35	14	34	14
Li	7	7,5	19	20	7	11	31	38	26	18	22	31
Mo	0,64	0,28	0,8	0,3	0,97	0,6	1,0	0,5	0,3	0,105	0,3	0,13
Ni	27	7,87	27	8	29	10	29	9	26	8	25	10
Tl	0,011	0,09	0,12	0,13	0,006	0,06	0,20	0,13	0,16	0,11	0,16	0,12
V	17	7,07	31	14	22	16	41	22	29	9	25	14
La	0,280	0,20	9	4	2	1,4	14	4	17	3	17	3
Ce	0,283	0,19	10	6	1,2	1	18	6	25	5	24	5
Pr	0,048	0,03	2	0,9	0,3	0,2	3	1	4	0,8	4	0,7
Nd	0,206	0,14	8	4	1,4	1,1	13	4	18	4	17	4
Sm	0,206	0,11	2	0,9	0,4	0,2	2,7	1,0	3,1	0,8	3,1	0,7
Eu	0,103	0,06	0,5	0,3	0,2	0,1	0,7	0,3	0,7	0,2	0,7	0,2
Gd	0,040	0,03	1,5	0,8	0,4	0,8	2,6	0,9	3,4	1,08	3,5	1,13
Tb	0,006	0,004	0,2	0,11	0,05	0,1	0,4	0,1	0,5	0,1	0,5	0,10
Dy	0,023	0,02	0,9	0,5	0,2	0,3	1,6	0,5	2,0	0,5	2,0	0,5
Ho	0,005	0,004	0,2	0,101	0,05	0,1	0,3	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1
Er	0,012	0,0104	0,5	0,2	0,12	0,2	0,8	0,3	0,9	0,2	1,0	0,2
Tm	0,002	0,002	0,07	0,03	0,02	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
Yb	0,010	0,008	0,4	0,2	0,09	0,1	0,6	0,2	0,7	0,2	0,7	0,2
Lu	0,002	0,002	0,06	0,03	0,02	0,02	0,09	0,04	0,11	0,03	0,11	0,03
Sc	0,383	0,28	2	2	0,6	0,8	3	2	3	2	3	2
Y	0,161	0,10	6	2	2	1,3	8	2	9	1	9	2

Tab.IV.4. Tabla de las medias de los resultados de fémures, costillas y muestras relativas del grupo de c/Virgen de la Misericordia. Concentraciones de los elementos trazas expresados en  $\mu\text{g/g}$  excepto Ca expresado en  $\text{mg/g}$ . Elementos (ELEMENTS); Desviación estándar (dev.st). El número de muestras por cada grupo corresponde a: 32 de fémur (F.BONE), 32 de la superficie del fémur (S.F.BONE), 64 de costilla (R.BONE), 62 de la superficie de la costilla (S.R.BONE), 7 de tierra cerca del fémur (SOIL F.) y 21 de tierra cerca de la costilla (SOIL R.).

ELEMENTS	BONES	dev.st	S.BONES	dev.st	SOIL B.	dev.st	SOIL	dev.st
Ca	356	27	292	71	123	15	130	16
Sr	1162	293	851	240	227	54	234	44
Mg	1395	175	3965	1687	8449	1189	8572	788
Zn	130	21	147	139	42	14	42	12
Cu	21	12	24	16	17	6	19	8
Ba	364	267	667	783	105	62	95	55
Mn	26	28	141	83	285	70	309	51
Bi	0,006	0,006	0,09	0,06	0,3	0,2	0,30	0,18
Cd	0,27	0,17	0,27	0,14	0,18	0,2	0,16	0,06
Cr	12	10	10	3	10	4	12	4
Co	2	0,4	4	2	8	2	10	5
Pb	38	33	91	180	40	29	41	27
Li	7	8	14	12	21	10	39	51
Mo	0,6	0,4	0,7	0,3	0,3	0,11	0,5	0,2
Ni	24	6	23	7	20	5	22	8
Tl	0,04	0,12	0,11	0,10	0,21	0,13	0,21	0,18
V	17	6	26	8	26	8	33	19
La	0,7	0,9	9	4	18	8	18	4
Ce	0,5	0,6	9	6	27	12	26	6
Pr	0,11	0,2	2	0,9	4	2	4	1
Nd	0,5	0,7	8	4	19	7	17	4
Sm	0,3	0,3	1,6	0,8	3,3	1,4	3,0	0,8
Eu	0,14	0,14	0,4	0,2	0,7	0,3	0,7	0,2
Gd	0,09	0,13	1,4	0,8	3,3	1,4	3,1	0,8
Tb	0,014	0,02	0,2	0,1	0,5	0,2	0,4	0,12
Dy	0,06	0,09	0,9	0,5	2,0	0,8	1,8	0,5
Ho	0,01	0,02	0,2	0,1	0,4	0,2	0,4	0,1
Er	0,03	0,05	0,5	0,2	1,0	0,4	0,9	0,3
Tm	0,005	0,007	0,07	0,03	0,14	0,1	0,1	0,0
Yb	0,02	0,04	0,4	0,2	0,8	0,3	0,7	0,2
Lu	0,005	0,007	0,06	0,03	0,12	0,05	0,11	0,04
Sc	0,35	0,22	2	0,8	3	0,9	4	3
Y	0,43	0,7	5	2	9	2	9	2

Tab.IV.5. Tabla de las medias de los resultados de otros tipos de huesos y muestras relativas de c/Virgen de la Misericordia. Concentraciones de los elementos traza expresados en  $\mu\text{g/g}$  excepto Ca expresado en  $\text{mg/g}$ . Elementos (ELEMENTS). Desviación estándar (dev.st). El número de muestras por cada grupo corresponde a: 22 de otros huesos (BONES), 22 de superficie de otros huesos (S.BONES), 13 de tierra cerca de los otros huesos (SOIL B.) y 14 de tierra de la excavación (SOIL).

### IV.3.2 Relación geoquímica en la excavación de la c/Virgen de la Misericordia

Se han agrupado las tumbas de diferentes áreas de la excavación, para poder observar posibles discriminaciones geoquímicas en diferentes zonas a través de los resultados estadísticos con PCA. Veintidós muestras han sido empleadas para la formación del modelo, y han sido divididas en 4 grupos; grupo1 (Gr1) compuesto por las tumbas T68, T75, T79 y T80 (5 de tierra y 7 partes superficiales); grupo 2 (Gr2) por T101, T102 y T105 (4 de tierra y 4 partes superficiales); grupo 3 (Gr3) por T73 y T76 (1 de tierra y 3 partes superficiales); grupo 4 (Gr4) por T82 (1 de tierra y 2 partes superficiales). Fig.VI.12.

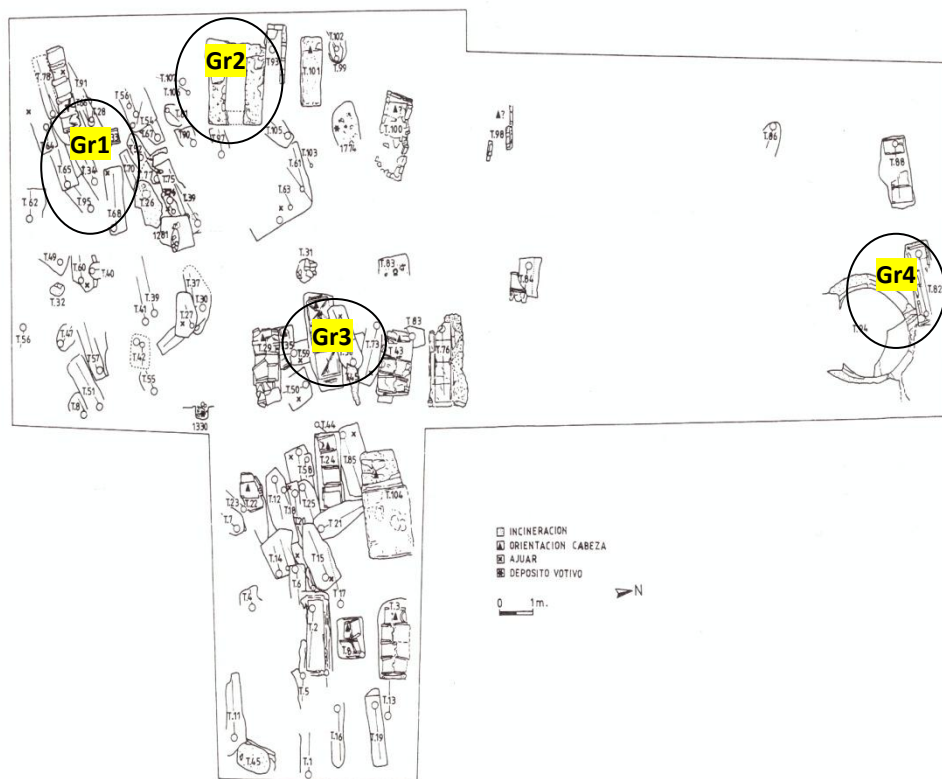
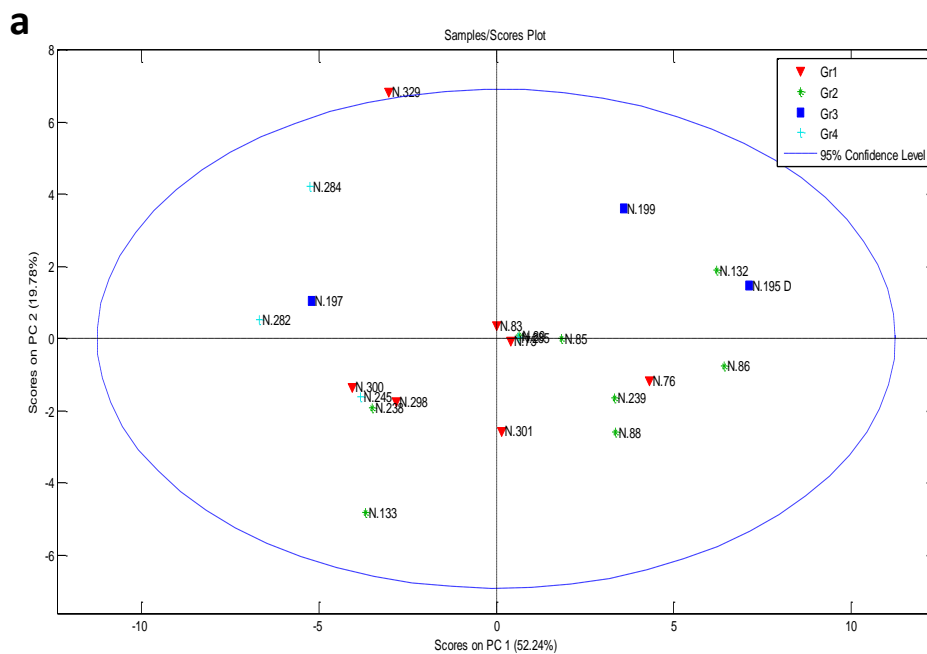


Fig.IV.12.Plano de la excavación de c/Virgen de la Misericordia (Roselló Mesquida y Ruiz Val, 1996).

Las Figuras IV.13a, IV.13b y IV.13c muestran los resultados obtenidos a partir del análisis PCA. Los dos primeros componentes principales contienen la mayor parte de la varianza de los datos y son respectivamente 52.24 y 19.78% para PC1 y PC2. Si se observan los resultados en el modelo (Fig. IV.13a) no se pueden apreciar diferencias entre los grupos pertenecientes a 4 zonas diferentes de la excavación (Gr1, Gr2, Gr3, Gr4) y tampoco se aprecian relaciones internas entre

las tumbas (T68, T75, T79, T80, T101, T102, T105 T73, T76, T82) en la figura IV.13b.



Class Set: #4

Fig. IV.13a. Resultados PCA de las muestras de c/Virgen de la Misericordia. Subdivididas por zona de muestreo.

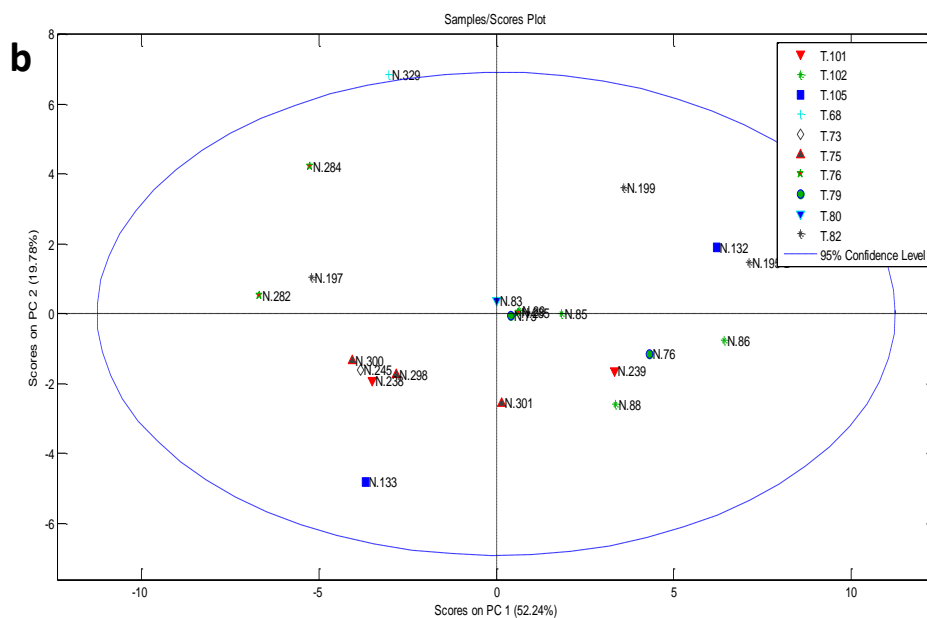


Fig. IV.13b. Resultados PCA de las muestras de c/Virgen de la Misericordia. Subdivididas por tumbas.

Pero, cuando se visualizan los grupos de tierra (SOIL) y parte superficial del hueso (MIX) se observan diferencias entre estas últimas dos clases (Fig.IV.13c). La separación de los grupos en este caso no está condicionada por la posición de las tumbas en las diferentes zonas de la excavación y el perfil geoquímico en la excavación es homogéneo, y la separación es consecuencia del origen de las muestras (MIX y SOIL). A partir de las intensidades y los signos de las cargas en PC1 (Fig.IV.13d) se obtiene la información para diferenciar la capa superficial de los huesos y las muestras de sedimento. Ca, Sr Zn, Mg, La, Ce Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Y, Bi y Tl se pueden identificar como los elementos que contribuyen más a la formación del modelo y así a la separación de los grupos. A partir de esto se pueden identificar Ca, Sr y Zn en mayores concentraciones en las muestras de la parte superficial del hueso que en muestras de sedimento. Por el contrario, las concentraciones relativas a Mg, La, Ce Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Y, Bi y Tl son más bajas en las muestras de la superficie del hueso y mayor en las muestras de sedimento.

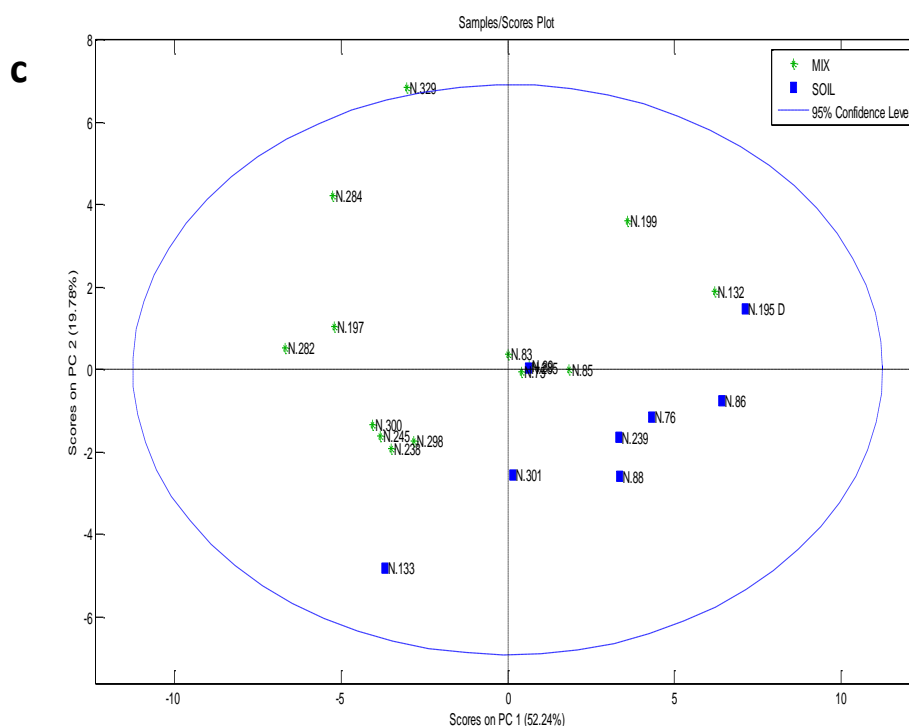


Fig. IV.13c. Resultados PCA de las muestras de c/Virgen de la Misericordia. Subdivididas por partes superficiales de los huesos (MIX) y tierra (SOIL).



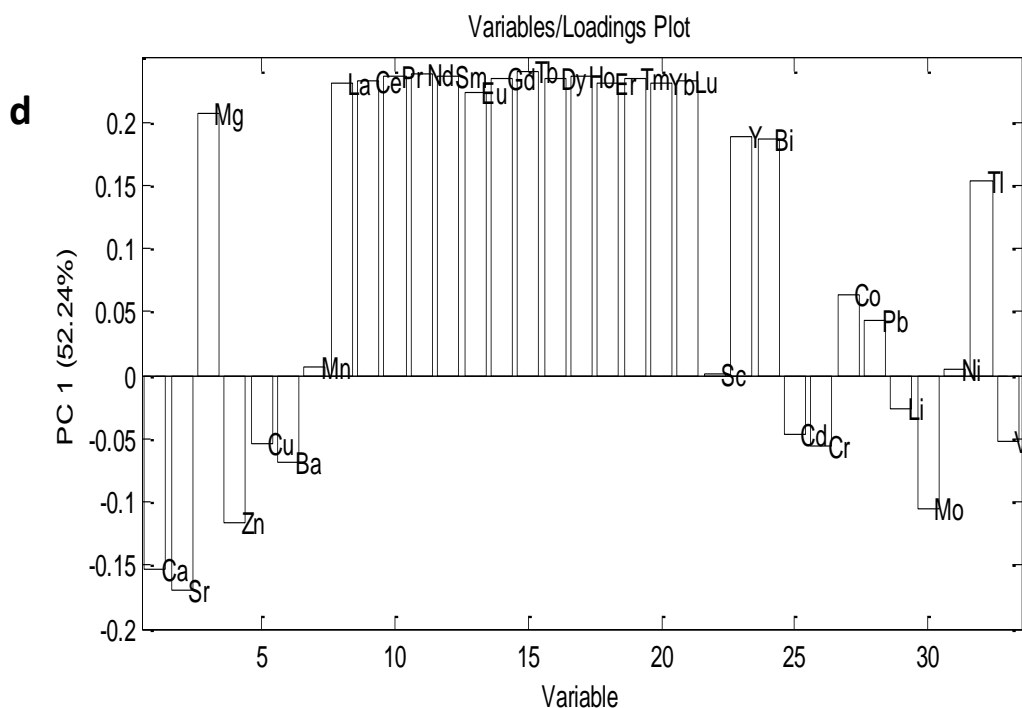


Fig. IV.13d. Resultados del modelo calculado del PCA representado por PC 1 y 2. Resultados de las cargas (*loadings*) para la construcción del PCA representado por PC1.

### ***IV.3.3 Impacto diagenético en los huesos de la Necrópolis de c/Virgen de la Misericordia***

Las Figuras IV.14a y IV.14b muestran los resultados obtenidos a partir del análisis estadístico de PCA de las muestras de la c/Virgen de la Misericordia. Un total de 245 muestras han sido utilizadas para la construcción del modelo, divididas en 64 muestras de costillas (Rib), 32 de fémur (Femur), 32 de parte superficial del fémur (Femur surf.), 62 de parte superficial de costilla (Rib surf.), 55 de tierra (Soil). El PC1 contiene la mayor parte de la varianza de los datos, siendo de 58.93 %. Si se observan los resultados en el modelo (Fig. IV.14a) relacionando la distancia entre muestras, se puede apreciar que las muestras de la capa de hueso exterior están situadas entre las muestras de tierra y las muestras obtenidas de la parte interior del hueso en PC1. Pero aun más reseñable es que subdividiendo las capas exteriores en capa superficial del fémur (Fémur surf.) y capa superficial de costilla (Rib surf.) se observa que esta última clase se asemeja

mucho más a los sedimentos que la del Femur surf. Esto indica que el perfil elemental de la capa exterior de la costilla ha sufrido mayores alteraciones en comparación con la parte exterior del fémur ya que es más similar a las muestras de tierra que desde el ambiente interacciona con los restos óseos. La causa de este comportamiento está relacionada con los factores diagénético y tales consecuencias son más evidentes en la parte de los huesos directamente en contacto con el sedimento y especialmente en la Rib surf. Con un análisis más detallado del modelo se explican las diferencias entre partes superficiales de las costillas y de los fémures. En la gráfica de las cargas (*loadings*), mostrada en la figura IV.14b, está representada la contribución de cada variable (elementos) para el cálculo de PC1. Como se ha explicado anteriormente, el PC1 contiene información útil para diferenciar entre muestras de huesos (Femur y Rib), de partes superficiales de fémur, costilla y tierra. A partir de las intensidades y los signos de las cargas factorial en PC1, se pueden observar mayores concentraciones de Ca, Sr y Zn, en muestras de hueso (fémur y costilla) y partes superficiales de fémur que en muestras de partes superficiales de costilla y de sedimento. Por el contrario, las concentraciones relativas a Mg, Mn, REEs (La-Lu), Sc, Y, Bi, Co y Tl son más bajas en las muestras de hueso y parte superficial del fémur y mayores en las capas superficiales de costilla y muestras de sedimento. Además, PC1 muestra que las capas de hueso superficial Femur surf. y Rib surf. no están posicionadas a la misma distancia siendo los elementos más abundantes en los sedimentos (Mg, REEs, Y y Bi) los que tienen mayor influencia en esta separación. Consecuentemente, la capa superficial de la costilla sufre un mayor enriquecimiento de estos elementos debido a la mayor sensibilidad de la costilla a los procesos diagénéticos estando compuesta mayoritariamente de tejido esponjoso (Lambert *et al.*1982). Los resultados estadísticos ponen en evidencia que la diagénesis en las capas superficiales de huesos perteneciente a sectores esqueléticos distintos no tiene el mismo impacto.

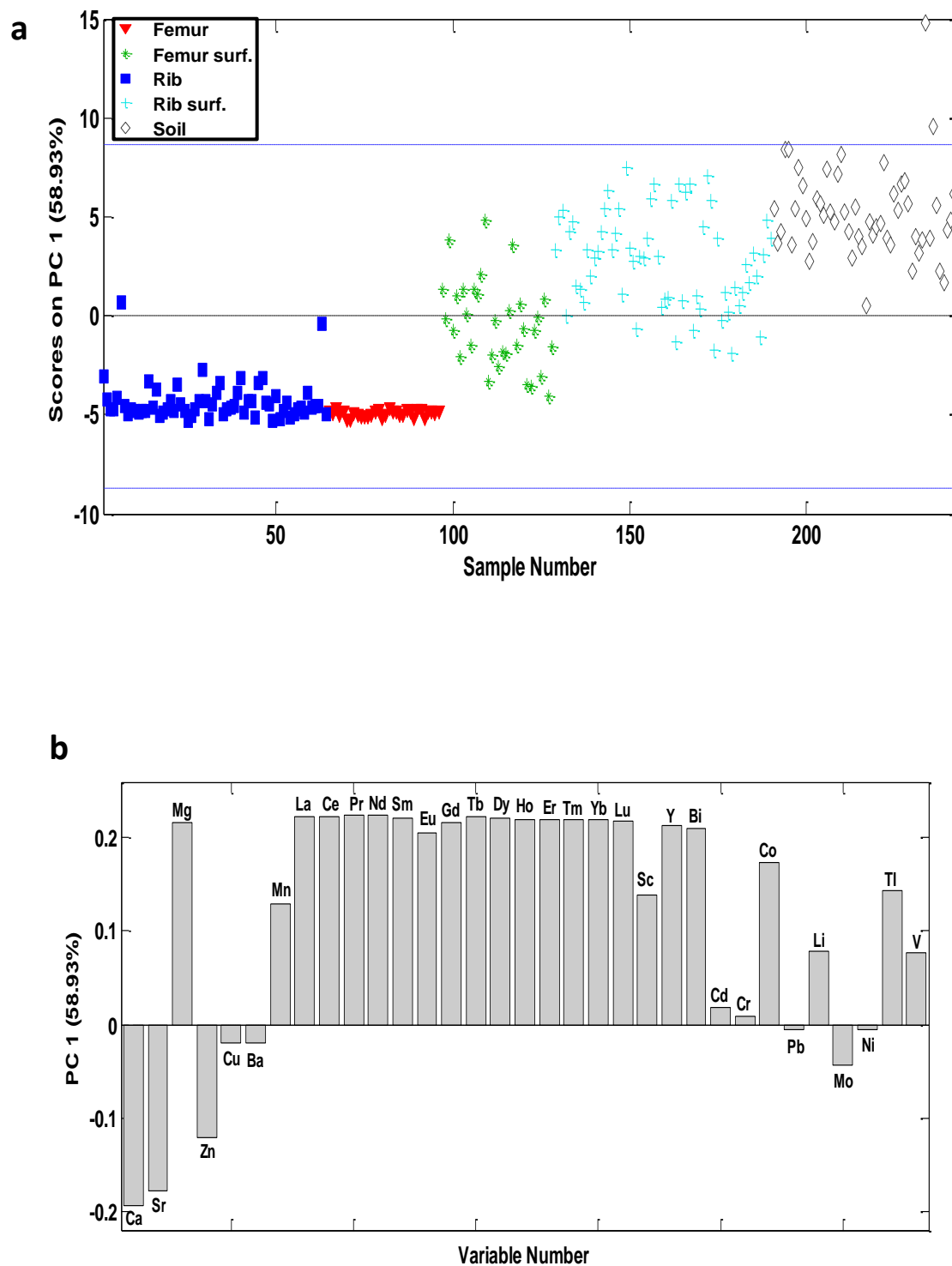


Fig. IV.14. PCA de las muestras de c/Virgen de la Misericordia. Subdivididas en muestras de fémures (Femur), partes superficiales de los fémures (Femur surf.), costillas (Rib), partes superficiales de las costillas (Rib. surf.) y muestras de tierra (Soil), (Fig.VI.14a ). Resultados del modelo calculado del PCA representado por PC 1. Resultados de las cargas (*loadings*) para la construcción del PCA representado por PC1 (Fig.VI.14b).

#### ***IV.3.4 Clasificación de los huesos en la Necrópolis de la c/Virgen de la Misericordia***

En las investigaciones bioquímico-arqueológicas hay que tener en cuenta el comportamiento de los elementos químicos en términos de movilidad de los mismos desde el hueso al ambiente de enterramiento y viceversa, para evitar conclusiones erróneas a la hora de aplicar los resultados de los análisis químicos a la interpretación de los factores históricos que los originaron. No tener presente los procesos diagenéticos conlleva interpretaciones erróneas en la reconstrucción de la dieta, las patologías o la migración de los individuos.

Por otra parte, como se ha observado en el apartado anterior existe una correlación entre las condiciones de enterramiento y el tipo de hueso, sin embargo una asignación de clase a priori no siempre es posible. Para superar esta dificultad el PLS-DA se ha aplicado para clasificar las muestras de hueso partiendo del perfil elemental de las muestras provenientes de la necrópolis. Un conjunto de muestras de calibración ha sido construido utilizando las clases FEMUR (fémures) y la RIB (costillas). Como se muestra en la Figura IV.15a se ha obtenido una buena separación entre los fémures y costillas utilizando el modelo PLS-DA empleando una variable latente. Para el vector de regresión mostrado en la figura IV.15b, se puede observar que Zn, Cu, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Bi y Mo están presentes en elevadas concentraciones en las muestras de costilla (RIB). Este modelo ha sido aplicado a diferentes clases de hueso (test set). Como se puede apreciar observando la figura IV.15a, todas las muestras de tibia (TIBIA), húmero (HUMER), cráneo (CRANIUM), radio (RADIO), hueso largo de adulto (LARGE ADULT) son similares a los huesos del fémur (FEMUR), mientras que los huesos de recién nacido de hueso largo (LARGE CHILD), hueso esponjoso (SPONGY CHILD) y hueso de húmero (HUMER CHILD) han sido asignados a la clase de los huesos de costilla (RIB). El resultado de los análisis estadísticos permite identificar muestras de hueso que han sufrido una mayor contaminación de elementos químicos desde el suelo. Además se puede observar que entre las variables significativas la mayoría son REEs que se encuentran en elevadas concentraciones en costillas y huesos de niños, esto confirmaría un mayor impacto de los procesos diagenéticos en estos tipos de huesos siendo los lantánidos presentes en elevadas

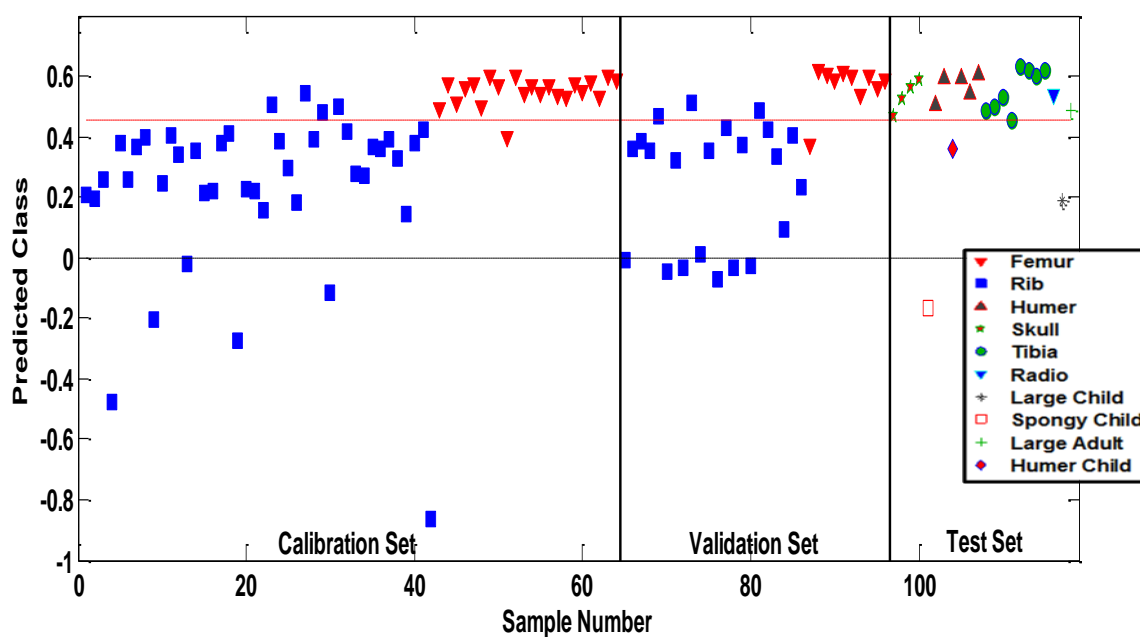
concentraciones en las tierras y por debajo de 1 ppm en los huesos vivos sumando el total de los mismos (Kocsis *et al.*, 2010 Zaichick *et al.*, 2010). Aunque las REEs marquen la interacción entre los sedimentos y algunas clases de hueso que se reflejan en el incrementos de algunos elementos traza como el Zn, Cu, Y, Bi y Mo, ninguna correlación se observa entre los elevados valores de REEs y el impacto diagenético en elementos como Ca, Sr, Mg, Ba, Mn, Sc, Bi, Cd, Cr, Co, Pb, Li, Ni, Tl y V que mantienen valores similares en todas las clases de huesos. En el caso del Ca esto se explicaría con un elevado contenido biológico de estos elementos presentes en los huesos. Al contrario Sr, Mg, Ba, Mn, Sc, Bi, Cd, Cr, Co, Pb, Li, Ni, Tl y V parecen indistintamente afectados por los procesos diagenéticos en la parte interna del hueso a causa de los procesos tafonómicos.

Consecuentemente, los resultados del PLS-DA confirmarían los resultados del PCA (Fig.IV.14) ya que aquí también se observa un mayor enriquecimiento de REEs en las costillas debido al impacto de los procesos diagenéticos. Además se aprecia como los huesos de niños se asignan todos a la clase de la costilla. La separación entre fémures y costillas se puede explicar con las diferencias de densidad mineralógica entre los dos huesos; las costillas están compuestas mayoritariamente por tejido esponjoso y por esto son más susceptibles a los procesos diagenéticos, por otro lado los fémures debido a sus mayor densidad mineralógicas están menos influenciados por los procesos *postmortem*. Por esto la semejanza entre costillas y huesos de niño, puede haber sido inducida por el menor grado de mineralización y la finura de corteza que lleva a estos últimos a ser más proclives a las contaminaciones *postmortem* (Zapata *et al.* 2006).

El modelo PLS-DA empleado ha sido validado con el empleo de pruebas de permutación. Los resultados de la prueba de permutación utilizando una sola CV (Validación Cruzada) y una sola LV (Variable Latente) se muestran en la figura IV.15c. Esta figura muestra el coeficiente de correlación entre los vectores de la clase original y permutada frente a la SSQ estandarizada. Se puede observar que los valores de auto-predicción de SSQ normalizados después de la clase de permutación siempre mostraron valores cercanos a 1 de forma independiente a su correlación con los valores de clases reales (Umetrics, 2008; Wise *et al.*, 2006). Por el contrario, los CV mostraron que los modelos PLS-DA construidos a partir

de las etiquetas permutadas de las clases con una baja correlación con los valores de clase reales, resultó en valores significativamente más bajos del SSQ estandarizado. Un valor  $p$  de 0.013 se obtuvo por la validación cruzada, mediante el empleo de una prueba  $t$ -test de aleatorización. Por lo tanto, esto confirma la significancia del modelo original del PLS-DA a un nivel de confianza del 95%.

Consecuentemente se ha obtenido una buena separación de clases entre muestras de huesos de fémures y costillas. Los resultados de la prueba de permutación (Fig. IV.15c) muestran que el modelo de PLS-DA construido para la clasificación de las muestras de fémures y costillas no es debido a correlaciones casuales y que puede ser considerado como altamente significativo y fiable.

**a**

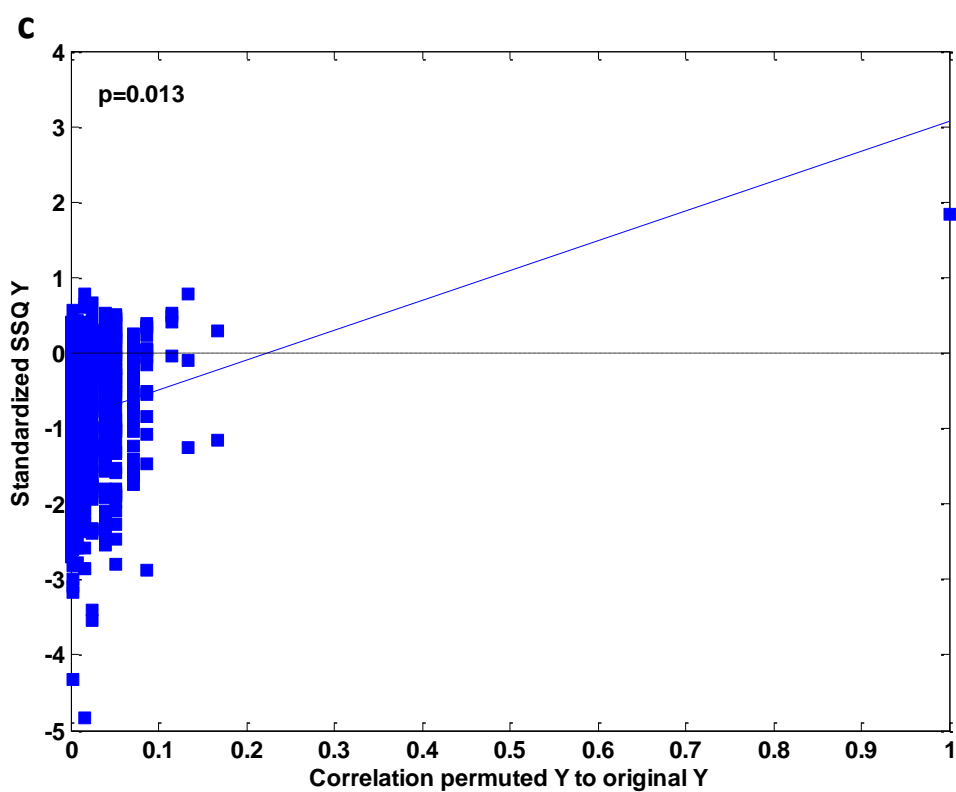
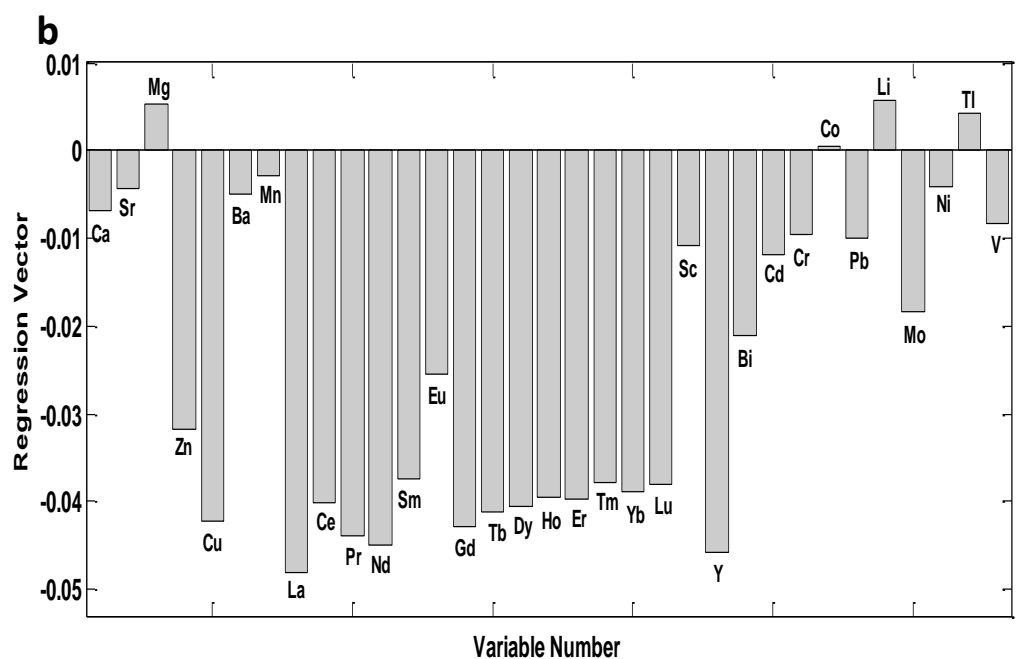


Fig.IV.15. Resultados del PLS-DA (Fig.VI.15). Clases predeterminadas de las muestras contenidas en el conjunto de datos de calibración, validación y test de clasificación (Fig.VI.15a). Vector de regresión del modelo PLS-DA (Fig.VI.15b). Resultados del test de permutación empleando los datos de calibración y el modelo PLS-DA calculado por la clasificación de costillas vs fémur (Fig.VI.15c).

#### IV.4 La Necrópolis de c/en Gil

Las muestras seleccionadas provienen también este caso de huesos inhumados (Fig.IV.16) de la necrópolis tardo-antigua c/en Gil de la zona céntrica de la ciudad de Valencia (España) (Fig.IV.11).



Fig.IV.16. Rito funerario de la inhumación. Individuo de época tardo antigua hallado en la excavación de la Necrópolis de la Boatella (Valencia Ciudad).

Los enterramientos fueron descubiertos en el año 1997. Los huesos analizados están datados entre los siglos II y V DC y pertenecen a 8 individuos (anexo B3) que fueron inhumados. La mayoría de las tumbas halladas son de cubierta de *tegulae*, en un caso con cubierta de *tegulae* a doble vertiente, una tumba en cista con cobertura mixta, un sepulcro con cubierta en piedra y una tumba con una estructura construida en *opus signinum* y *opus caementicium*. Las sepulturas estudiadas son individuales excepto una donde están sepultados dos individuos y la orientación predominante de las tumbas es hacia el Oeste. Según los estudios tafonómicos el proceso de descomposición de los individuos se ha producido dentro de un sudario o algún tipo de tejido que ataba fuertemente el cuerpo. A raíz de esto, los individuos se encontraron en posición decúbito supino con las piernas extendidas y juntas. Han sido halladas solamente dos tumbas con ajuares que están constituidos por piezas de cerámicas de diferente tipología que han



permitido situar el intervalo cronológico de la necrópolis entre el II y V siglo DC (García Prósper et al., 1998). Se han muestreado 35 muestras (anexo B3) de 8 individuos. De la 35 muestras analizadas pertenecientes a la necrópolis se han obtenidos 6 de fémur, 5 de costilla, 5 de la parte superficial del fémur, 6 de la parte superficial de la costilla, 5 de suelo directamente en contacto con el fémur y 8 del suelo directamente en contacto con la costilla. En la tabla IV.6 se pueden observar el número de muestra y la descripción (sexo y edad) para cada individuo (UE). El estudio antropológico para la determinación del sexo y edad como para el conjunto de muestras de c/Virgen de la Misericordia ha sido llevado a cabo en el momento del muestreo.

MUESTRA	UE	TUMBA	DESCRIPCIÓN
2; 3; 4; 5; 6; 7	1309	T.9	F (25-30 AÑOS)
8; 9; 10; 11; 12; 13; 14	1305	T.3	ADULTO
15; 17; 18; 16; 19; 20	1377	T.12	ADULTO
25; 29; 30; 31; 32; 33	1324	T.7	F
26; 34; 35; 36	1290	T.2	F
27; 28; 37; 38; 39; 40	1388	T.12	ADULTO

Tab.IV.6. Necrópolis de c/ en Gil. Número de identificación de cada muestra (MUESTRA) por unidad estratigráfica (UE). Descripción de las muestras (DESCRIPCIÓN). Femenino (F). Sexo en un individuo adulto no determinado (ADULTO).

Para las muestras pertenecientes a esta excavación los elementos analizados en ICP-OES han sido Ca, Mg, Sr, Ba, Cu, Zn, Pb, Mn, Cd y V y las tierras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu), Sc y Y. Veinticinco variables (Ca, Mg, Sr, Ba, Cu, Zn, V, Mn, Pb, Cd, Cr, Ni, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu, Sc e Y) han sido utilizadas para el análisis estadísticos (PCA) estando Eu, Ho, Tm por debajo de los límites de cuantificación (LOQ). Por ello, el conjunto de datos obtenido para el análisis estadístico contiene 35 muestras y 25 variables.

#### ***IV.4.1 Determinación de la composición elemental de la Necrópolis c/en Gil***

Las 35 muestras de la c/en Gil analizadas, han sido divididas en: fémur (F.BONE), costilla (R.BONE), capa superficial del fémur (S.F.BONE), capa superficial de la costilla (S.R.BONE), tierra en contacto con el fémur (SOIL F.), tierra en contacto con la costilla (SOIL R.). La media de las concentraciones de los elementos obtenidas (anexo B30-31) con sus desviaciones estándar y el número de muestras analizadas se pueden observar en la tabla IV.7. Comparando los valores promedios de grupo R.BONE con los de F.BONE no se aprecian claras diferencias en las concentraciones de la mayoría de elementos excepto en el caso de Mg, La, Lu, Sc e Y donde los valores son más elevados en R.BONE. En la superficie del fémur (S.F.BONE) los valores son más elevados que en el fémur (F.BONE) para Mg, Sm, Lu, Sc e Y, al contrario los niveles de Sr, son más bajo en S.F.BONE. El grupo S.R BONE contiene niveles de Mg, V, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, Lu, Sc e Y más elevados que los del grupo R.BONE. Al contrario Ca, Sr y Zn, se presentan en concentraciones más bajas en S.R BONE comparando los valores de estos elementos con R.BONE. Observando los valores del grupo S.R BONE se aprecia que casi todos los elementos contienen niveles similares a los del grupo S.F.BONE excepto en Ca y Sr, donde las concentraciones son más bajas en S.R BONE y Sm con valores más elevados en la superficie de la costilla. Los niveles de concentración de la mayoría de los elementos en los dos grupos de suelos (F.SOIL y R.SOIL) se asemejan entre ellos.

ELEMENTS	F.BONE	dev.st	S.F.BONE	dev.st	R.BONE	dev.st	S.R.BONE	dev.st	SOIL F.	dev.st	SOIL R.	dev.st
Ca	385	23	282	101	349	10	168	46	194	155	123	16
Sr	1132	235	609	229	1176	133	325	45	126	21	114	12
Mg	1276	260	3309	1044	1792	462	5365	321	6049	388	5678	299
Zn	177	47	124	61	212	91	102	57	46	10	42	20
Cu	31	9,4	32	15	46	22	30	9	21	5	18	8
Ba	465	269	644	353	559	201	492	189	86	30	80	38
V	12	5	22	10	16	8	30	6	29	9	23	10
Mn	780	348	606	360	665	576	616	272	309	110	294	135
Cd	0,38	0,30	0,08	0,11	1	0,8	0,11	0,09	0,006	0,001	0,01	0,02
Pb	65	74	63	13	69	58	48	36	22	4	14	8
Cr	21	3	21	9	23	5	32	20	21	6	16	7
Ni	9	2	12	5	8	4	21	11	18	6	14	7
La	1,3	0,33	9	5	4	0,7	11	2	12	3	10	4
Ce	1,2	2	5	5	2,8	3	7	4	7	2	7	4
Pr	LOQ	-	0,9	1,2	LOQ	-	0,7	1	2	2	1	2,0
Nd	2	2	7	5	3	2	9	3	12	4	10	5
Sm	LOQ	-	0,7	0,6	LOQ	-	2,3	0,14	3	0,5	2,5	1
Eu	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-
Gd	0,9	0,4	3	2	2	0,98	6,4	2	5,5	0,78	5	2
Tb	0,4	0,3	0,4	0,5	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
Dy	4	2	4	2	4	3	4	1,5	2	0,7	2,2	0,96
Ho	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-
Er	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-
Tm	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-
Yb	0,2	0,11	0,5	0,3	0,3	0,04	0,6	0,13	0,6	0,2	0,5	0,2
Lu	0,011	0,02	0,19	0,1	0,06	0,02	0,30	0,08	0,37	0,13	0,29	0,15
Sc	0,13	0,10	2	0,8	0,6	0,3	3	0,5	3	0,9	3	1,12
Y	0,378	0,19	8	5	3	0,6	8	2	7	2	6	3

Tab.IV.7. Tabla de las medias de los resultados del grupo de muestras de c/en Gil. Concentraciones de los elementos trazas expresados en  $\mu\text{g/g}$  excepto Ca expresado en  $\text{mg/g}$ . Elementos (ELEMENTS). Desviación estándar (dev.st). El numero de muestras por cada grupo corresponde a: 6 de Fémur (F.BONE), 5 de la superficie del fémur (S.F.BONE), 5 de la costilla (R.BONE), 5 de la superficie de la costilla (S.R.BONE), 5 del suelo cerca del fémur (SOIL F.) y 8 de tierra cerca de la costilla (SOIL R.).

#### IV.4.2 Relación geoquímica en la excavación de c/en Gil

Se han agrupado las tumbas de diferente áreas de la excavación para poder observar posibles discriminaciones geoquímicas en diferentes zonas a través de los resultados estadísticos con PCA. 24 muestras compuestas por sedimentos y partes superficiales de hueso han sido divididas en 3 grupos; T12 (4 de tierra y 4

partes superficiales), T2+3 (5 de tierra y 3 partes superficiales), T7+9 (4 de tierra y 4 partes superficiales) fig. VI.17.

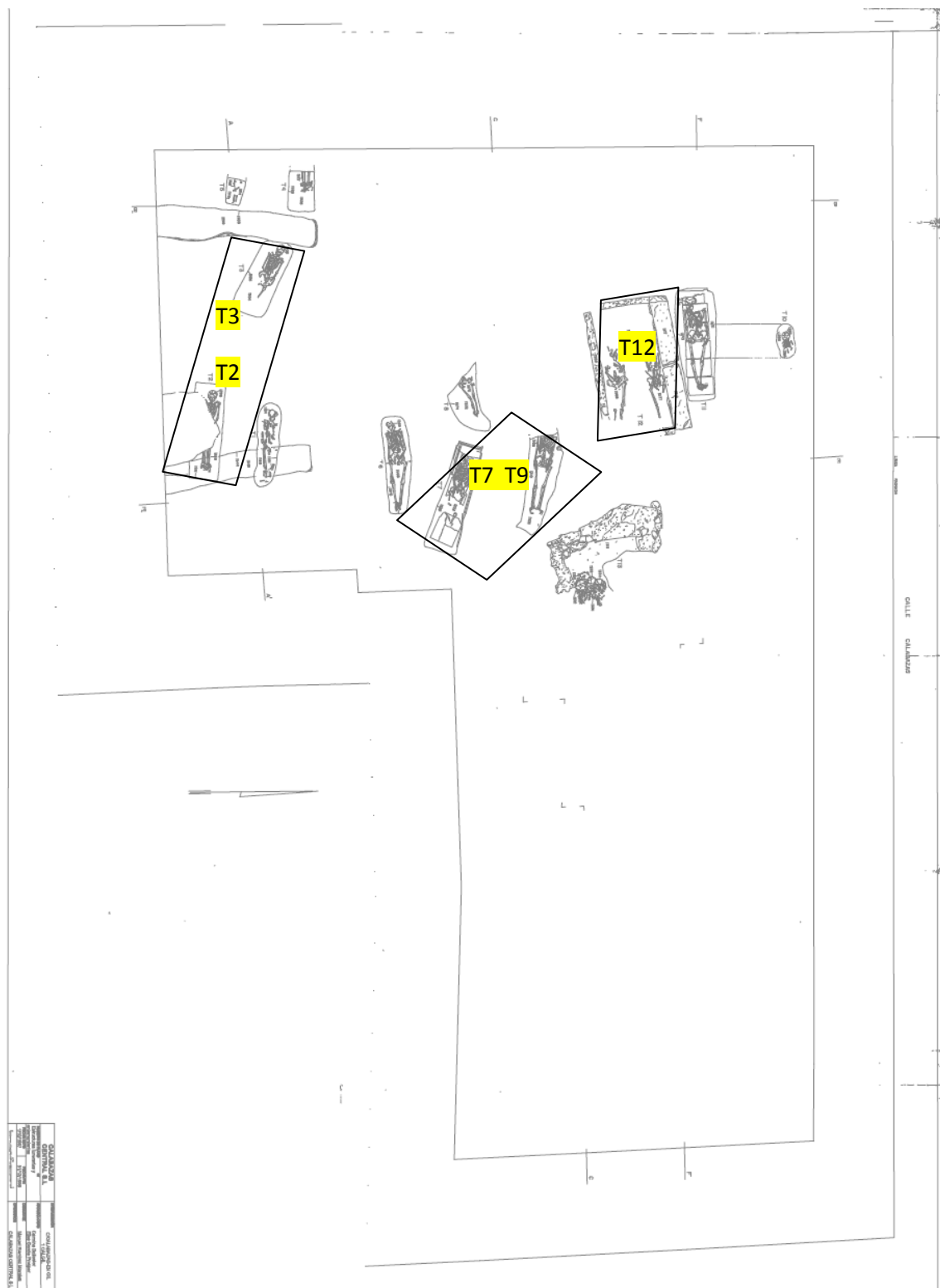
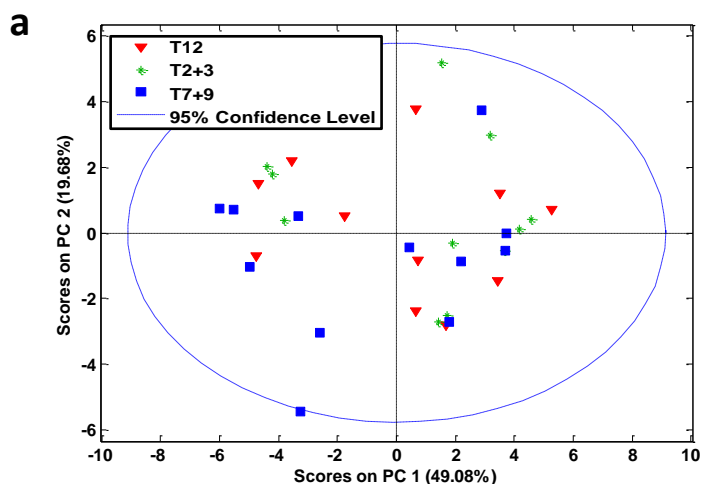


Fig.IV.17. Plano de la excavación de c/en Gil (García Pròsper *et al.*, 1998).

La figura IV.18a y IV.18b muestra los resultados obtenidos a partir del análisis PCA. Los dos primeros componentes principales contienen la mayor parte de la varianza de los datos, siendo respectivamente 49.08 y 19.68% para PC1 y PC2. Si se observan los resultados en el modelo (Fig. IV.18a), no se pueden apreciar diferencias entre los tres grupos pertenecientes a tres áreas diferentes de la excavación (T12, T2+3 y T7+9). Sin embargo, cuando se visualizan los grupos de sedimento (SOIL) y parte superficial del hueso (MIX) se observa una clara diferencia entre estas últimas dos clases (Fig. IV.18b). Esto indica que la separación de los grupos no está condicionada por la posición de las tumbas en las diferentes zonas de la excavación y que el perfil geoquímico en la excavación es homogéneo. Además se observa que la separación es debida al origen de las muestras (MIX y SOIL). En la figura IV.18b, está representada la contribución de cada variable (elementos) para el cálculo de PC2, estando la intensidad absoluta de la carga factorial de cada variable directamente correlacionada con su magnitud de contribución al modelo. Como se ha explicado anteriormente, el PC2 contiene información para diferenciar la capa superficial de los huesos y las muestras de suelos. A partir de las intensidades y los signos de las cargas en PC2; Ca, Sr, Zn, Cu, Ba, Mn, Cd, Pb, Dy y Er, se encuentran en mayor concentración en las muestras de partes superficiales de los huesos que en las muestras de tierras. Al contrario, Mg, V, Ni, Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, Lu y Sc se encuentran en concentraciones elevadas en muestras de tierra en comparación con las muestras de la superficie de los huesos.



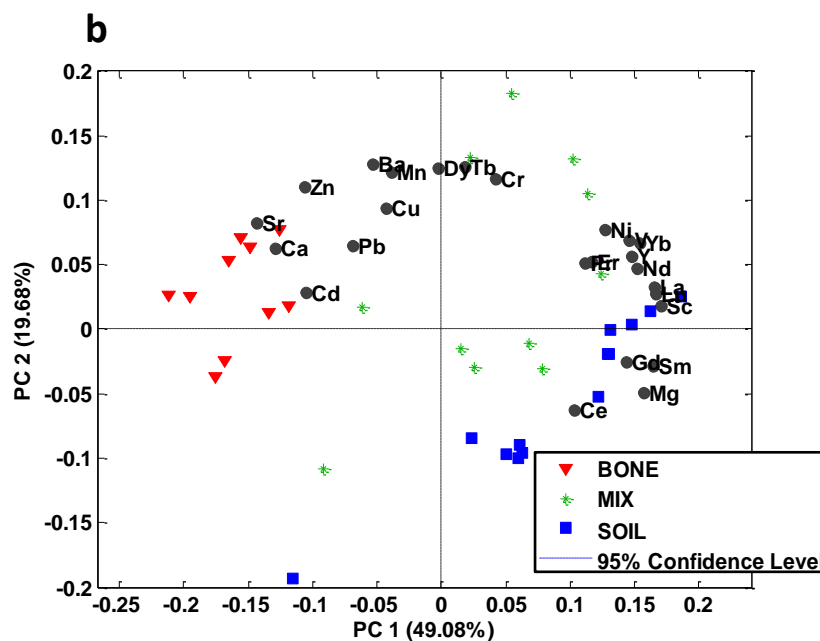


Fig. IV.18. Resultados PCA de las muestras de c/en Gil. Scores PC1 frente PC2 representando las distintas zonas de muestreo (Fig.VI.8a). Biplot del PC1 frente PC2 representando los distintos tipos de muestra y la carga de las variables, subdivididas en huesos (BONE), partes superficiales de los huesos (MIX) y tierra (SOIL) (Fig.VI.8b).

#### IV.4.3 Fémures y costillas en la Necrópolis de la c/en Gil

Varias muestras compuestas de las partes internas de fémures (5 muestras) y costillas (5 muestras) han sido empleadas para la construcción del modelo estadístico. La Figura IV.19 muestra los resultados obtenidos a partir del análisis estadístico de PCA. Los componentes principales 1 y 3 (PC1 y PC3) explican el 41.10 y 19.06% de la varianza de los datos, respectivamente. Como se puede observar PC1 y 3 capturan la varianza para explicar las diferencias entre huesos del fémur y de la costilla. En la figura IV.19, está representada la contribución de cada variable (elementos) para el cálculo de PC1 y PC3, estando la intensidad absoluta de las cargas de cada variable directamente correlacionada con su magnitud de contribución al modelo y la señal con su dirección. A partir de las intensidades y los signos de las cargas en PC1 y 3, se pueden observar que Mg, V, Zn, Cu, Sr, Cd, Cr, La, Ce, Gd, Er, Yb, Lu, Sm, Sc e Y tienen mayores concentraciones en muestras de costilla que en muestras de fémur. Por el contrario, la concentración relativa de Ca y Tb es más baja en las muestras de costilla y mayor en las muestras de fémur. Los resultados estadísticos muestran como los procesos diagenéticos afectan diferentemente a los huesos de fémur y costilla confirmando los resultados obtenidos por el PLS-DA (Fig.IV.15) de las

muestras de la c/Virgen de la Misericordia donde las tierras raras (REEs) marcan la separación entre las dos clases de hueso.

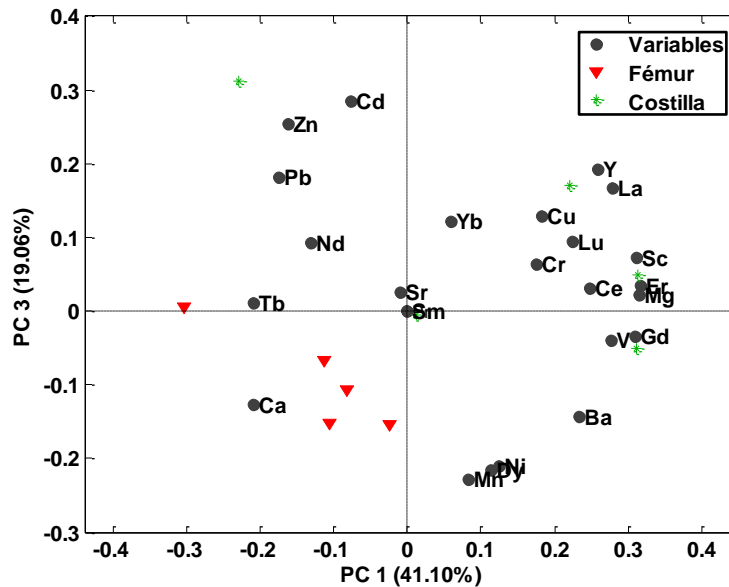


Fig. IV.19. Resultados PCA de las muestras de hueso de c/en Gil. Subdivididas en muestras de fémures (Fémur) y de costillas (Costilla). Biplot del PC1 frente PC3 representando los distintos tipos de muestra y la carga de las variables (Variables).

## IV.5 Perfiles de Paleodieta

### IV.5.1 Elementos marcadores de dieta

En este trabajo se han presentado unas estrategias para el control de la contaminación de las muestras a través de su caracterización química. Una correcta selección de muestras ayudaría a una interpretación adecuada de los resultados dependiendo de lo que se quiera obtener de los estudios químicos de los restos óseos arqueológicos. Como se ha comentado, este tipo de análisis ha sido empleado para estudios de dieta, migración, y patología. Los elementos traza (Ca, Sr, Mg, Zn, Cu y otros) han sido considerados en la literatura como marcadores de dieta (Busetto *et al.*, 2008; Burton *et al.* 1999; Corti *et al.*, 2013; Fornaciari *et al.*, 2001; Mallegni y Rubini, 1994; Sillen y Kavanagh, 1982; Velasco *et al.*, 1996). Entre estos elementos mencionados y teniendo en cuenta su

alteración diagenética se muestra en la figura IV.20 se observa el comportamiento de los elementos de las cremaciones del Corral de Saus en base a los resultados obtenidos en el test estadístico del PLS-DA (Fig.IV.7) aplicado para las muestras de huesos carbonizados y de huesos incinerados. En este caso la muestra de hueso carbonizado tiene un contenido de Sr, Mg y Cu superior a las muestras de hueso incineradas. Ca y Zn se mantienen en valores similares para huesos carbonizados e incinerados. Si consideramos que el origen de estas diferencias estaría en la pérdida de elementos en hueso incinerados causada por el impacto térmico, elementos como Ca, Zn, Sr, Mg y Cu se podrían considerar marcadores de dieta en huesos carbonizados aunque que Mg y Cu fácilmente podrían haber sufrido contaminación estando estos elementos presentes en cantidades superiores en los sedimentos. En el caso de los huesos incinerados Ca y Zn se podrían considerar marcadores siendo sus valores similares a los de los huesos carbonizados.

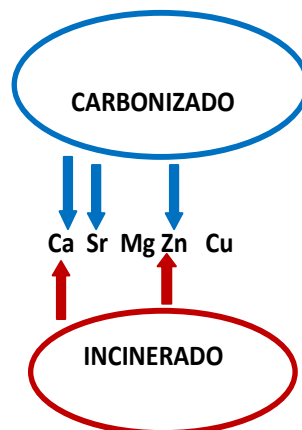


Fig.IV.20. Elementos marcadores de dieta para el grupo de huesos carbonizados y de huesos incinerados de la necrópolis de Corral de Saus.

En la figura IV.21 el comportamiento de los elementos traza en base a los resultados obtenidos en el test estadístico del PLS-DA (Fig.IV.15) aplicado para las muestras de huesos inhumados de la necrópolis c/Virgen de la Misericordia. En este caso la muestra que tiene un menor impacto diagenético es la del fémur y se puede observar que para el fémur Ca, Zn y Cu podrían ser marcadores de dieta



y al contrario en la costilla solamente Ca podría considerarse como marcador. Zn y Cu deben de considerarse diagenéticos para las muestras de costilla. Mg y Sr fácilmente podrían haber sufrido contaminación estando el Mg presente en cantidad superior en los sedimentos y el Sr presente en cantidades muy elevadas, comparando los contenidos biológicos normalmente encontrados en humanos modernos, probablemente a causa de los procesos diagenéticos (Kyle, 1986; Tuross *et al.*, 1989a).

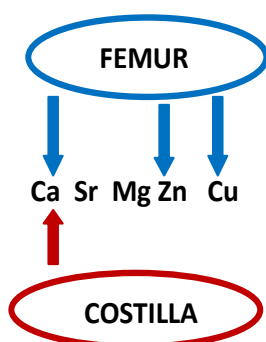


Fig.IV.21. Elementos marcadores de dieta para el grupo de fémur y de costilla de la necrópolis de c/Virgen de la Misericordia.

Para evaluar los errores interpretativos que intervienen en el caso de no considerar los factores diagenéticos se ha intentado reconstruir la dieta utilizando los diferentes grupos de muestras. Huesos incinerados, carbonizados y las relativas partes superficiales para las muestras de la necrópolis del Corral de Saus. Parte interna del fémur, parte superficial del fémur, parte interna de la costilla y parte superficial de la costilla para la necrópolis de c/Virgen de la Misericordia. En la literatura tradicional de los estudios de paleodieta para la evaluación de una dieta rica o pobre en proteínas que se relacione con economías pastoriles o agrícolas se utilizan respectivamente las relaciones zinc/calcio ( $Zn/Ca$ ) y estroncio/calcio ( $Sr/Ca$ ). En nuestro caso se han utilizado los valores de referencia propuestos por algunos autores (Fornaciari *et al.* 2001; Mallegni y Rubini 1994) donde el factor  $Zn/Ca > 0.5$  equivale a una dieta rica en proteínas y  $< 0.35$  una dieta pobre en proteínas. De otro lado los valores de referencia de Sillen y Kavanagh (1982) se han tenido en consideración para el factor  $Sr/Ca$  corregido con el sitio, donde valores  $> 0.7$  es el valor de referencia de un tipo de economía agrícola (vegetal);

valores  $<0.4$  de una economía pastoril (leche y carne) y entre 0.4 y 0.7 un tipo de economía mixta (vegetal, leche y carne). Dependiendo de la semejanza de una población a un valor u otro se asocia la dieta con el tipo de economía. El magnesio (Mg) y el estroncio (Sr) están ambos presentes mayoritariamente en alimentos de origen vegetal. Ya que en las muestras objeto de estudio los niveles de magnesio en gran parte son similares a los de estroncio, como primera aproximación, hemos aplicado los mismos cocientes de estroncio (Sillen y Kavanagh, 1982). En este caso, también, si se obtiene un valor  $>0.7$  se relacionaría a una dieta de tipo vegetal, si el valor es  $<0.4$  un tipo de alimentación más bien basada en el consumo de productos de origen animal y entre 0.4 y 0.7 un tipo de dieta mixta (de origen vegetal y animal). Para obtener la corrección con el sitio se ha dividido el cociente Sr/Ca y Mg/Ca de las muestras de hueso humano por los de las muestras de hueso animal herbívoros (ovicáprido).

#### ***IV.5.2 Perfil de Paleodieta poblacional***

##### *IV.5.2.1 Corral de Saus*

En la figura IV.22 se puede observar el intervalo de 0.5 y 0.35 para los individuos de la necrópolis de Corral de Saus. Los valores reportados del grupo de huesos incinerados (I.) de huesos carbonizados (CB.) y de sus partes superficiales (S.H.) indican que los individuos analizados de época ibérica de Corral de Saus tenían una dieta baja en proteínas. En este caso los índices sugieren que la toma de muestra de la parte incinerada, carbonizada o superficial de los restos óseos no sería significativa ya que la interpretación del tipo de dieta no cambiaría.

En la figura IV.23 se puede observar donde se sitúan nuestros valores medios de Sr/Ca para cada grupo de muestras de la necrópolis de Corral de Saus. Tomando los valores del grupo de huesos incinerados (I.), pertenecen a un tipo de economía pastoril basada en el consumo de leche y carne ya que los valores son menores de 0.4. Al contrario el grupo de huesos carbonizados (CB.) muestra un perfil que indica un tipo de economía agrícola (consumo de vegetales) siendo los valores superiores a 0.7. En el caso de las partes superficiales del hueso (S.H.) obtenemos un perfil donde los individuos analizados pertenecerían a un tipo de economía

mixta (vegetales, leche y carne) ya que los valores se sitúan entre 0.4 y 0.7. En este caso los índices de Sr/Ca obtenidos sugieren que la toma de muestra de hueso incinerado, huesos carbonizados o partes superficiales cambiaría significativamente la interpretación del tipo de economía o dieta de esta población.

Los valores de Mg/Ca se muestran en la figura IV.24. Si consideraríamos los valores del grupo de huesos incinerados (I.) pertenecen a un tipo de consumo mixto ya que los valores se sitúan en 0.7. El grupo de huesos carbonizados (CB.) muestra un perfil que indica un tipo de economía agrícola (consumo de vegetales) siendo los valores  $>0.7$ . En el caso de la parte superficial del hueso (S.H.) obtenemos un perfil que indica un tipo de economía agrícola pero con un valor muy elevado probablemente a causa de la contaminación del magnesio por parte del suelo.

En esta población de época Ibérica los índices obtenidos confirman que la toma de muestra de hueso incinerado y hueso carbonizado puede cambiar la interpretación del tipo de dieta de esta población.

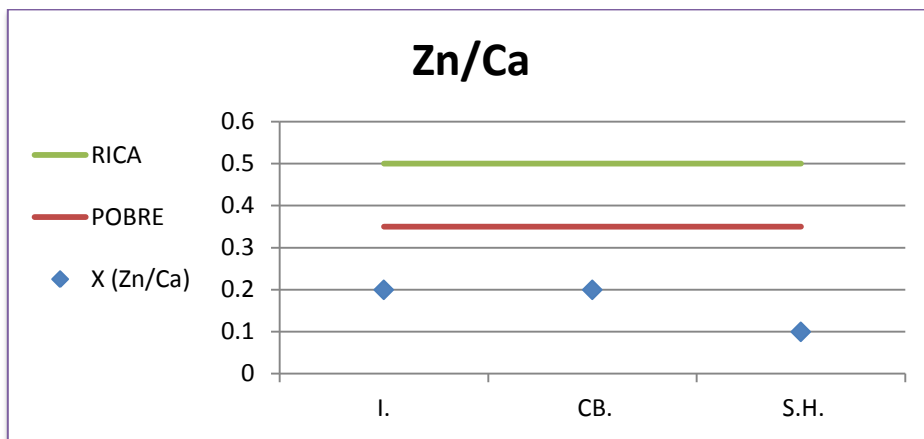


Fig.IV.22. Relación de los valores medios de Zn/Ca de las muestras del Corral de Saus. Grupo de muestras analizadas; huesos incinerados (I.), huesos carbonizados (CB.), partes superficiales de los huesos incinerados y carbonizados (S.H.).

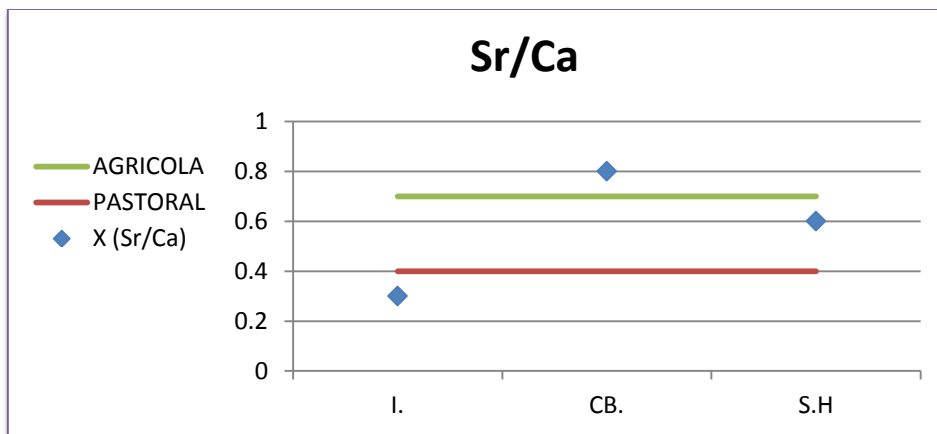


Fig.IV.23. Relación de los valores medios de Sr/Ca corregido con el sitio de las muestras de Corral de Saus. Grupo de muestras analizadas; huesos incinerados (I.), huesos carbonizados (CB.), partes superficiales de los huesos incinerados y carbonizados (S.H.).

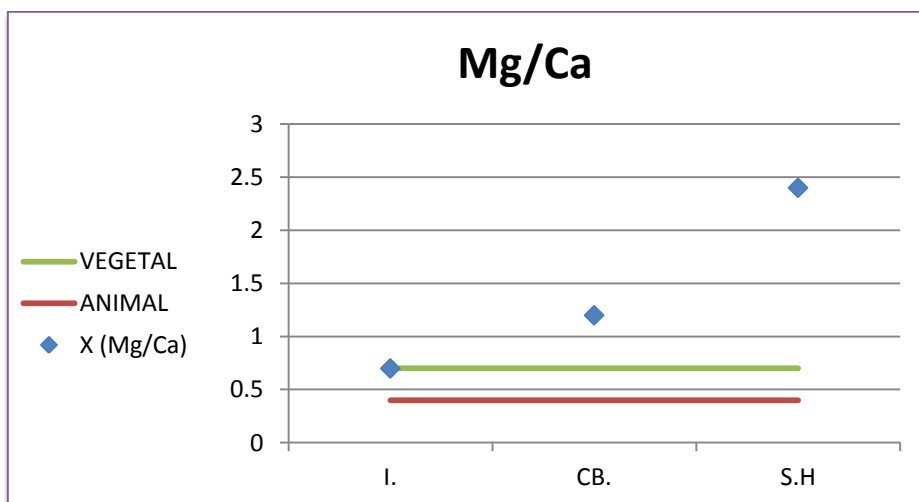


Fig.IV.24. Relación de los valores medios de Mg/Ca corregido con el sitio de las muestras de Corral de Saus. Grupo de muestras analizadas; huesos incinerados (I.), huesos carbonizados (CB.), partes superficiales de los huesos incinerados y carbonizados (S.H.).

#### IV.5.2.2 *c/Virgen de la Misericordia*

En la figura IV.25 se puede observar el intervalo de 0.5 (línea roja) y 0.35 (línea verde) donde se sitúan nuestros valores medios Zn/Ca por cada grupo de muestras. Según estos valores el grupo de fémures (F.) indica que los individuos analizados de época tardoantigua tenían un aporte proteico medio. Si se consideran los valores medios Zn/Ca de las costillas en la misma población se obtendría un perfil de dieta con un aporte rico en proteínas. En el caso de las partes superficiales de fémur y costilla obtenemos también un perfil de dieta rica en proteínas. Estos índices sugieren que la toma de muestra de costilla o fémur sería muy significativa porque dependiendo de las muestras tomadas la interpretación del tipo de dieta cambia totalmente. En la figura IV.26 se puede observar donde se sitúan nuestros valores medios de Sr/Ca para cada grupo de muestras. Si consideraríamos los valores del grupo de fémures (F.) los individuos analizados pertenecerían a un tipo de economía agrícola donde no se puede excluir también el desarrollo de una cierta actividad pastoril ya que los valores se sitúan en 0.7. Considerando el grupo de la costilla (C.) se obtiene un perfil que indica un tipo de economía agrícola siendo los valores claramente superiores a 0.7. En el caso de las partes superficiales de fémur (S.F) y costilla (S.C) obtenemos un perfil similar al grupo del fémur esto porque los valores de calcio son bajos debido a la pérdida de este elemento en la superficie del hueso a causa de los procesos diagenéticos y también el estroncio presenta valores más bajos. Por esto la relación entre estos dos elementos en la parte superficial, aún dando resultados similares a los de la parte interna del fémur, vienen a estar más afectados por la diagénesis. La relación Sr/Ca en este caso sugiere que la toma de muestra de costilla o fémur cambiaría la interpretación del tipo de dieta de esta población. Los valores de Mg/Ca corregidos se pueden observar en la figura IV.27 para cada grupo de muestras. Considerando los valores del grupo de fémures (F.) y costillas (C.) los individuos analizados pertenecerían a un tipo de dieta mixta donde el consumo de alimentos de origen vegetal y también animal están presentes, ya que los valores se sitúan en 0.7. En el caso de las partes superficiales de fémur (S.F) y costilla (S.C) obtenemos un perfil que indica una dieta de tipo vegetal siendo los valores muy superiores a 0.7. En este caso los índices sugieren

que en la relación Mg/Ca la toma de muestra de costilla o fémur, no cambiaría la interpretación del tipo de dieta por parte de esta población. Los muy elevados valores (Mg/Ca) de las partes superficiales están relacionados probablemente con la contaminación del magnesio por parte de los suelos. En esta población de época tardoantigua los índices obtenidos confirman que la toma de muestra de fémur y costilla puede cambiar la interpretación del tipo de dieta de esta población.

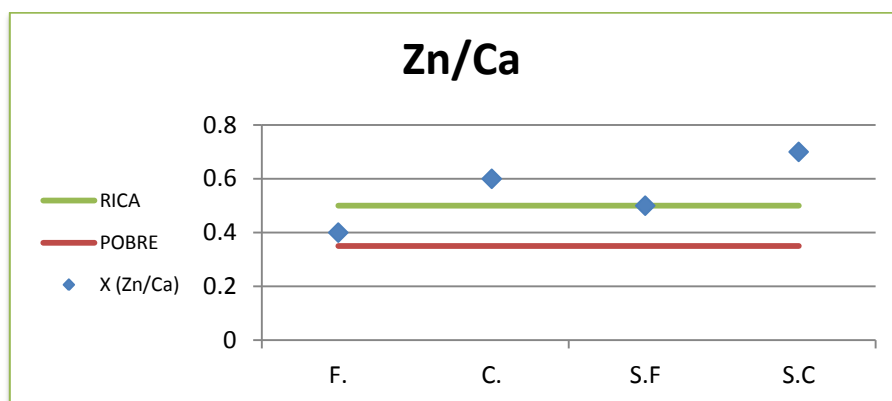


Fig.IV.25. Relación de los valores medios de Zn/Ca. Grupo de muestras analizadas; fémur (F.), costilla (C.), partes superficiales de fémur (S.F) y costilla (S.C).

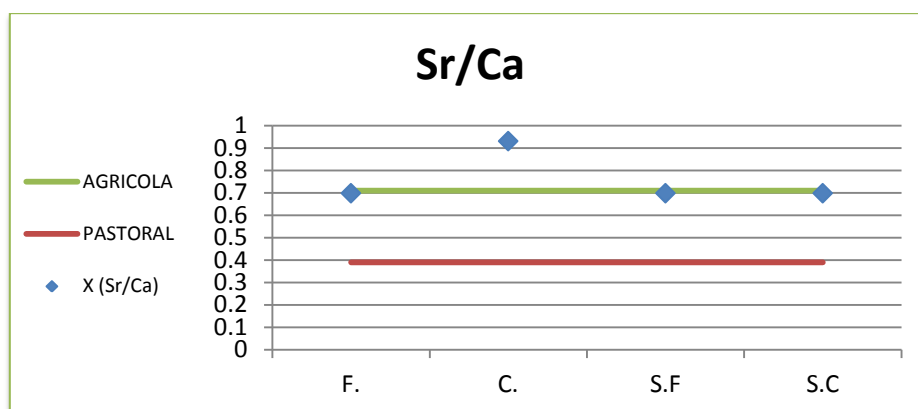


Fig.IV.26. Relación de los valores medios de Sr/Ca corregido con el sitio. Grupo de muestras analizadas; fémur (F.), costilla (C.), partes superficiales de fémur (S.F) y costilla (S.C).

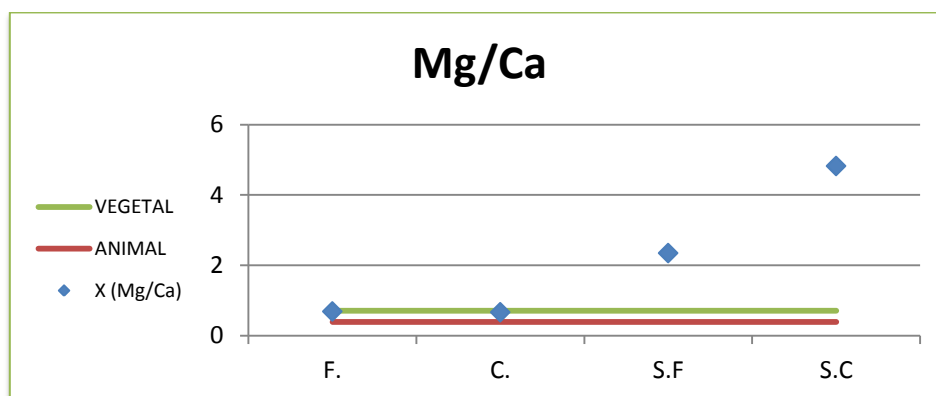


Fig.IV.27. Relación de los valores medios de Mg/Ca corregido con el sitio. Grupo de muestras analizadas; fémur (F.), costilla (C.), partes superficiales de fémur (S.F) y costilla (S.C).

#### IV.5.2.3 Reconstrucción de la dieta

Resumiendo, en los apartados anteriores se han mostrado unos ejemplos que nos hacen entender cómo pueden cambiar las interpretaciones dependiendo de las muestras que se deciden o no analizar.

En la necrópolis Iberica del Corral de Saus, si tomamos en consideración las muestras que según nuestras propuestas metodológicas resultan menos contaminadas, como son los huesos carbonizados, los individuos estudiados vivirían de una economía agrícola basada en el consumo de productos vegetales y una dieta pobre en proteínas. Considerando el grupo de muestras de hueso incinerado se obtiene un perfil discordante, es decir una economía de tipo pastoril basada en el consumo de alimentos de origen vegetal y pobre en proteínas. Es conocido que un tipo de economía pastoril supone un mayor aporte proteico. En los huesos incinerados los resultados no son coherentes, al contrario los huesos carbonizados muestran resultados que relacionan Zn/Ca, Sr/Ca y Mg/Ca al mismo tipo de dieta.

Considerando para los huesos inhumados como grupo menos contaminado, los fémures de la necrópolis tardoantigua de la c/Virgen de la Misericordia, en este caso el tipo de dieta se basaría en una economía principalmente agrícola con una actividad pastoril menor y un mayor consumo de alimentos de origen vegetal pero no excluyendo el consumo de animales y consecuentemente obteniendo un aporte proteico medio. Reconstruyendo el perfil de la dieta empleando el grupo de costillas de los individuos estudiados obtendríamos una dieta principalmente basada en el consumo de alimentos vegetales típica de una economía agrícola con un elevado consumo proteico. Estos resultados son contradictorios ya que un elevado consumo de proteína se relacionaría normalmente con una economía de tipo pastoral. Los valores medios poblacionales de la relaciones Zn/Ca, Sr/Ca corregido y Mg/Ca corregido muestran que en las muestras de costillas los resultados no son coherentes al contrario las muestras de fémur muestran resultados que relacionan Zn/Ca, Sr/Ca y Mg/Ca al mismo tipo de dieta.

### IV.5.3 Perfil de Paleodieta individual

En los individuos de género determinado (femenino o masculino) del Corral de Saus (Tab.IV.8) y de la c/ Virgen Misericordia (Tab.IV.9) se han empleado las relaciones Zn/Ca, Sr/Ca y Mg/Ca para averiguar cómo los valores de cada uno de estos individuos se correlaciona con los resultados poblacionales.

MUESTRA	UE	N. S.I.P	SEXO*	METAL*	CERAMICA IMP.*
21; 85	24280	61464	M	Hierro y Bronze	B.n.s III
22; 23; 24; 25; 26	24291	61429	M	Hierro	
37; 38	24277	62627	M		
44; 45; 46	24292	61430	M	Hierro	
18; 19; 47; 48; 49; 50	24288	61414	M	Hierro	
54; 55; 56; 57; 58; 59	24274	61399 "Tumba de la Sirena"	M	Hierro y Bronze	Áticas/b.n.s III y campan.
67; 68	24273	61377	F		
69; 70; 71; 72; 73; 75	24283	61396 "Tumba de la Damita"	M	Hierro	Áticas y campan.
84; 83A; 83B	24281	61389	M		
31; 32; 34; 35; 36	24275	61461	M	Hierro	
27; 28; 29; 30	24289	61386	F		
76; 77; 78	24276	61462	M	Hierro	
51; 52; 53	24295	61420	M		

Tab.IV.8. Necropolis del Corral de Saus. Número de identificación de cada muestra (MUESTRA) por unidad estratigráfica (UE). Número de identificación del Servicio de Investigación de Prehistoria (N. S.I.P). Género (SEXO\*) masculino (M) y femenino (F). Presencia de ajuar de metal (METAL\*). Cerámica de importación (CERAMICA IMP.\*). Datos tomados de Izquierdo 2000: capítulo III p. 197; anexo III, pp. 501-510 (\*).



MUESTRA	UE	TUMBA	DESCRIPCION
77; 78; 79; 80; 81	1102	-	M
96; 97; 98; 99; 100; 101	1598	-	F (45-50 AÑOS)
109; 110; 111; 112; 113	1644	-	F (45-50 AÑOS)
152; 153; 154; 155; 156	1421	-	M
177; 178; 179; 180	1126	-	M
181; 182; 183; 184	1108	-	F (20-25 AÑOS)
185; 186; 187; 188	1179	-	M
189; 190; 191; 192; 193; 194	1294	-	F
202; 203; 204; 205	1149	-	F
206; 207; 208; 209; 210	1481	T.72	F
211; 212; 213; 214; 337	1032	-	F
215; 216; 217; 218; 219	1521	-	F
220; 221; 222; 223; 224; 225	1496	-	F
240; 241; 242; 243	1291	-	F
251; 252; 253; 254	1770	-	F
260; 261; 262; 263	1390	-	M
264; 265; 266; 267; 268	1424	-	F
269; 270; 271	1449	T.69	M
272; 273; 274; 275	1109	-	F
286; 287; 288; 289	1627	-	M
297; 298; 299; 300; 301	1502	T.75	F
302; 303; 304; 305	1126	-	M
333; 334; 335; 336	1097	-	M

Tab.IV.9. Necrópolis de c/Virgen de la Misericordia. Número de identificación de cada muestra (MUESTRA) por unidad estratigráfica (UE). Sexo y edad de los individuos (DESCRIPCION). Masculino (M) y femenino (F).

#### IV.5.3.1 Individuos del Corral de Saus

Para los individuos del Corral de Saus en la tabla IV.10 se pueden apreciar los valores de los perfiles de dieta de algunos individuos. En este caso las desviaciones no influyen en las interpretaciones de los cocientes (resultados no mostrados). En general se reflejan en los individuos los resultados poblacionales. En los huesos carbonizados e incinerados se obtienen valores de  $Zn/Ca < 0.35$  indicando un bajo aporte proteico. En la mayoría de los huesos carbonizados están presentes valores de  $Sr/Ca > 0.7$  que equivalen a una sociedad agrícola y valores de  $Mg/Ca > 0.7$  que describen una dieta basada en el consumo de productos de origen vegetal. Considerando los huesos incinerados los resultados continúan apareciendo, en la mayoría de los casos, contradictorios, siendo los valores de  $Sr/Ca < 0.4$  propios de una economía pastoril y los valores de  $Mg/Ca > 0.7$

indicando el consumo de productos vegetales. En comparación a los resultados poblacionales, los huesos incinerados continúan presentando un perfil de dieta contradictorio; al contrario, en los huesos carbonizados se refleja una reconstrucción coherente de la dieta con una economía de tipo agrícola, un aporte proteico bajo y un mayor consumo de alimentos vegetales.

INDIV (SEX)	NUM	TIPO	Zn/Ca	Sr/Ca	Mg/Ca
UE24280 (M)	21	S.H.	0.09	0.81	4.96
	85	CB.	0.09	0.52	0.92
UE24291 (M)	23	S.H.	0.21	0.73	1.56
	24	CB.	0.35	1.07	1.47
UE24277 (M)	37	CB.	0.19	0.66	0.96
	38	S.H.	0.15	0.45	1.77
UE24292 (M)	44	S.H.	0.13	0.47	1.15
	45	I.	0.24	0.41	0.84
	46	CB.	0.29	0.83	1.07
UE24288 (M)	47	I.	0.13	0.26	0.33
	48	CB.	0.15	0.51	1.08
	49	S.H.	0.08	0.29	1.18
	50	S.H.	0.09	0.50	1.66
UE24274 (M)	54	I.	0.10	0.25	0.38
	55	C.B.	0.31	0.90	0.97
	59	S.H.	0.20	0.75	3.08
UE24273 (F)	67	C.B.	0.21	0.89	1.54
	68	S.H.	0.14	0.88	4.52
UE24283 (M)	69	I.	0.04	0.19	0.63
	71	CB.	0.26	0.94	1.53
	73	S.H.	0.09	0.59	1.68
UE24281 (M)	83A	I.	0.09	0.35	0.74
	83B	CB.	0.17	0.88	1.01
	84	S.H.	0.07	0.70	3.75
UE24275 (M)	31	I.	0.18	0.20	1.01
	32	CB.	0.13	0.67	2.10
UE24289 (F)	28	I.	0.05	0.24	0.77
	29	CB.	0.28	0.58	1.07
UE24276(M)	76	I.	0.12	0.26	0.81
	77	CB.	0.15	0.77	0.87
UE24295(M)	51	I.	0.25	0.64	0.70
	52	CB.	0.26	1.15	1.10

Tab.IV.10.Necropolis del Corral de Saus. Numero de UE de los individuos y sexo femenino (F) o masculino (M) "INDIV (SEX)". de identificación de cada muestra (NUM). Tipo de muestra (TIPO): hueso incinerado (I.), hueso carbonizado (CB.), superficie del hueso (S.H.). Valores de Zn/Ca, Sr/Ca, Mg/Ca.

En los individuos del Corral de Saus, donde se han aplicado los coeficientes para la reconstrucción de la dieta (Fig.IV.28, Fig.IV.29, Fig.IV.30) empleando solamente los huesos carbonizados, que como he comentado anteriormente consideramos más aptos, no se han apreciado diferencias entre individuos de diferentes sexos (solamente dos de género femenino). No se han observado diferencias entre clases sociales considerando los individuos UE24283 de “La Tumba de la Damita”, UE24274 “La Tumba de la Sirena” y UE24280, que podrían pertenecer a una clase rica por la presencia de cerámica de importación halladas en estas sepultura como son la cerámica ática, barniz negro del siglo III AC y cerámica campaniense (Tab.IV.9). Tampoco se han observado diferencias entre los individuos enterrados con ajuares de metal de los cuales se han hallado fragmentos y los sin este tipo de ajuar (Tab.IV.9) y entre individuos donde se han hallado fragmentos de hierro y bronce ya que este último se podría considerar un metal máspreciado.

El estudio de dieta por individuo ayuda a reflejar las diferencias en el perfil dietético entre las muestras del mismo individuo y entre individuos. Los resultados pueden ayudar a confirmar los datos medios poblacionales o a poner en evidencia los resultados contradictorios. Las variaciones existentes entre los individuos no son drásticas y caben todas dentro del marco del tipo de dieta poblacional descritas anteriormente. Hipotéticamente estas variaciones individuales pueden depender de múltiple factores de tipo fisiológico y social pero no hay tampoco que descartar también los factores diagenéticos que pueden intervenir reflejándose diferentemente en cada individuo para ciertos elementos. Más estudios que corroboren las diferentes hipótesis serían necesarios en futuras investigaciones.

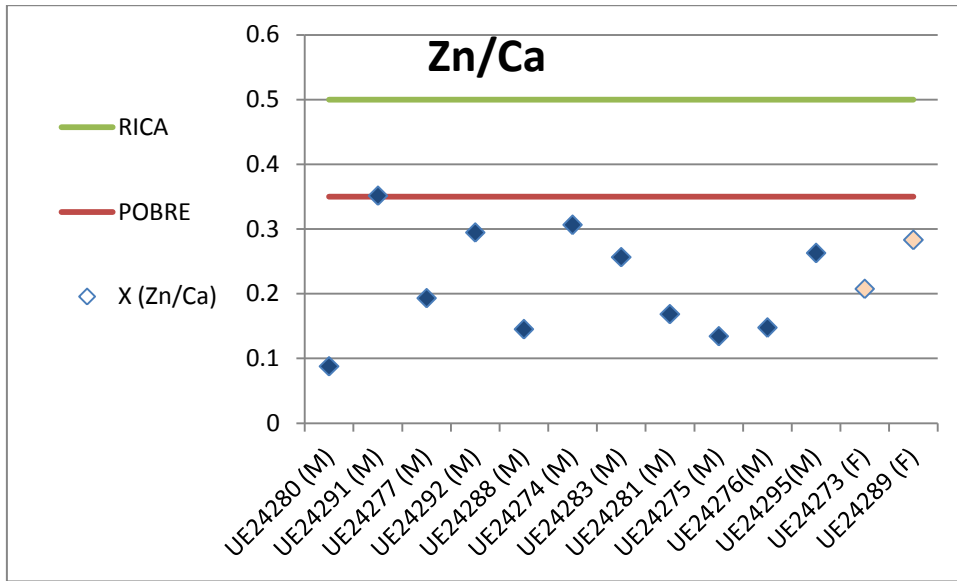


Fig.IV.28. Corral de Saus. Relación de los valores Zn/Ca. Numero de UE de los individuos y sexo femenino (F) o masculino (M). Dieta con un elevado aporte proteico (RICA) y dieta con un aporte proteico pobre (POBRE).

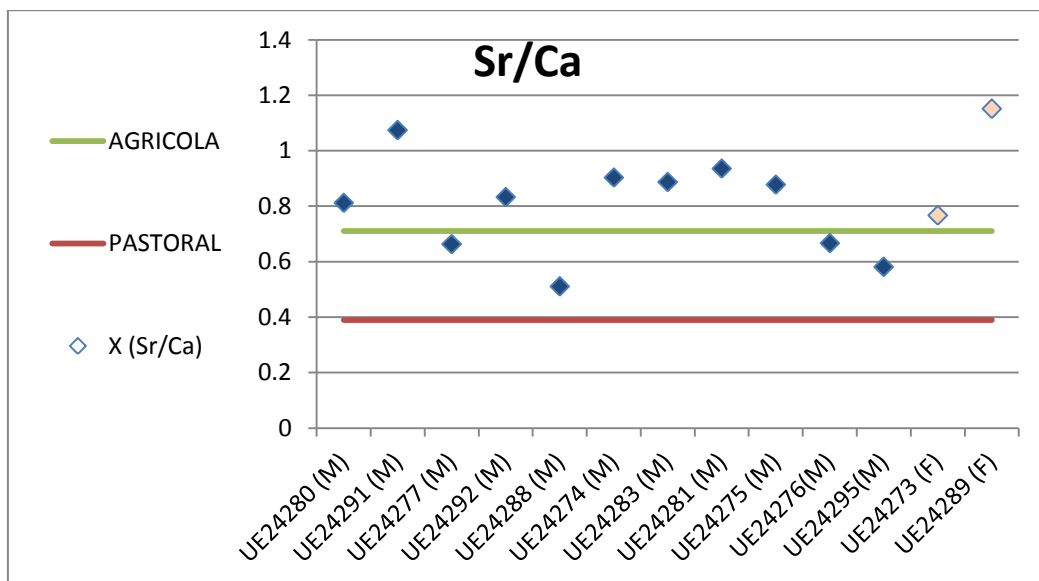


Fig.IV.29. Corral de Saus. Relación de los valores Sr/Ca. Numero de UE de los individuos y sexo femenino (F) o masculino (M). Tipo de economía agrícola (consumo de vegetales) (AGRICOLA) y tipo de economía pastoril (consumo de leche y carne) (PASTORAL).

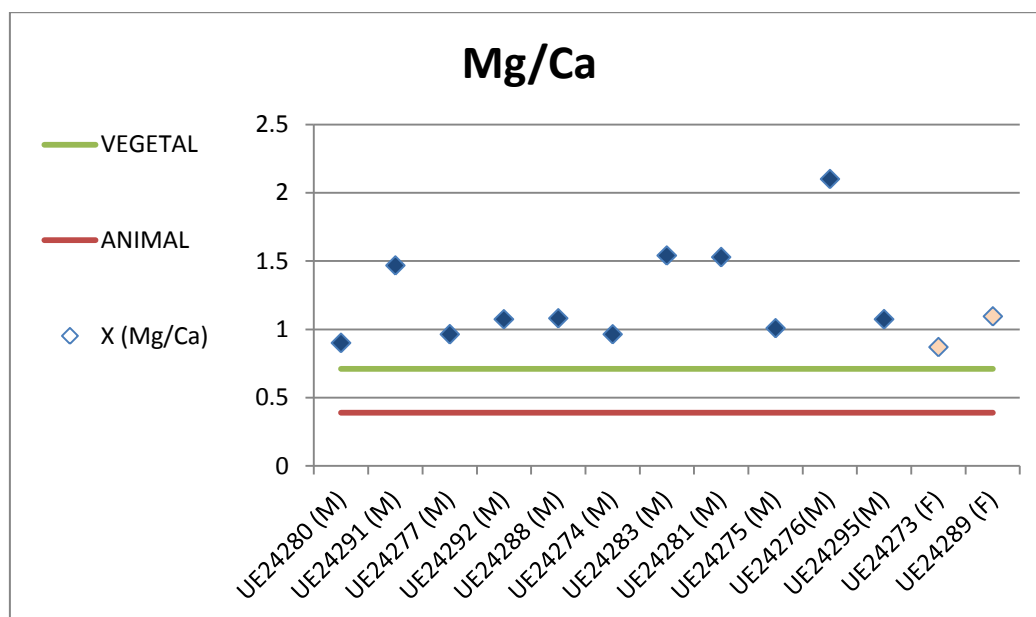


Fig.IV.30. Corral de Saus. Relación de los valores Mg/Ca. Numero de UE de los individuos y sexo femenino (F) o masculino (M). Dieta basada en productos vegetales (VEGETAL), dieta basada en productos animales (ANIMAL).

#### IV.5.3.2 Individuos de la c/Virgen de la Misericordia

Observando la tabla IV.11 se pueden apreciar los valores de los perfiles de dieta de algunos individuos. Tampoco en este caso las desviaciones influyen en las interpretaciones de los cocientes (resultados no mostrados). En general, se reflejan en los individuos los resultados poblacionales. En los fémures de los individuos se obtienen valores de Zn/Ca < 0.35 o como sucede en la mayoría de los casos valores que se sitúan entre 0.35 y 0.5 indicando un aporte proteico medio. Los valores de Sr/Ca >0.7 se presentan en la mayoría de los casos y equivalen a una sociedad agrícola pero también se presentan individuos con valores entre 0.4 y 0.7 que indican el desarrollo de una cierta actividad pastoril. Los valores de Mg/Ca se sitúan en la mayoría de los casos entre 0.4 y 0.7 indicando un consumo de productos de origen vegetal y también de origen animal. Las muestras de tibia, parietal, húmero y radio son acordes a los resultados de los fémures. Considerando la costilla los resultados son mayoritariamente contradictorios. Se obtienen en la mayoría de los casos valores de Zn/Ca >0.5 indicando un elevado aporte proteico y valores de Sr/Ca >0.7 y Mg/Ca >0.7 propios de una sociedad agrícola basada en el consumo de productos vegetales. En resumen considerando los huesos largos (fémur, tibia, húmero y radio) y parietales, se obtiene un perfil que indica un consumo proteico medio en una economía principalmente de tipo

agrícola, con una dieta basada en alimentos vegetales, donde el consumo de alimentos de origen animales está también presente.

INDIV (SEX)	NUM	TIPO	Zn/Ca	Sr/Ca	Mg/Ca
UE1105 (M)	55	C.	1.08	0.73	0.71
	56	S.C	0.86	0.57	6.68
UE1532 (M)	74	C.	0.58	0.88	0.61
	75	S.C.	0.66	0.72	6.59
UE1102 (M)	77	F.	0.44	0.69	0.66
	78	S.F	0.51	0.64	2.48
	79	C.	0.49	1.08	0.62
	80	S.C.	0.60	0.91	4.68
UE1541 (F)	82	C.	0.54	0.82	0.56
	83	S.C.	0.67	0.82	3.91
UE1598 (F)	96	F.	0.60	0.58	0.57
	97	S.F.	1.04	0.57	2.16
	99	C.	0.80	0.83	0.58
UE1644 (F)	100	S.C	0.91	0.69	5.61
	109	F.	0.36	0.74	0.74
	110	S.F.	0.35	0.75	1.83
	111	C.	0.72	0.77	0.86
UE1421 (M)	112	S.C.	0.73	0.60	5.82
	152	F.	0.49	0.71	0.61
	153	C.	0.49	0.93	0.66
	154	S.F.	0.39	0.66	4.42
UE1126 (M)	155	S.C.	0.54	0.72	4.71
	177	T.	0.26	0.73	0.66
	178	S.T.	0.28	0.73	0.87
	179	C.	0.50	1.15	0.65
UE1108 (F)	180	S.C.	0.55	1.18	1.98
	181	T.	0.42	0.80	0.67
	182	S.T.	0.57	0.85	1.43
	183	C.	0.51	0.99	0.63
UE1179 (M)	184	S.C.	0.72	0.97	1.90
	186	F.	0.34	0.72	0.65
UE1294 (F)	187	S.F.	0.44	0.70	1.18
	190	F.	0.36	0.53	0.71
	191	S.F.	0.45	0.50	1.08
	192	R.	0.33	0.55	0.68
UE1149 (F)	193	S.R.	0.47	0.56	3.61
	202	F.	0.46	0.84	0.70
	203	S.F.	0.62	0.94	1.16
	204	C.	0.60	1.02	0.58
	205	S.C.	0.83	1.02	1.58
UE1481 (F)	206	F.	0.40	0.74	0.66
	207	S.F.	0.65	0.85	1.26
	208	C.	0.44	1.02	0.63
	209	S.C.	0.41	0.69	4.02
UE1032 (F)	211	F.	0.42	0.85	0.63
	212	S.F.	0.42	0.89	1.30
	213	C.	0.48	0.84	0.53
	214	S.C.	0.66	1.13	2.16
UE1521 (F)	215	F.	0.41	0.73	0.66
	216	S.F.	0.51	0.74	1.88
	217	C.	0.44	0.81	0.59
	218	S.C.	0.52	0.69	5.96
UE1496 (F)	220	F.	0.44	0.86	0.57
	221	S.F.	0.47	0.77	3.61
	222	C.	0.49	0.65	0.56
	223	S.C.	0.62	0.63	8.21
UE1291 (F)	240	H.	0.32	0.61	0.68
	241	S.H.	0.49	0.66	1.34
	242	C.	0.41	0.82	0.73
	243	S.C.	0.53	0.83	1.98
UE1770 (F)	251	F.	0.39	0.69	0.85
	252	S.F.	0.62	0.72	2.37
	253	C.	0.54	0.51	0.60
	254	S.C.	0.79	0.65	4.77
UE1390 (M)	260	C.	0.38	0.75	0.70
	261	S.C.	0.40	0.66	1.75
	262	F.	0.42	1.38	0.85
	263	S.F.	0.48	1.43	1.04
UE1424 (F)	264	H.	0.38	0.65	0.75
	265	S.H.	0.43	0.70	2.28
	266	C.	0.51	0.75	0.74
	267	S.C.	0.56	0.66	5.56
UE1449 (M)	269	P.	0.31	0.90	0.75
	270	S.P.	0.41	0.98	1.28
UE1109 (F)	272	F.	0.46	0.53	0.65
	273	S.F.	0.73	0.65	1.01
	274	C.	0.93	0.86	0.54
	275	S.C.	1.06	0.80	2.98
UE1627 (M)	286	T.	0.42	0.72	0.70
	287	S.T.	0.50	0.70	0.85
	288	C.	0.63	1.11	0.78
	289	S.C.	0.68	1.04	1.48
UE1502 (F)	297	C.	0.37	0.74	0.61
	298	S.C.	0.49	0.77	5.62
	299	F.	0.35	0.89	0.68
	300	S.F.	0.38	0.83	2.61
UE1126 (M)	302	C.	0.54	0.64	0.51
	303	S.C.	0.79	0.74	4.44
	304	F.	0.34	0.65	0.71
	305	S.F.	0.34	0.62	1.10
UE1448 (F)	328	C.	0.50	0.83	0.67
	329	S.C.	0.67	0.75	4.63
UE1097 (M)	333	C.	1.18	1.00	0.57
	334	S.C.	1.55	0.89	5.84
	335	F.	0.34	0.67	0.60
	336	S.F.	0.45	0.70	1.68

Tab.IV.11.  
Necrópolis de c/Virgen de la Misericordia. Número de UE de los individuos y sexo femenino (F) o masculino (M) "INDIV (SEX)". Número de identificación de cada muestra (NUM). Tipo de muestra (TIPO): Fémur (F.), costilla (C.), tibia (T.), húmero (H.), parietal (P.), radio (R.), superficie del fémur (S.F.), superficie de la costilla (S.C.), superficie de la tibia (S.T.), superficie del húmero (S.H.), superficie del parietal (S.P.), superficie del radio(S.R.). Valores de Zn/Ca, Sr/Ca, Mg/Ca.

Como se puede observar en las figuras IV.30, IV.31, IV.32, en los individuos de c/Virgen de la Misericordia donde se han aplicado los coeficientes para la reconstrucción de la dieta, empleando los valores de huesos largos (fémur, tibia, húmero y radio) y parietales mencionado anteriormente como más aptos para la reconstrucción de la dieta, no se han apreciado diferencias entre individuos de distinto sexo. Solamente en los individuos UE1598 y UE1126, el primero de género femenino y el segundo de género masculino, presentan diferencias claras en el perfil de dieta. El individuo femenino se relaciona con una economía agrícola-pastoril, dieta de tipo mixto y un buen aporte proteico, mientras que el perfil del individuo masculino corresponde a una economía de tipo agrícola con una dieta de tipo mixto y un aporte proteico medio.

En este estudio con los datos obtenidos no se pueden hacer consideraciones sobre una diferencia en la dieta relacionada con individuos de diferentes clases sociales basándonos en el tipo de tumba o en los ajuares (en todos los individuos estudiados no están presentes). En la documentación consultada las referencias a las tumbas son genéricas con lo que no podemos relacionar las unidades estratigráficas de los individuos con las tumbas en la gran mayoría de los casos. Las pocas tumbas identificadas son todas del mismo tipo (fosas) y no permiten diferenciar entre clases sociales.

Como hemos mencionado anteriormente también en este caso las variaciones individuales pueden estar relacionadas a factores fisiológicos y sociales. No hay que descartar los factores diagenéticos que pueden intervenir diferentemente en cada individuo dependiendo de los elementos. Las diferentes hipótesis deberían ser confirmadas en futuras investigaciones.

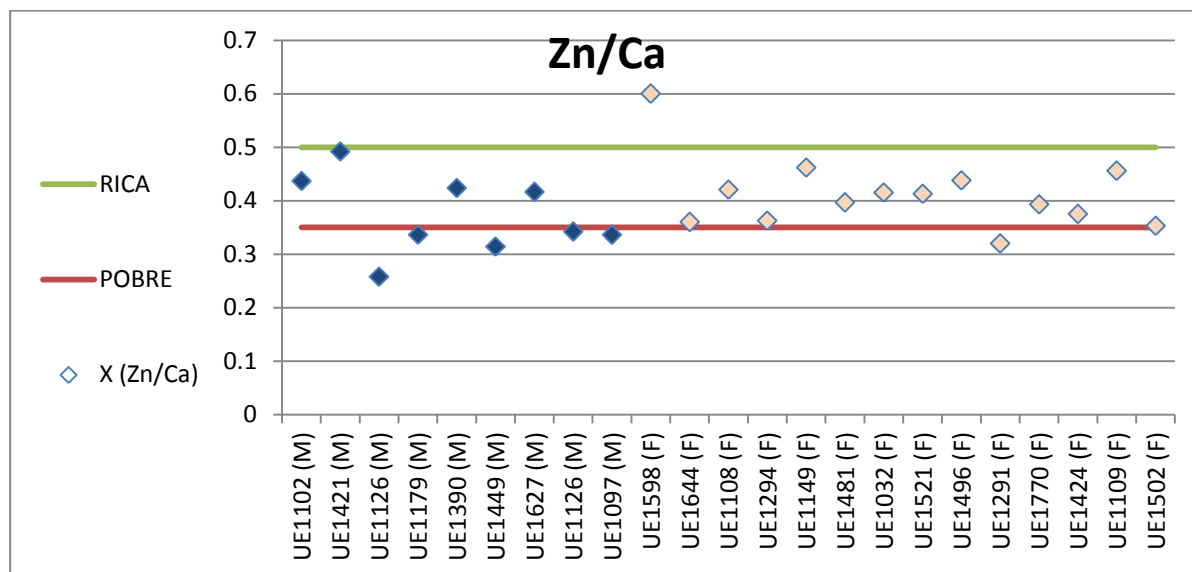


Fig.IV.31. C/Virgen de la Misericordia. Relación de los valores Zn/Ca. Número de UE de los individuos y sexo femenino (F) o masculino (M). Dieta con un elevado aporte proteico (RICA) y dieta con un aporte proteico pobre (POBRE).

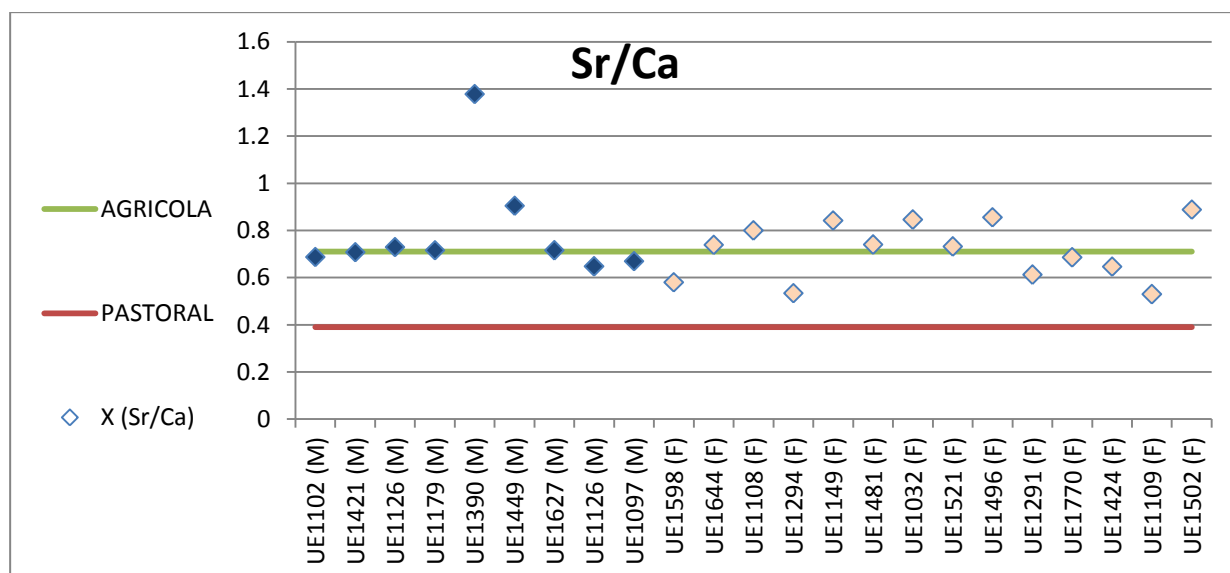


Fig.IV.32. C/Virgen de la Misericordia. Relación de los valores Sr/Ca. Número de UE de los individuos y sexo femenino (F) o masculino (M). Relación Sr/Ca; tipo de economía agrícola (consumo de vegetales) (AGRICOLA) y tipo de economía pastoril (consumo de leche y carne) (PASTORAL).



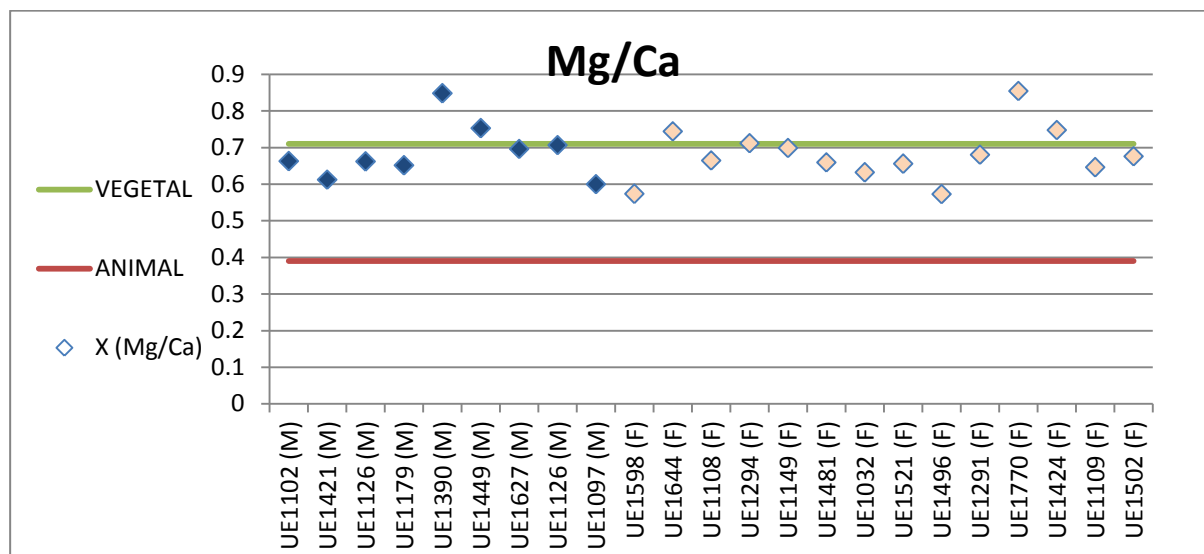


Fig.IV.33. C/Virgen de la Misericordia. Relación de los valores Mg/Ca. Número de UE de los individuos y sexo femenino (F) o masculino (M). Relación Mg/Ca; tipo de dieta basada en productos vegetales (VEGETAL), tipo de dieta basada en productos animales (ANIMAL).

## IV.6 Conclusiones

Los análisis en ICP-OES y ICP-MS se han revelado adecuadas para la determinación de la composición elemental de las muestras. Las conclusiones obtenidas a partir del análisis estadístico multivariate han facilitado la interpretación del complejo conjunto de datos y por lo tanto, ha permitido la identificación de diferencias objetivas a través de las concentraciones elementales de las clases de muestras. El modelo PCA por su forma más completa de representación y mayor capacidad de diferenciación se ha preferido a los dendrogramas obtenidos del CA. En el modelo de las cargas factoriales del PCA, está representada la contribución de cada variable (elementos) para el cálculo de los componentes principales, estando la intensidad absoluta de las cargas factoriales de cada variable directamente relacionada con la magnitud de la contribución al modelo y al signo con su dirección.

El PCA ha mostrado que el perfil elemental de las muestras de hueso y de suelo es claramente diferente. Las muestras de huesos quemados e inhumados, obtenidas de la capa exterior tienen una composición elemental más similar al suelo que a las muestras de hueso. En la necrópolis de la c/Virgen de la Misericordia el PCA muestra que las capas de hueso superficial de fémures y costillas no están posicionadas a la misma distancia siendo los elementos más abundantes en los suelos (Mg, REEs, Y y Bi) los que tienen mayor influencia en esta separación. La capa superficial de la costilla sufre unos mayores enriquecimientos de estos elementos debido al impacto de los procesos diagenéticos. Consecuentemente, para estudios bioquímicos-arqueológicos no es recomendable el análisis elemental de la capa exterior de los huesos, ya que podría estar más afectada por factores diagenéticos y, por lo tanto, se podrían obtener conclusiones engañosas.

En los restos de Corral de Saus, el PCA muestra que los huesos carbonizados, huesos incinerados y los huesos no quemados de animales han sufrido un impacto similar de procesos diagenéticos, confirmando conclusiones de trabajos anteriores, (Herrmann y Grupe, 1988; Subirà y Malgosa, 1993).

El análisis estadístico del PCA ha mostrado que la separación entre los grupos no está condicionada por la posición de las tumbas en las diferentes zonas de las excavaciones; el perfil geoquímico en las excavaciones es homogéneo y la separación se debe al tipo de muestra analizada (capas superficiales del hueso vs sedimento). En la necrópolis de c/en Gil los resultados estadísticos del PCA manifiestan que los procesos diagénéticos afectan diferentemente huesos arqueológicos del fémur y huesos de costilla. En los resultados del PCA de c/en Gil se observa un mayor enriquecimiento de REEs e Y además de Zn y Cu, en las costillas debido al impacto de los procesos diagenéticos que las afecta mayoritariamente debido a su mayor componente en tejido esponjoso, al contrario del fémur que mantiene una mayor densidad mineralógica. Los resultados obtenidos empleando el análisis estadístico del PLS-DA de las muestras de c/ Virgen de la Misericordia confirman los resultados obtenidos con el PCA en la c/en Gil. Los huesos de fémur se diferencian de los huesos de costilla y además se ha demostrado que es posible la asignación de las clases de muestras de huesos de diferente tipología dependiendo de su composición elemental. Esto significa que, cuando se quiere identificar el grado de impacto de los procesos diagenéticos a nivel poblacional e intra-esquelético, los análisis estadísticos pueden ayudar a evaluar el grado de impacto de acuerdo con el perfil elemental.

Estos resultados preliminares sugieren que los huesos de fémur, huesos largos y huesos parietales han sufrido un menor impacto de los procesos diagénéticos que los huesos de costilla y huesos de recién nacido. Los resultados obtenidos empleando el PLS-DA han demostrado que los huesos de fémur, huesos largos y parietales tienen concentraciones significativamente más bajas de REEs, en comparación con los huesos de costilla y huesos de recién nacido, esto probablemente ha sido causado por una mayor incorporación inducida durante el periodo *postmortem* relacionado con las características mineralógicas y la porosidad de estos últimos. Aunque las REEs marquen la interacción entre los sedimentos y algunas clases de hueso que se reflejan en el incremento de algunos elementos traza como el Zn, Cu, Y, Bi y Mo, no se observan correlaciones entre los elevados valores de REEs y el impacto diagenético en elementos como Ca, Sr, Ba, Mn, Sc, Bi, Cd, Cr, Co, Pb, Li, Ni, Tl y V que mantienen valores similares en todas las clases de huesos. En el caso del Ca este comportamiento puede ser causado por un elevado contenido biológico de estos elementos presente en los

huesos. Al contrario Sr, Mg, Ba, Mn, Sc, Bi, Cd, Cr, Co, Pb, Li, Ni, Tl y V parecen todos afectados por los procesos diagénético, probablemente a causa de los procesos tafonómicos que parecen alterar en la misma manera todas las clases de huesos.

Además los resultados obtenidos en este estudio empleando el análisis estadístico del PLS-DA en huesos quemados confirman que los cambios de las condiciones térmicas están asociados a las transformaciones químicas en la parte mineral de los huesos. Consecuentemente, los huesos carbonizados pueden ser diferenciados de huesos incinerados y se ha demostrado que es posible la asignación de las clases de muestras de huesos con un impacto térmico no identificado en dependencia de su composición elemental. Esto significa que, cuando las condiciones de impacto térmico son inciertas, los análisis estadísticos pueden ayudar a evaluar la condición de quemado del hueso de acuerdo con el perfil elemental. Estos resultados preliminares sugieren que los huesos no quemados de animales son similares a los huesos carbonizados. Los huesos incinerados tienen concentraciones significativamente más bajas de elementos químicos, tales como Sr, Mg, Cu, Ba y V, en comparación con los huesos carbonizados, esto puede haber sido causado por una pérdida de elementos inducida durante su exposición a determinadas condiciones térmicas. Sin embargo, basándonos solo en el resultado actual, no podemos descartar la posibilidad de que los huesos carbonizados y no quemados hayan sufrido un enriquecimiento exógeno de elementos desde el medio ambiente, debido a algún proceso natural que no ha podido evaluarse en este trabajo.

Para conocer en profundidad los mecanismos de transición de elementos químicos, tanto pérdidas como ganancias, que se producen durante el proceso de cremación, requieren más estudios experimentales, para poder decidir cuáles de las dos clases de muestras (hueso carbonizado o hueso calcinado) son más adecuadas y para qué elemento químico. Algunos trabajos anteriores (Subirà y Malgosa, 1993) han demostrado que las concentraciones de elementos eran mayores en huesos no incinerados que en huesos incinerados. Sin embargo, estos resultados no han sido estadísticamente significativos, por esto se sugiere la división, siempre que sea posible, de los huesos quemados en huesos carbonizados e incinerados para verificar si los resultados están influenciados por las condiciones térmicas.

Consecuentemente, para estudios bioquímicos-arqueológicos (elementos mayoritarios, elementos traza y análisis REEs), se sugiere el análisis y clasificación estadística de huesos expuestos a diferentes grados de impacto diagénicos, así como de huesos pertenecientes a diferentes sectores esqueléticos y en el caso de huesos quemados la clasificación en carbonizados e incinerados, así como de los huesos expuestos a condiciones térmicas desconocidas, todo esto junto con estudios experimentales sobre los huesos modernos. Los factores diagénicos causados por el medio ambiente pueden ser controlados mediante el análisis de suelos cercanos y lejanos al hueso, así como la primera capa sobre la superficie del hueso, empleando análisis en ICP-OES, ICP-MS y herramientas estadísticas a fin de decidir si una muestra es adecuada o no para estudios biológicos o de paleodieta. Además, una observación de los resultados de muestras pertenecientes a una determinada unidad estratigráfica puede ayudar a distinguir concentraciones de los elementos condicionados por procesos tafonómicos que se desarrollan independientemente del contexto general debido a las características individuales del ambiente de enterramiento relacionado con las costumbres funerarias y el contexto social de la persona sepultada.

La reconstrucción de la dieta empleando los elementos químicos se ha utilizado exclusivamente para poner en evidencia que un control exhaustivo de los factores diagenéticos es determinante al fin de decidir si emplear o no una muestra para estudios biológicos o de paleodieta y se ha resaltado como empleando un elemento diagenético para una tipo de muestra pueda llevar a interpretaciones contradictorias. Por esto cabe subrayar que no ha habido ninguna pretensión de reconstruir la dieta de los grupos estudiados ya que esto implicaría un tipo de estudio sobre el tema específicamente enfocado, no contemplado en nuestro trabajo. Aunque no creemos que las relaciones  $El/Ca$  por si solas permitan reconstruir los patrones económicos o alimenticios de una población, como se ha comentado anteriormente, es necesario una toma de muestras que tenga en cuenta los diferente grupos esqueléticos y en caso de cremaciones el grado de impacto térmico, junto con el control del ambiente tafonómico a través de los sedimentos, porque, como se ha observado la toma de un tipo de muestra u otro podría llevar a reconstrucciones de dieta totalmente diferentes debido al comportamiento heterogéneo de los elementos analizados. Empleando los coeficientes  $El/Ca$  por individuo, se han podido observar diferencias en el perfil dietético entre las

muestras del mismo individuo y entre individuos que en algún caso ha confirmado los datos medios poblacionales y en otros ha puesto en evidencia resultados contradictorios muchas veces consecuencia del efecto de los procesos diagenéticos que se muestran más marcados en algunos individuos que en otros de la misma población.

Desde el punto de vista arqueológico es importante obtener a través de los estudios de dieta datos sobre las diferencias o no entre género o clases sociales en la misma población, pero este tipo de reconstrucciones pueden llevar a errores interpretativos si no se estudia el impacto de la diagénesis y se hace una evaluación de la influencia de estos factores sobre las interpretaciones arqueológicas. En la literatura reciente (Busetto *et al.*, 2008; Corti *et al.*, 2013; Fornaciari *et al.* 2001; Velasco *et al.* 1996) se han publicado trabajos que reconstruyen la dietas a través de los elementos traza, empleando las relaciones El/Ca, que no han tenido en cuenta los factores comentados y que pueden haber acarreado importantes errores de interpretación en la reconstrucciones de los grupos humanos estudiados.

Desde hace años, diferentes autores han ido proponiendo diferentes metodologías para el control de los procesos diagenéticos y algunas de ellas han sido empleada rutinariamente también por los trabajos mencionados anteriormente. En los últimos años ha sido puesto en duda (Trueman *et al.*, 2008b) la eficacia del factor calcio-fosforo (Ca/P) largamente empleado para el control de los procesos diagenéticos. Al mismo tiempo algunos autores han intentado controlar los proceso diagenéticos a través de la estimación de agua intersticial o humedad que facilita la transición de los elementos entre sedimentos-huesos y viceversa (Pike y Richard, 2002). Los complejos procesos que toman parte durante la transición de los elementos a través del agua intersticial o humedad han sido estudiados (Trueman *et al.*, 2008b) y las dificultades a la hora de estimar el transporte de los elementos por la humedad y el agua intersticial están claramente expresadas en algunos trabajos (Pike y Richard, 2002). Además pensamos que un análisis geoquímico del yacimiento tampoco puede ayudar a aclarar cuestiones como la transición de los elementos desde los sedimentos a los huesos o viceversa siendo el comportamiento de cada elemento independiente y diferente en cada caso para cada tipo de hueso y no siguiendo siempre patrones generales.

Los procesos diagenéticos intervienen en diferentes fases y niveles y las variables para controlarlos serían infinitas, por esto pensamos que los métodos que tienden a controlar directamente alguna de estas variables no se pueden considerar del todo efectivos, siendo numerosas las causas de las transformaciones del hueso *postmortem*.

La metodología empleada por nosotros no mira al control de las causas de la diagénesis, aspecto difícil de lograr. La metodología empleada consiste en medir el contenido elemental de los sedimentos, la parte superficial del hueso que corresponde a la primera capa directamente a contacto con el sedimento y la parte de hueso restante. Con los soportes estadísticos e instrumentales mencionados y empleados a lo largo de este trabajo, las relaciones en las concentraciones entre estos tres medios (sedimentos, parte superficial del hueso y hueso) nos pueden aproximar a reconstruir el nivel de impacto del ambiente de enterramiento con el hueso y ofrecer así una línea guía al servicio de las interpretaciones arqueológicas.

No obstante sería necesario continuar investigando en esta línea para confirmar la eficacia de la metodología propuesta y estamos dispuestos a escuchar críticas y sugerencias constructivas.

## **CAPÍTULO V**

### **CASOS DE ARQUEOLOGÍA FORENSE**





## V.1 Introducción

Aunque la metodología empleada y los elementos analizados estaban pensados inicialmente para el desarrollo de unas propuestas metodológicas para el control de los procesos diagenéticos que intervienen durante el periodo de enterramiento en los huesos, durante la fase experimental de este proyecto se han podido ensayar unas aplicaciones metodológicas a restos humanos correspondientes a casos de arqueología forense.

En este caso se ha empezado su estudio porque el tipo de metodología empleada para el análisis de huesos podía tener un desarrollo también sobre restos humanos de interés forense empleando los análisis de arsénico y mercurio y plomo junto con una estrategia de muestreo que contemplaba también el análisis de materiales en contacto con los cuerpos como madera y vestimentas. En un primer caso por medio de los análisis químicos de metales tóxicos (As y Hg) se intenta aclarar si la muerte de tres representativos humanistas del Renacimiento florentino cercanos a los Medici, fuera originada por un envenenamiento como sugieren algunas teorías conspiratorias y averiguar si las concentraciones de los elementos son de naturaleza biológica o son fruto de los procesos *postmortem*. En un segundo caso se intenta averiguar si por medio del análisis de metales (As, Hg, Pb) es posible determinar que los restos óseos de un individuo corresponderían a un ceramista de época medieval por la elevada concentración de estos elementos, debido a un continuo contacto con agentes tóxicos (tintes) a base de metales pesados.

Numerosos estudios de arqueología forense se han concentrado en la determinación de metales pesados en restos humanos con el objetivo de establecer los niveles del contenido biológico y poder determinar si la causa de la muerte de algunos individuos está relacionada con un envenenamiento ya sea esto deliberado o fortuito. Principalmente, arsénico (As), mercurio (Hg) y plomo (Pb) han sido los elementos que han despertado más atención por parte de los estudiosos a la hora de investigar casos de envenenamiento en las poblaciones antiguas o en algunos personajes célebres de la antigüedad.

La determinación de los niveles de plomo ha sido objeto de estudio por sus principios tóxicos. En el mundo antiguo se conocían las consecuencias de este tipo de intoxicaciones. En el siglo II AC Nicandro, poeta griego, describió los

síntomas de intoxicación inducida por la excesiva exposición a este metal (Nicandro, *Alexipharmaca*, I, 600). Plinio en su obra ya hablaba de las leyes que limitaban la explotación de las minas de extracción de plomo (Plinio, *Naturalis Historiae*, XXXIV, 48). Marco Porcio Catone (Catone, *De re rustica*, CV), Columella (Columella, *Rei Rusticae*, XII, 20) y Plinio (Plinio, *Naturalis Historiae*, XIV, 21) daban a conocer como en el mundo romano se utilizó ampliamente el plomo en la cocina especialmente para cubrir los contenedores de bronce y cobre para no alterar el sabor de la comida y también como edulcorante en la preparación del vino y del mosto. Plinio (Plinio, *Naturalis Historiae*, XXXIV, 50) avisaba de la toxicidad de las exhalaciones del plomo calentado, afirmando que el agua presente cerca de las minas aportaba serios daños a la salud. Finalmente Vitrubio (Vitrubio, *De Architectura*, VIII, 3) criticaba el empleo de las tuberías de plomo, argumentando que las tuberías de cerámica eran más económicas y menos dañinas por la salud. El envenenamiento por plomo fue propuesto por Gilfillan como la principal causa de la caída del imperio romano ya que conllevaba una disminución de la natalidad y de la longevidad (Gilfillan 1965) pero esta teoría no ha sido nunca confirmada científicamente. Partiendo de la abundancia de información en las fuentes literarias antiguas, la determinación de los niveles de plomo en restos humanos de las poblaciones romanas (Waldron 1983) y otras poblaciones antiguas (Aufderheide *et al.* 1988; Aufderheide 1989 ; Ericson *et al.* 1979) ha resultado una línea de investigación muy atractiva para muchos científicos.

La toxicidad del arsénico es conocida desde hace siglos, pero es en el Medievo cuando ganó notoriedad por su efecto letal, y fue utilizado durante un periodo en los ambientes nobles para homicidios o suicidios, tanto que fue llamado el “rey de los venenos” y “el veneno de los reyes” (Hughes *et al.*, 2011). Más recientemente el interés de determinar el impacto del As y otros metales tóxicos en el organismo ha llevado al estudio de muestras de tejido perteneciente a trabajadores metalúrgicos en Suecia (Lindh *et al.*, 1980; Gerhardsson *et al.*, 1993). Un estudio (Oakberg *et al.*, 2000) en la necrópolis de Shiqmim (Israel) ha llevado a cabo análisis de arsénico en restos óseos arqueológicos para la identificación de individuos, grupos y comunidades involucrados en la fundición de cobre, ya que el arsénico presente está en la minas de cobre, como impureza. Durante los procesos de fundición los vapores de arsénico liberados pueden ser inhalados.

Niveles de As, Pb y otros metales han sido determinados en personajes históricos famosos como en el caso de Cangrande della Scala príncipe de Verona (Apostoli *et al.* 2009) muerto repentinamente (18 de Julio 1329) para determinar si la muerte fue consecuencia de un envenenamiento por As.

También los análisis de mercurio han sido empleados para determinar casos de envenenamiento de personajes famosos. El mercurio ha sido empleado ampliamente como medicina o cosmético en época medieval y en el Renacimiento y esto ha llevado a muchos investigadores a ser prudentes a la hora de determinar las concentraciones letales de mercurio en tejidos humanos. En el caso del estudio de la momia de Fernando II de Aragón, rey de Nápoles, fueron encontrados elevados niveles de Hg en su cabello, que los autores han atribuido a una terapia antipediculosis, cuando el mercurio era empleado como medicamento tópico (Fornaciari *et al.*, 2011). Las conclusiones del estudio de los restos mortuorios de Fernando II, llevan a Fornaciari y sus colegas a proponer que la causa del fatal desenlace fue en realidad la malaria. A pesar de las grandes cantidades de mercurio observadas en los análisis, no se menciona, ni tan siquiera como posibilidad, una posible intoxicación causada por los tratamientos con medicamentos a base de mercurio. Diferentes teorías conspiratorias han sido sostenidas en el caso de la muerte del astrónomo renacentista Tiko Brahe muerto en el 1601, entre ellas la muerte por envenenamiento de mercurio. Los análisis de restos capilares y óseos llevados a cabo por algunos investigadores (Rasmussen *et al.*, 2012b) han concluido que Tiko Brahe no fue expuesto a niveles letales de mercurio.

Muchos de los trabajos que han intentado determinar concentraciones de metales tóxicos en huesos arqueológicos han sido puestos en duda en las últimas décadas y ha habido un consistente esfuerzo por parte de los investigadores para comprender los mecanismos de transición de los elementos químicos (entre los restos óseos y los sedimentos que los rodean) para evitar confusiones entre contenidos biogénico y diagenético. A raíz de esto, algunos trabajos se han dedicado al análisis de estos metales tóxicos (As, Hg, Pb), para estudiar la exposición en el pasado de las poblaciones o individuos y determinar el grado de contaminación *postmortem* como consecuencia de los procesos diagenéticos en los restos óseos analizados (Arnay-De-La-Rosa *et al.*, 1997; Budd *et al.*, 1998;

González-Reimers *et al.*, 2003; Martínez-García *et al.*, 2004; Rasmussen *et al.*, 2008; 2009; Rebôcho *et al.*, 2006 ).

En nuestro estudio han sido muestreados dos grupos de muestras. El primer grupo está compuesto de restos humanos (tejidos momificados y huesos) de reconocidos humanistas Florentinos del Renacimiento Italiano, como son, Giovanni Pico della Mirandola, Girolamo Benivieni y Angelo Poliziano junto con sus vestimentas y maderas del ataúd para el control de los procesos *postmortem*.

El estado de descomposición detenida del cuerpo *postmortem* (Aufderheide, 2003) ha permitido la conservación de los tejidos blandos de algunos de los individuos estudiados. Los estudios de elementos químicos en tejidos momificados se han concentrado generalmente en el entendimiento de los mecanismos de momificación y en descubrir la causas de muerte en diferentes áreas geográficas y en diferentes épocas (Apostoli *et al.*, 2009; Buckley y Evershed, 2001; Edwards *et al.*, 2002; Koller *et al.*, 2003; Manning *et al.*, 2009). En nuestro caso se ha empleado el análisis de arsénico y mercurio en tejidos momificados para poder determinar si la muerte de estos individuos está relacionada con una intoxicación por estos elementos químicos.

También han sido determinados los niveles de arsénico y mercurio en restos de madera que forman parte de los ataúdes donde han sido puestos los cuerpos. La madera es una combinación de elementos químicos que forman elementos ultraestructurales que desarrollan las paredes de las células y que finalmente componen el tejido de la madera (Fengel y Wegener, 1989:1). La mayoría de los estudios de restos de madera arqueológica han enfocado sus investigaciones en la comprensión de los mecanismos de descomposición de la madera bajo diferentes condiciones ambientales (Bardet *et al.*, 2004; Blanchette, 2000; Cavallaro *et al.*, 2011). Nosotros hemos empleado el análisis de la madera para averiguar si los niveles de los elementos químicos (As y Hg) presentes en los restos humanos se ha incorporado *postmortem* o no.

También se han analizado las vestimentas de algunos de los individuos analizados. Las fibras para la elaboración de tejidos textiles tienen que pasar por diferentes etapas de preparación más o menos complejas dependiendo de su origen. Las propiedades de las fibras dependen de su composición química

(Timar-Balazsy y Eastop, 2011:1). Los análisis químicos en textiles antiguos han sido en general realizados para comprender los procesos de manufacturación y los compuestos químicos empleados, entender el desarrollo alcanzado en diferentes áreas geográficas y en diferentes periodos históricos (Cortopassi, 2008; Frei *et al.*, 2009; Gleba 2012; Kouznetsov *et al.*, 1996; Liu *et al.*, 2011; Margariti *et al.*, 2011; Müller *et al.* 2006). Al igual que con la madera se ha empleado el análisis de textiles para averiguar si los niveles de arsénico y mercurio en los restos humanos se han incorporado *postmortem*.

El segundo grupo de muestras procede de una excavación de época medieval de Montelupo Fiorentino (Florencia, Italia), famosa por su producción cerámica. En este caso ha sido muestreado un esqueleto de quien se sospecha podría haber sido un ceramista, junto con muestras de otros individuos, y sedimentos para el control de los procesos diagénéticos.

Todas las muestras han sido sometidas a análisis de Hg por medio del analizador de mercurio DMA-80 y de As por medio de la Espectrometría de Fluorescencia Atómica acoplada a Generación de Hidruro. Las muestras de Montelupo Fiorentino han sido sometidas también al análisis del Pb por medio de ICP-MS.

## **V.2 Muestras y análisis químico**

### ***V.2.1 Las muestras***

Dos grupos distintos de materiales han sido muestreados. El primer grupo está compuesto por 22 muestras (Tab.V.1) tomadas en la Iglesia de S. Marco situada en Florencia (Italia) y cuatro muestras de control y el segundo grupo está compuesto por 7 muestras (Tab.V.2) provenientes de una excavación arqueológica de Montelupo Fiorentino una población que se encuentra a pocos kilómetros de Florencia (Fig.V.1).

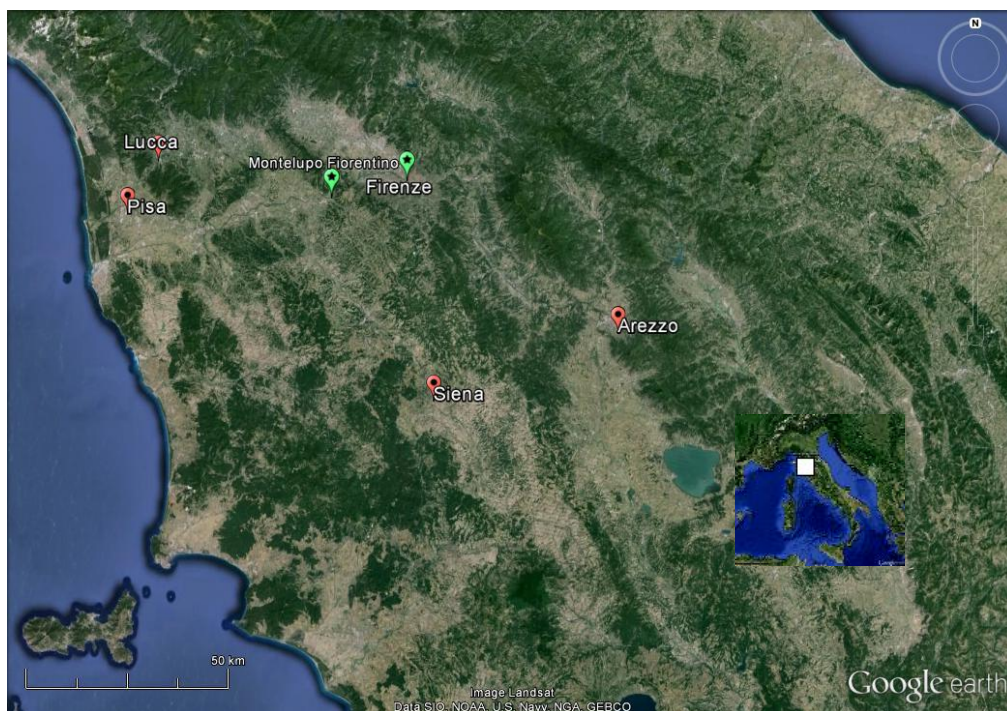


Fig. V.1. Localización de Montelupo Fiorentino y Florencia (Firenze) (puntos verdes).

Como anteriormente se ha mencionado, las muestras del primer grupo pertenecen a los restos de tres famosos personajes del Renacimiento Italiano, Giovanni Pico Della Mirandola (Fig.V.2), Girolamo Benivieni (Fig.V.3) y Angelo Poliziano (Fig.V.4) junto con partes de las vestimentas de Benivieni y de la madera del ataúd donde se encuentran enterrados juntos Pico y Benivieni.



Fig.V.2. Giovanni Pico Della Mirandola (1463-1494). Retrato por un artista desconocido. Galleria degli Uffizi, Florencia, Italia.



Fig.V.3. Girolamo Benivieni (1453-1542). Retrato atribuido a Ridolfo del Ghirlandaio. National Gallery, Londres, Inglaterra.



Fig.V.4. Angelo Poliziano (1454-1494). Fresco de Domenico Ghirlandaio. Capilla Tornabuoni. Iglesia de Santa Maria Novella. Florencia, Italia.



En la tabla VI.1 se encuentran el número de muestra y la descripción de la misma con las correspondientes concentraciones expresadas en  $\mu\text{g/g}$  de As y Hg y las desviaciones estándar. De las muestras pertenecientes a Pico Della Mirandola, dos la “5” y la “22” fueron tomadas de sus costillas y una la “16” de los restos cutáneos de su pie izquierdo.

De las muestras pertenecientes a Benivieni la “8” es de la falange, las “11” es de tejidos blandos, la “12” es una costilla, la “14” es piel de la parte anterior de la pierna derecha a la altura del fémur, la “17” es parte de las vestimentas en la zona del pubis, la “18” es piel de la mano derecha a la altura del carpo, la “19” es del vendaje situado en la zona temporal izquierda, la “20” es piel de la zona temporal (Fig.V.5), la “23” de los tejidos blandos de la zona del talón derecho, la “24” del tejido de la parte posterior del muslo de la pierna derecha.

A los restos de Poliziano pertenecen tres muestras, una de costilla “3”, una de una vértebra “4” y una del radio derecho “21”. Seis muestras de madera han sido tomadas del ataúd de Pico Della Mirandola y Benivieni, la muestra “1” pertenece a un trozo de madera del ataúd viejo en la base de los pies entre los dos individuos y la “15” del ataúd viejo en la base de los pies de Benivieni, la “2” de la parte en la base de la cabeza del mismo ataúd, la “7” de la pared de la parte alta de la cabecera del ataúd viejo, la “9” madera de la cubierta de la parte interna del lado izquierdo de la cabeza del nuevo ataúd, la “10” de la cubierta de la parte externa del lado izquierdo de la cabeza de nuevo ataúd. Las muestras control (de 32 a 35) son muestras que no han sido expuestas a fuentes de contaminación de arsénico y mercurio y por esto contienen niveles naturales de estos elementos. La muestra “32” es un hueso de oveja procedente de una excavación medieval de Cullera y las muestras “33”, “34”, “35” son maderas procedentes de madera moderna similares a los objetos de estudio.

El segundo grupo está compuesto por siete muestras provenientes de una excavación arqueológica de Montelupo Fiorentino. En la tabla V.2 se encuentran el número de muestra y la descripción de la misma con las correspondientes concentraciones expresadas en  $\mu\text{g/g}$  de As y Hg, Pb y su respectivas desviación estándar. Las muestras “25” y “26” son restos óseos del fémur y costilla respectivamente pertenecen al mismo individuo adulto que viene identificado por los antropólogos como un posible ceramista, la muestra “27” es de sedimento

directamente en contacto con la costilla “26”. Las muestras “28”, “29”, “30” son restos de huesos largos perteneciente a tres diferentes individuos de edad infantil, y la “31” es una muestra de tierra recogida en el área de la excavación.

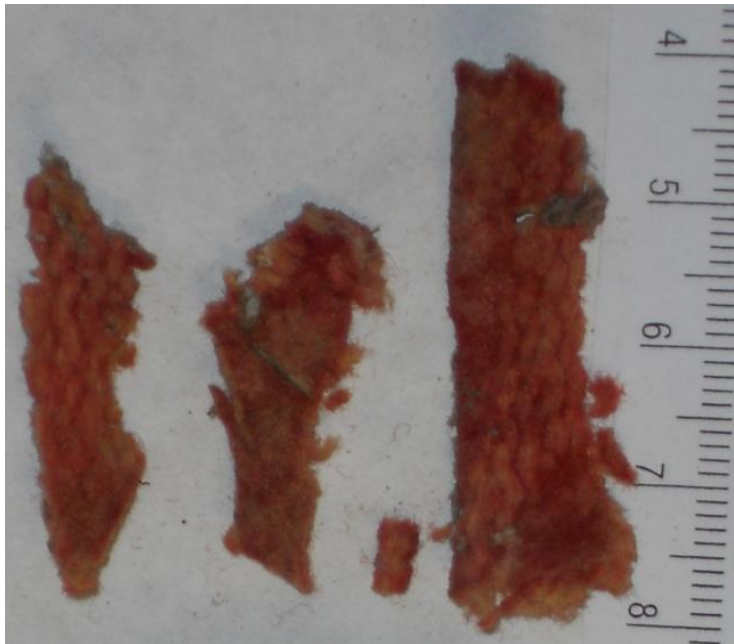


Fig.V.5. Muestra 20. Tejido momificado muestreado en la zona del temporal izquierdo de Benivieni.

### ***V.2.2 Análisis químicos***

Todas las muestras han sido sometidas a análisis de Hg por medio del analizador de mercurio DMA-80 (I.2.3) y de As por medio de la Espectrometría de Fluorescencia Atómica acoplada a Generación de Hidruro (I.2.4). Las muestras de Montelupo Fiorentino han sido sometidas también al análisis del Pb por medio de la Espectrometría de Masas con plasma acoplado inductivamente (I.2.2). La preparación de los restos para los análisis sigue el protocolo descrito anteriormente (I.4).

### V.3 Resultados y Discusión

#### V.3.1 As y Hg en Giovanni Pico Della Mirandola, Girolamo Benivieni y Angelo Poliziano

Una vez preparadas las muestras, se han llevado a cabo los análisis de las muestras en el analizador de mercurio DMA-80 para el análisis de Hg y en el HG-AFS para el de As. Para poder comparar los patrones y las muestras, las unidades de medida son expresadas en  $\mu\text{g/g}$ . En la tabla 1 se pueden observar los resultados de las veintiuna muestras analizadas divididas en cinco subgrupos: tres muestras de Giovanni Pico della Mirandola (PICO.), diez de Girolamo Benivieni (BENIVIENI), tres de Angelo Poliziano (POLIZIANO), seis muestras de madera perteneciente a los ataúdes nuevo y viejo (ATAUD) ( que acogían los restos de Giovanni Pico Della Mirandola y de Girolamo Benivieni enterrados juntos, por voluntad de éste último, que muriendo medio siglo más tarde quiso ser enterrado con su amado) y cuatro muestras, una de hueso y dos de madera, analizadas como muestras control (CONTROL).

Los resultados de las muestras obtenidos de Pico della Mirandola (PICO) no muestran niveles de As y Hg que se puedan considerar importantes, al contrario, anteriormente algunos investigadores han afirmado que Pico della Mirandola e Poliziano habían sido envenenados con arsénico (comunicación con el título “Pico della Mirandola e Poliziano furono avvelenati con el arsenico” del 5 de Febbraio 2008 en el periódico La Nazione de Florencia). En el grupo BENIVIENI se encuentran valores poco significativos de As y Hg en la mayoría de las muestras excepto en dos “19” y “20”. Los resultados de las muestras “19” y la “20” revelan niveles más elevados de estos elementos, la “19” es parte de un vendaje situado alrededor de la cabeza de Benivieni a la altura del hueso temporal y la “20” es parte de la piel momificada de la zona temporal directamente en contacto con la parte del vendaje analizado. Los valores de As y Hg son muy similares en cada muestra, el vendaje “19” presenta niveles de As de 3,97  $\mu\text{g/g}$  y 4,25  $\mu\text{g/g}$  de Hg mientras que la piel “20” tiene 2,45  $\mu\text{g/g}$  de As y 1,97  $\mu\text{g/g}$  de Hg. Las proporciones similares de los dos elementos podrían indicar que el vendaje ha sido impregnado de alguna sustancia que contenía también una cantidad de As y Hg utilizados para el tratamiento del cuerpo *postmortem*

(Rasmussen *et al.*, 2012a). En el grupo de las maderas del ataúd (COFFIN) los resultados podrían confirmar la hipótesis del tratamiento *postmortem* en el cuerpo de Bienivieni.

Las concentraciones de As y Hg son más elevadas en las muestras “2” (ataúd viejo bases de la cabeza) “7” (pared de la parte alta de la cabecera del ataúd viejo) y “15” (ataúd viejo a la base de los pies de Benivieni) que en las muestras control “33”, “34” y “35” con maderas del mismo tipo. La muestra “15” tiene los valores más elevados de As (3,84 µg/g) y Hg (0,98 µg/g), estos niveles podrían confirmar que haya habido algún tipo de tratamiento *postmortem* en el cuerpo de Benivieni porque los niveles de estos elementos se mantienen similares en diferente áreas del cuerpo y materiales. Las muestras “9” y “10” que pertenecen al ataúd nuevo presentan las más bajas concentraciones de estos metales y esto sería otro dato que apoyaría la hipótesis de que el ataúd viejo contenía un nivel mas elevado de estos elementos.

En el caso de las tres muestras perteneciente a Poliziano (POLIZIANO) los análisis han confirmado elevados valores de As en la muestra “4” (11,25 µg/g) y “21” (6,51 µg/g) y valores de Hg no significativos. Los restos de Poliziano como se ha comentado antes han sido estudiados por algunos investigadores que afirmaron que este literato había sido envenenado con arsénico como también Pico della Mirandola (comunicación con el título “Pico della Mirandola e Poliziano furono avvelenati con l’arsenico” del 5 de Febbraio 2008 en el periódico La Nazione de Florencia). Los resultados obtenidos muestran una intoxicación crónica por una exposición prolongada de arsénico (Oakberg *et al.*, 2000) pero no confirmaría la muerte de Poliziano por esta causa, ya que se deberían de analizar los órganos internos (hígado, estomago y riñones) para confirmar que haya habido una intoxicación aguda de arsénico (Yoo *et al.*, 2002) que podría causar la muerte.

MUESTRA	DESCRIPCION	As	±	s	Hg	±	s
<b>PICO</b>							
5	COSTILLA	1.5	±	0.95	0.53	±	0.03
16	PIEL DEL PIÉ ESQUIERDO	-	±	-	0.52	±	0.05
22	COSTILLA	-	±	-	0.02	±	0.01
<b>BENIVIENI</b>							
8	FALANGE	0.34	±	0.06	0.09	±	0.03
11	TEJIDOS BLANDOS	0.23	±	0.49	1.04	±	0.27
12	COSTILLA	-	±	-	0.12	±	0.14
14	PIEL DE LA PIERNA ANTERIOR DERECHA	0.59	±	0.12	0.12	±	0.04
17	VESTIMENTA DE LA ZONA PUBICA	0.76	±	0.24	0.94	±	0.48
18	PIEL DE LA MANO DERECHA A LA ALTURA DEL CARPO	-	±	-	0.39	±	0.1
19	VENDAJE ZONA TEMPORAL ESQUIERDA	3.97	±	0.48	4.25	±	0.78
20	PIEL DE LA ZONA TEMPORAL ESQUIERDA	2.5	±	1.6	1.93	±	1.03
23	TEJIDO BLANDO DEL TALON DERECHO	0.99	±	0.36	0.76	±	0.45
24	MUSCLO POSTERIOR DE LA PIERNA DERECHA	0.75	±	0.06	0.65	±	0.44
<b>POLIZIANO</b>							
3	COSTILLA	0.86	±	0.18	0.02	±	0.002
4	VERTEBRA	11	±	0.23	1.22	±	0.39
21	RADIO	6.5	±	3.6	0.18	±	0.07
<b>ATAUD</b>							
1	MADERA DEL ATAUD VIEJO A LA BASE DE LOS PIES	0.06	±	0.05	0.04	±	0.004
2	MADERA DEL ATAUD VIEJO A LA BASE DE LA CABEZA	2.6	±	1.3	0.06	±	0.06
7	PARED DE LA PARTE ALTA DE LA CABECERA DEL ATAÚD VIEJO + PERGAMINO	1.6	±	0.25	0.06	±	0.06
9	MADERA DE LA CUBIERTA DE LA PARTE INTERNA DEL LADO IZQUIERDO DE LA CABEZA DEL ATAÚD NUEVO	LOQ	±	-	0.03	±	0.01
10	MADERA DE LA CUBIERTA DE LA PARTE EXTERNA DEL LADO IZQUIERDO DE LA CABEZA DEL ATAÚD NUEVO	0.02	±	0.04	0.04	±	0.03
15	ATAÚD VIEJO A LA BASE DE LOS PIES DE BENIVIENI	3.8	±	2.7	0.98	±	0.15
<b>CONTROL</b>							
32	HUESO DE OVEJA	3	±	0.102	0.12	±	0.01
33	MADERA	LOQ	±	-	0.005	±	0.001
34	MADERA	LOQ	±	-	0.003	±	0.001
35	MADERA	0.21	±	0.06	0.006	±	0.002

Tab.V.1. Concentraciones de As y Hg expresadas en µg/g. Muestras (MUESTRA), desviaciones estándares (s).

### V.3.2 As, Hg y Pb en las muestras de Montelupo Fiorentino

Para el segundo grupo compuesto por las siete muestras de Montelupo Fiorentino, en la tabla 2 se observa que las concentraciones de As y Hg en las muestras “25” y “26” del individuo adulto no son significativas comparadas con los valores de los individuos infantiles “28”, “29”, “30”. Los valores de los sedimentos de las muestras “27” y “31” son muy similares o superiores a los valores de los huesos (25, 26, 28, 29, 30) y estos últimos están probablemente afectados por los procesos diagénicos que se desencadenan en el periodo de enterramiento. Los valores de Pb en las muestras “25” (94 µg/g) y “26” (292 µg/g) son elevados y claramente superiores a las muestras de los individuos infantiles “28” (5,6 µg/g) y “30” (11 µg/g), pero el individuo infantil “29” tiene valores también elevados (169 µg/g) y los suelos (27 y 31) presentan valores elevados especialmente la muestra de suelo “27” (130 µg/g) recogida en contacto con la costilla del individuo 2089. A la luz de estos resultados, teniendo en cuenta las pocas muestras disponibles, múltiples hipótesis se quedan abiertas. Una posible reconstrucción se podría abordar observando los contenidos de plomo en los suelos. El suelo de la excavación “31” contiene un valor de plomo evidentemente menor del suelo “27” en contacto con la costilla del individuo 2089. Los dos suelos mantienen valores similares en otros elementos medidos (anexo C1) y se diferencian solamente por el contenido en plomo. Es posible que el contenido elevado de plomo en el suelo “27” esté relacionado con los elevados valores de la costilla que han afectado el sedimento. Teniendo en cuenta que el valor de plomo en el fémur del mismo individuo presenta también valores elevados es posible que haya habido una exposición a este metal *antemortem*. Concentraciones elevadas de plomo se presentan también en el hueso largo “29” del individuo infantil 2073 al contrario de los otros dos individuos infantiles (2061 y 2017) que presentan niveles bajos. Si consideramos que los niveles elevados de Pb encontrados en el individuo adulto 2089 y en el infantil 2073 han sido incorporados *antemortem* una reconstrucción romántica podría ser que los dos se movían en el mismo entorno social o profesional. ¿Eran el padre y el hijo los que trabajaban juntos en el taller de cerámica ?

SAMPLE	SU	BONE	As	±	s	Hg	±	s	Pb	±	s
25	2089	FEMUR	1.28	±	0.12	0.31	±	0.12	94	±	9.4
26	2089	COSTILLA	2.76	±	0.04	0.6	±	0.13	292	±	8.3
27	2089	SUELO COSTILLA	2.46	±	0.03	0.91	±	0.32	130	±	2.08
28	2061	HUESO LARGO	2.5	±	0.21	1.03	±	0.43	5.6	±	0.06
29	2073	HUESO LARGO	2.31	±	0.18	0.51	±	0.2	169	±	5.14
30	2017	HUESO LARGO	1.43	±	0.25	0.27	±	0.02	11	±	0.85
31	2083	SUELO	4.55	±	0.04	0.54	±	0.17	48	±	1.3

Tab.V.2. Concentraciones de As, Hg y Pb expresadas en µg/g. Muestras (SAMPLE), desviaciones estándares (s).

#### V.4 Conclusiones

A la luz de los resultados obtenidos las hipótesis de muerte por envenenamiento de los personajes Florentinos del Renacimiento Italiano (Giovanni Pico della Mirandola, Girolamo Benivieni y Angelo Poliziano) no han sido confirmadas. De Pico Della Mirandola en las tres muestras de hueso analizadas no aparecen niveles tóxicos de As y Hg. En el caso de Benivieni las proporciones similares de los dos elementos podría indicar que alguna substancia que contenía As y Hg ha sido utilizada para el tratamiento del cuerpo *postmortem* pero con los resultados actuales se excluye una muerte por envenenamiento. Como se ha mencionado anteriormente, los restos de Poliziano y Pico fueron estudiados por algunos investigadores que afirmaron que ambos habían sido envenenados con arsénico. En el caso de Poliziano los datos obtenidos muestran una exposición crónica al arsénico que podría estar causada por factores ambientales o por curas médicas, pero no podemos confirmar la muerte del poeta por esta causa, ya que se deberían que analizar los órganos internos para averiguar que haya habido una intoxicación aguda de arsénico lo que causaría la muerte. En las muestras de Pico de la Mirandola no se han apreciado niveles significativos de As y Hg. Ulteriores análisis de As y Hg con un mayor número de muestras de restos óseos y de tejido humano de estos individuos permitiría confirmar o avanzar nuevas hipótesis acerca de la causa de muerte. En el caso de las muestras de Montelupo Fiorentino no hemos tenido acceso a suficientes muestras para determinar si el individuo 2089 es un ceramista. Las concentraciones de As y Hg no son elevadas en los huesos y parecen haber estado afectados por procesos diagénicos debido a sus

valores elevados en los sedimentos. Los valores de plomo del individuo adulto 2089 son cercanos a los del individuo infantil 2073 y no parecen afectados por la diagénesis. En una primera aproximación podrían haber vivido en el mismo entorno social y profesional.

El análisis de metales pesados en estudios arqueológicos forenses es un instrumento eficaz en determinadas situaciones para confirmar o no interpretaciones en la reconstrucción de los sucesos de individuos y poblaciones como son muertes provocadas o intoxicaciones por metales pesados. Consideramos que es necesaria una rigurosa metodología de muestreo que tenga en cuenta los procesos *postmortem* para poder abordar conclusiones más contundentes.





**CHAPTER VI**

**SUMMARY, FUTURE DEVELOPMENTS AND**

**GENERAL CONCLUSIONS**



## **VI.1 Summary**

This dissertation has developed new methodological skills applied to archaeometry using Rare Earth Elements (REEs), major and trace elements analysis. The study of these chemical elements has revealed their potentiality, useful to solve different archaeological problems. A large number of samples have been collected (522) and around 1600 samples have been analyzed taking into account the dilutions and the different instruments employed. The capability to act consistently has helped to understand the behaviour of the elements and has provide the support to present new methodological proposals for a set of very heterogeneous and diachronic archaeological materials such as skeletal remains from inhumations, cremations and also sediments, mummified human tissues, wood and textiles.

In chapter I, materials and methods employed are described. The analytical techniques that have been employed for determining concentrations of metals and nonmetallic elements are based on atomic spectrometry. Atomic spectrometry techniques hold the electromagnetic radiation (light) absorbed or emitted by atoms of a sample. By atomic spectrometry techniques, significant information to quantitative and qualitative level has been obtained from samples.

Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) has been used to measure major elements, trace elements and REEs. The advantage of this technique has consisted in the possibility of measuring different wavelengths for the same element and to measure the emission of more elements simultaneously. Qualitative information (which element is present) and quantitative information (which quantity of each element) has been processed to decide which element exploit transforming the wavelength signal in  $\mu\text{g/g}$ .

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) has been applied due to its major sensibility (at  $\text{ng/g}$  determination levels) and effectiveness for Rare Earth Elements (REEs) and some trace elements analysis. The qualitative and quantitative information has been also processed and stored, allowing deciding which elements use for our purpose.

Direct Mercury Analyzer has been employed to determine mercury (Hg). It is an atomic absorption instrument that detects Hg by thermal decomposition of the samples obtaining results without prior complex sample preparation stage.

Hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) has been used to measure arsenic (As). This instrument is used to analyze elements that absorb at wavelengths around 200nm. The emitted light is obtained by the excitation source and is captured by the detection axis which is situated perpendicular to the lamp to detect only the radiation emitted by the analyte.

About the sampling and preparation strategies of samples; have been mainly collected bones (buried and incinerated) and also their surrounding sediments, mummified human tissue, wood and textiles, all belonging to different archaeological contexts. As a consequence of the material heterogeneity, sampling techniques have been employed differently depending on their nature and preservation conditions.

Buried and cremated bones have been taken in museums and archaeological research institutions where they were stored. Their extraction have been done by electric cutting tool with removable blade that were cleaned (for each taken sample) by immersing the blade in ultra purified water to prevent dust contamination in successive extractions. Buried spongy bones and incinerated compact bones sampling, due to their fragmentation state, have been carried out employing a laboratory spatula. Successively sampled fragments have been stored in plastic tubes with the corresponding labels. Soils have been collected directly by spatula cleaned with ultra purified water before each sampling. Most of soils have been extracted from the bones. Soils have been also deposited in plastic tube indicating their sample numbers and stratigraphic units. Samples from mummified human tissue, wood and textiles have been taken all in the same site (San Marco church, Florence, Italy). In this case, the preservation conditions of these materials have been extraordinary as they are usually subject to microbial attack that decomposes the organic matter. Wood has been removed by a cutting tool and textiles and mummified tissues have been removed by bistoury. The instruments have been cleaned with ultra purified water between each sampling and the samples have been deposited in plastic tubes with the corresponding marker.

The whole set of samples have been submitted to the following pre-treatment steps into the laboratory.

The archaeological samples have been prepared for analysis and the most appropriate methodology of preparation to create the optimum conditions of analysis has been investigated. Samples and standards preparation processes have been complex or simple depending on which analytical technique has been applied and the kind of information to be obtained. To carry on ICP-OES and ICP-MS analysis the samples have been exposed to a series of preparation steps. First the samples have been mineralized and subsequently pulverized and homogenized with an agate mortar. Digestion method and the dilution range have been designed to obtain reproducible and reliable results compatible with the sensitivity of the analytical method. The digestion method has consisted on an acid attack in a water bath. Successively digested solutions were brought to a known volume. To evaluate the analytical method certified samples and control samples have been prepared with the same treatment as the studied samples. To control the stability of the instruments during the reading, internal standards have been added to samples and standards. On the other hand, solid samples have been analyzed in the Mercury Analyzer instrument. Samples have been weighed (wood, mummified tissues, human bones, textiles and soils) and have been deposited, directly, in the instrument for analysis. In order to measure the As (wood, mummified tissues, human bones, textiles and soils) by HG-AFS some preparation steps have been necessary. The sample has been weighed into a glass and an incineration agent has been added, successively it has been dried on a sandy bath. Once the level of dryness has been reached, the sample has been mineralized in a muffle, dissolved in acid and measured.

Once the samples have been prepared, measured and results have been obtained, statistical treatments of the data have been carried out using test of significance and multivariate analysis. Multivariate analysis of PCA has been used to explore large geochemical (REEs, mayor and trace elements) datasets, reducing the number of variables and providing a deeper insight into the structure of the variance of the dataset. Autoscaling has been used as a pre-processing step prior to modeling and cross validation (CV) has been performed employing random sub-sets with six data splits and twenty iterations. In just a single case and without

very useful results, Cluster Analysis (CA) has been employed to identify groups or classes without using pre-established class memberships. In general, CA methods are based on the assumption that samples that are located close together in the measurement space are similar and therefore likely to belong to the same class. Autoscaling has been used as pre-processing step and dendrograms has been obtained directly from raw data and from PCA scores. Partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) is a frequently used classification method. In our study, it has been applied to differentiate between degradation states of archaeological bone samples (chapter IV). Samples that could be unambiguously classified have been used as a calibration set and samples unclearly classified have been included in the test set to predict their class. Again, autoscaling and cross validation employing random sub-sets with six data splits and twenty iterations have been used. The optimum number of latent variables for calculating the PLS-DA model has been established on the base of the misclassification rate of the calibration dataset. Variable Importance in Projection (VIP) scores has been employed for a straightforward interpretation of the PLS-DA regression vector. To assess the statistical significance of selected predictive quality parameters of the established PLS-DA model, permutation testing were carried out employing the calibration set.

Using significance test analysis, the analytical method results have been checked by comparing the values of the certificate samples using the statistical comparison technique of two means. Also random error propagation has been used in the experimental measured values. We used multiple measured sample controls to ensure the reliability and reproducibility of results.

The overall aim of this project has been the investigation of the possibilities of REEs and trace elements, through the analysis of bones and other archaeological materials, to arrange a series of experimental methodological proposals specifically applied taking into account the studied materials and the archaeological contexts. At the same time, we have proposed a robust and reproducible analytical methodology to obtain results which has produced a meaningful and reliable statistical analysis of our database.

In chapter II the parameters employed during the analysis are shown. Certificate and control samples results have been presented. Precision and reproducibility of

the analytical methods employed have been observed in most of the analyzed elements.

Therefore specific aims have been presented in the second part of this work and have been developed throughout chapters IV (analysis of archaeological bones) and V (forensic archaeological case studies).

In chapter IV have been defined a strategy for a proper selection of buried and cremated bone samples identifying their elemental profile, developing a method based on the use of statistical tools to control diagenetic factors. A multivariate classification model has been applied to identify bone samples with the best preserved elemental profile to avoid inaccuracy during biological or paleodietary studies induced by diagenetic processes.

In the introductory chapter III prior studies about bone diagenesis are mentioned. Natural alterations (weathering, dissolution, precipitation, microbial attack, mineral replacement, ionic substitution, recrystallization and isotopic exchange) are commonly referred to as diagenesis and many authors have been intensively investigating how those processes are affecting and limiting the reconstruction of diet, migration, pathology and, in general, our understanding of ancient civilizations (Byrne and Parris, 1987; Collins *et al.*, 2002; Garland, 1989; Grupe and Piepenbrink, 1989; Hedges, 2002; Hedges and Millard, 1995; Katzenberg, 1984; Kyle, 1986; Klepinger *et al.*, 1986; Lambert *et al.*, 1979, 1982, 1984, 1985, 1989, 1991; Maurer *et al.* 2011; Nelson and Sauer, 1984; Nelson *et al.*, 1986; Newsely, 1989; Nielsen-Marsh and Hedges, 1999; Pate *et al.*, 1989, 1991; Pate and Brown, 1985; Pate and Hutton, 1988; Person, 1995; 1996; Piepenbrink, 1986; Piepenbrink, 1989; Pike and Richard, 2002; Rae *et al.*, 1989; Rasmussen *et al.*, 2009; Reiche *et al.*, 1999, 2003; Sillen, 1989; Schmidt and Schultz, 1999; Schoeninger *et al.*, 1989; Surovell and Stiner, 2001; Trueman *et al.*, 2004; Tuross, 1989; Tuross *et al.*, 1989b; Tütken and Vennemann, 2011; Waldron, 1983; Weiner *et al.*, 1989; Williams, 1989; Zapata *et al.*, 2006).

Some authors (Ezzo, 1991; Hancock, 1989) have tried to clarify diagenic processes exploring the behaviour of many elements, determining physiological (uncontaminated) concentrations of major and trace elements in modern and old bones. Hancock (1989) has sustained that many published dietary studies require



critical re-evaluation, because archaeological criteria, by which recovered bones have been classified as uncontaminated, have been quite unacceptable for medical and dietary studies. The author (Hancock 1989) has concluded that unless could be established unequivocally that the elements employed in a study have not be subjected by diagenesis, dietary and other physiological implications have been continued to be erroneous.

In many cases a previous impact on the structure and chemical composition of the bones is induced by cremation during funerary rituals, cooking habits or other human activities, and therefore numerous authors have considered that identifying and understanding the heat-induced changes in bones is potentially valuable for resolving forensic and archaeological problems (Brooks *et al.*, 2006; Clark and Ligouis, 2010; Devlin and Herrmann, 2008; Douglas, 2009; Etok *et al.*, 2007; Lanting *et al.* 2001; Rogers and Daniels 2002, Shipman *et al.*, 1984; Schultz *et al.*, 2008; Squires *et al.* 2011, Walker and Miller, 2005). Several studies investigating the elemental composition of archaeological, contemporary and experimentally cremated bones have been carried out in the last decades in order to increase the understanding of the chemical behaviour of elements in bones under thermal conditions and influence of diagenetic processes (Bergslien *et al.*, 2008; Grupe and Hummel, 1991; Herrmann and Grupe, 1988; Kaczanowski *et al.* 1996; Price and Kavanach, 1982; Rodríguez *et al.*, 2002; Runia, 1987; Schultz *et al.* 2008; Subirà and Malgosa, 1993). Experimental works (Grupe and Hummel, 1991) carried out in contemporary bones incinerated at different temperatures indicate that Ca and Sr are suitable for paleodiet studies but Ba and Pb, at temperatures exceeding 800°C, are not suitable and Zn and Mg seem to have an unintelligible behaviour. Kaczanowski *et al.* (Kaczanowski *et al.* 1996) appreciated a decrease in concentrations of some trace elements such as Pb and Cd considering their melting and vaporation points ( $T_m$  and  $T_v$ , respectively).

As a development of those prior methodological works, Rare earth elements analyses have been performed to monitoring the impact of diagenetic processes in fossil bones (Domingo *et al.*, 2009; Kohn, 2008; Trueman *et al.*, 2008b; 2011). Those authors have understand that *postmortem* trace element chemistry of bone minerals could be potentially a sensitive indicator of the early depositional and hence the burial locality. Many elements are incorporated to the bones *postmortem*. However to be useful as a tracer for a burial locality any target

elements must meet several criteria as: vary significantly between environments; not be common in living tissues; be incorporated rapidly and easily into bone *postmortem* and they must be not subject to significant fractionation after initial incorporation into bone. In many studies, rare earth elements (REEs), have shown to potentially have these characteristics. Variation in REEs composition in bones between and across depositional environments has been shown in several works (Denys *et al.*, 1996; Iliopoulos, 2010; Patrick *et al.*, 2004; Trueman and Benton, 1997; Trueman *et al.*, 2006, 2008a; Williams *et al.*, 1997). Lanthanides could be incorporated into buried bone from many natural factors (weathering, dissolution, precipitation, mineral replacement, ionic substitution, recrystallization and isotopic exchange). Therefore all bones exhumed in a common burial environment will inherit a common REEs signal. The REEs composition of fossil and archaeological bones could therefore be used to investigate original burial associations in scattered bone remains by comparing the chemical composition of the bones (Trueman, 2004). Recent works (MacFadden and Hulbert, 2009) has shown that the use of REEs signatures preserved in fossil vertebrates has significant potential to provide a relative dating tool. The authors sustain that this methods work particularly well when temporally mixed fauna are involved that can be used as known values to which unknowns can be compared. Furthermore they support the usefulness of element composition in fossil bones to provide the origin of bone remains whose provenance is disputed either because of theft or illegal recovery from protected areas (Trueman *et al.*, 2006).

In Chapter IV, following the work of prior researchers, we have tried to rebuild the relation of chemical elements between bones (cremated and buried) and post-burial environment, especially pointing to REEs and trace elements values for the better understanding of diagenesis impact.

In the first part of our study, we have created a statistical classification of archaeological carbonized and cremated bones, as well as bones exposed to unknown thermal conditions to identify the degree of burning and to control the impact of diagenesis throughout chemical element analysis. In this study was defined a strategy for a correct selection of cremated cortical bone samples through the elemental profile identification of Iberian bones. The samples selected belong to twenty-four adult individuals and derive from the Iberian Necropolis of

Corral de Saus discovered in 1972, situated in the internal area of Comunidad Valenciana (Spain). The Iberian funerary ritual consisted in the burning of the corpse on a pyre. Burnt bones and ashes were deposited in an urn tomb. In this site, the cremation tombs belong to the period that lasted from the V century BC until the late II century BC or the beginning of I century BC.

Major elements, trace elements and Rare Earth Elements (REEs, lanthanides) in skeletal cremations have been determined employing ICP-OES. Samples from the inner part of their bones have been divided into “carbonized” indicating bones fired in reducing atmosphere, “cremated” for bones fired in oxidizing atmosphere and “unknown” for bones of unidentifiable burning. Furthermore, bone samples from the outer bone layer, unburned animal bones and soil samples have been analyzed. Finally, we have developed a Principal Component Analysis (PCA) based method for controlling diagenetic factors and a classification model employing multivariate statistical tools to identify bone samples with a preserved elemental composition.

The results obtained from multivariate data analysis have facilitated our interpretation of data sets. PCA have showed that the elemental profile of bone and soil samples is clearly different. Bone samples obtained from the outer bone layer had a different elemental composition more similar to soil than samples of the inner bone layer. Consequently, the elemental profiles in outer bone layers for biochemical-archaeological could be masked by diagenetic factors and, therefore, misleading conclusions could be obtained. Furthermore, carbonized bones, cremated bones and unburned animal bones have suffered a similar degree of diagenetic processes confirming the conclusions of prior works that diagenetic processes are similar for cremated and non-cremated archaeological bones. The PCA scores plot has been preferred to dendrograms obtained from CA due to their straightforward interpretability.

PLS-DA results obtained in this study have confirmed that changes in thermal conditions are associated to chemical transformations in the mineral part of the bones. Accordingly, carbonized bones have been differentiated from cremated bones and the class assignment of bone samples with uncertain thermal impact in dependence on their elemental composition has shown to be feasible. This means that, when the thermal conditions are uncertain, statistical tests may help to assess

the condition of bone burning according to the elemental profile of the sample. Those preliminary results have suggested that unburned bones (animal bones) are similar to carbonized bones. Results obtained employing PLS-DA have shown that cremated bones have significantly lower concentrations of chemical elements such as Sr, Mg, Cu, Ba and V, than carbonized bones, which may be caused by a loss of elements induced by their thermal processes. However, based on the present result have not been excluded the possibility that carbonized and unburned bones have suffered an exogenous enrichment of elements from the environment, due to some natural process that have not been taken into consideration in this work. Since some chemical elements have been lost and other elements have been incorporated in archaeological cremation, further experimental studies in modern (unburned, carbonized and cremated) uniformed bones, buried during a suitable period of time, are necessary to shed lights about the appropriateness of the sample classes (carbonized vs calcinated) for each chemical element. Some prior works (Subirà and Malgosa, 1993) have showed that concentrations of elements have been higher in non-incinerated than in incinerated bones. However, as these results have not been statistically significant, may the division, whenever possible, of burned bones into carbonized and cremated to verify if the results have been influenced by thermal conditions, could clarify this feature.

In the second part of Chapter IV, a total of 324 buried bone samples of different kinds, surface layers of bones and soils close and far to the bones, have been analyzed. The samples analyzed have been mostly ribs and femurs. Many prior works have carried out major and trace elements analysis in femurs and ribs in order to assess the variability and the influence of diagenesis. In our case determination of the major elements, trace and rare earth elements (REEs, lanthanides) in skeletal remains has been carried out by ICP-OES and ICP-MS analysis. We have tried to understand elemental behaviour (bones vs taphonomic environment and vice versa) during diagenetic processes determining the contents of elements and REEs. The analyzed samples have been sampled from the late-ancient roman necropolis of the c / Virgen de la Misericordia (289 samples) and the c / En Gil (35 samples), both located in the downtown area of Valencia City. Again Principal Component Analysis (PCA) and a multivariate classification model (PLS-DA) have been developed to interpret the behaviour of the elements

and select bones which maintain a biological chemical elemental composition least affected by the action of natural agents *postmortem* and therefore more suitable for bio-archaeological studies (paleodiet, paleopathology). PCA has shown that the separation between the groups have not been related to the position of the graves in the excavation areas (c/Virgen de la Misericordia and c/En Gil). The geochemical profile in both excavation fields is homogeneous and separation has been induced from sample classes (bone surface layers vs soil). In c/en Gil necropolis, statistical results of PCA have shown differences between femurs and ribs. In c /Virgen de la Misericordia necropolis PCA have shown that the superficial bone layers of femurs and ribs have not been positioned at the same distance being the most abundant elements in soils (Mg, REEs , Y, Bi) that have greater influence on the separation. Consequently, the ribs layer surfaces have suffered major enrichments of these elements because the diagenetic processes impact. The statistical results have put in evidence that diagenesis, in the surface layers bones belonging to different skeletal sectors, has not had the same impact.

The results obtained in our study using statistical analysis of the PLS-DA of bone samples from c/Virgen de la Misericordia excavation have confirmed that exist a greater enrichment of REEs, Y, Zn , Cu, Bi and Mo in the internal part of the ribs due to diagenesis. Furthermore have been employed samples (rib and femur) that have been unambiguously classified as a calibration set and have been included in the test set, to predict their class, unclearly classified samples (children bones, tibiae, radius, humerus, and skull). The PLS-DA results have assigned bones of children to the class of the ribs, probably due to the similarity in consistency between the two types of bones that leads to a similar soil chemical elements interaction. Femurs differ from ribs and have been shown to be possible the allocation of different bone classes depending on their elemental composition. Therefore identifying the diagenetic impact in a population and at intra-skeletal level has been feasible. These preliminary results have suggested that femurs, other long bones and parietal bones have suffered a less diagenetic impact than ribs and bones of children. PLS-DA have shown that long bones and parietal bones have significantly lower concentrations of REEs compared with those of the ribs and children bones, probably due the mineralogical characteristics of those bones related to the porosity. Separation between femurs and bones in the model could

be explained by the differences in mineralogical density, where ribs are mainly composed of spongy tissue and are more susceptible to diagenetic processes, femurs given to their denser mineralization are less influenced by diagenetic changes. Probably the semblance in chemical elements of ribs with the humerus child, large child bone and the spongy child bone may be induced by the lesser mineralization and the thinner cortex that make those bones prone to *postmortem* contamination (Zapata et al. 2006).

Trace elements such Zn, Cu, Y, Bi and Mo have followed the same behaviour of REEs enrichments from soil to ribs and bone children. However interaction between soil and bone with the increasing of REEs contents, have been reflected in the increase of trace elements, no correlation have been observed between the highest content of REEs, and greater impact of diagenesis in Ca, Sr, Mg, Ba, Mn, Sc, Bi, Cd, Cr, Co, Pb, Li, Ni, Tl and V concentrations, which remain similar in all kind of bones. In case of Ca this is most likely due to its elevated biological contents. Sr, Mg, Ba, Mn, Sc, Bi, Cd, Cr, Co, Pb, Li, Ni, Tl and V, probably are equally affected in bones through the taphonomic processes and behave differently from REEs and other trace elements that draw variations between classes. The chemical analysis of REEs and statistical classification of bones exposed to different degree of diagenesis, have been shown to be a good tool, together with the analysis of bones belonging to different skeletal sectors to control diagenetic factors in order to decide whether a sample is suitable or not for biological or paleodiet studies.

Finally some examples of paleodiet reconstruction have been carried out showing differences on diet profile of the same population depending on the class of sample employed (cremated or carbonized for Corral de Saus and femur or rib for c/Virgen de la Misericordia). No sexual or social differences have been appreciated between the two groups. Consequently, for biochemical-archaeological studies (major elements, trace elements and REE analysis), the analysis and statistical classification of archaeological burned and buried bones, together with experimental studies on modern bones could help to select a better preserved sample. In addition, diagenetic factors caused by the environment have been controlled by analyzing soils close and far to the bone, as well as the first layer on the surface of the bone employing statistical tools. This approach did not

pretend to control the causes of diagenesis, as already done in prior works, but just to approximate the reconstruction of the environmental impact in bones and give a line for archaeological interpretations.

In chapter V has been developed a strategy for a correct interpretation of heavy metal results (As, Hg and Pb) in bones and mummified body tissues. We have considered that the methodology employed for archaeological bone analyses could be also appropriate for forensic archaeological cases. Arsenic, mercury and lead analysis were carried out to analyze, bones, mummified tissues and other material in contact to the corpses as: sediments, woods and clothes to control *postmortem* processes.

The method have been based on the correct selection of samples to control diagenetic factors and to identify *antemortem* concentration of As, Hg and Pb, in order to address forensic archaeology studies, excluding erroneous conclusions induced by *postmortem* processes.

Some forensic archaeological studies have focused their efforts on the determination of heavy metals in human remains in order to establish intentional or unintentional poisoning as the cause of death of some individuals. Arsenic (As), Mercury (Hg) and Lead (Pb) have been the more attractive elements from scholars investigating the cases of poisoning in ancient populations or in famous people of antiquity. The levels of lead have been determined in skeletal remains of ancient Rome (Waldron, 1983) and other ancient populations (Aufderheide *et al.*, 1988; Aufderheide, 1989 ; Arnay *et al.*, 1997; Ericson *et al.*, 1979).

The interest in the impact of As and other metals in the body has led to the study of tissue samples belonging to smelter workers in Sweden (Lindh *et al.*, 1980; Gerhardsson *et al.*, 1993). Some authors (Oakberg *et al.*, 2000) have carried out analysis of arsenic in skeletal remains of Shiqmim necropolis (Israel) for identification of individuals and communities involved in copper smelting, being arsenic vapours released during this process. As, Pb, Hg and other metals have been analyzed (Apostoli *et al.*, 2009) in some famous historical peoples as it is the case of the prince of Verona Cangrande della Scala died suddenly (July 18, 1329). Those metals have been determined to verify if the death have been a result of poisoning. Mercury has been widely used as a medicine or cosmetic in medieval

and renaissance periods and this has led many researchers to be cautious before determining lethal concentrations of mercury in human tissues. In the case study of King Ferdinand II of Naples mummy, high levels of mercury in the hair have been found (Fornaciari *et al.*, 2011). Some authors have explained such high levels to an anti-lice therapy, where the mercury has been employed as topical medication. For the researchers malaria was the cause of death of Ferdinand II and despite the very high mercury contents authors have not mentioned a possible poisoning caused by mercury medical treatments. Conspiracy theories have been held about Tiko Brahe death (Renaissance astronomer died in 1601) including mercury poisoning. The analysis of hair and skeletal remains carried by some researchers (Rasmussen *et al.*, 2012b) have concluded that Tiko Brahe have not got lethal levels of mercury.

Some authors have been interested in the studies of As, Hg and Pb diagenesis process before to fell in erroneous interpretations (Arnay-De-La-Rosa *et al.*, 1997; Budd *et al.*, 1998; Gonzàlez-Reimers *et al.*, 2003; Martìnez-Garcia *et al.*, 2004; Rasmussen *et al.*, 2008; 2009; Rebôcho *et al.*, 2006 ).

Chemical analytical studies of mummified tissues have in general focused their effort to better understand natural or artificial mechanisms of mummification (Apostoli *et al.*, 2009; Buckley and Evershed, 2001; Edwards *et al.*, 2002; Koller *et al.*, 2003; Manning *et al.*, 2009). Many analytical studies of wood remains have especially focused their effort to improve the knowledge of wood decay mechanisms under different environmental conditions (Bardet *et al.*, 2004; Blanchette, 2000; Cavallaro *et al.*, 2011). Great interest in the development of new approaches to chemical investigations have taken place in archaeological textile studies to improve the understanding of the chemical mechanism of ancient textiles, for dating procedures, understanding of technological processes practised in different geographical areas and developing of methods for conservation of archaeological textiles relics (Cortopassi, 2008; Frei *et al.*, 2009; Gleba 2012; Kouznetsov *et al.*, 1996; Liu *et al.*, 2011; Margariti *et al.*, 2011; Müller *et al.* 2006).

In our work have been selected two groups of samples. The first group composed by human remains (mummified tissue and bone) of the Italian Renaissance Florentine humanists, Giovanni Pico della Mirandola, Angelo Poliziano and



Girolamo Benivieni with clothing and coffin wood samples to control *postmortem* processes.

Another group of samples have been taken from the medieval excavation of Montelupo Fiorentino town (Florence, Italy), famous for its ceramic production. In this case, has been sampled an individual which archaeologists suspect be a ceramist, together with samples of other individuals and soils for diagenetic processes control. All samples have been analyzed by a mercury analyzer (for Hg determination), by HG-AFS for Arsenic. Pb and other trace elements have been measured in Montelupo Fiorentino by ICP-MS.

Humanist Florentine individuals chemical analysis of toxic metals (As, Hg) have been carried out to clarify if their death was due to poisoning, as some conspirationist theories have suggested, and find out the biological relevance of elemental concentrations not conditioned by *postmortem* processes. In the case of ceramist the aim have been understand, through analysis of metals (As, Hg, Pb), if its high concentrations levels are due to the long exposure to toxic agents (colors) based on heavy metals or if the results are conditioned by diagenetic processes.

The results obtained have not confirmed the hypotheses of poisoning of Italian Renaissance Florentines humanists (Giovanni Pico Della Mirandola, Angelo Poliziano and Girolamo Benivieni). Pico Della Mirandola bone samples have not presented toxic levels of As and Hg. In Girolamo Benivieni samples similar proportions of the two elements (As and Hg) have been found may indicating that some substance containing those elements has been employed *postmortem* as preservative and with the current results have been precluded poisoning death (Rasmussen *et al.*, 2012a). Angelo Poliziano's remains have been previously studied by some researchers who have claimed that Angelo Poliziano had been poisoned with arsenic. Our data have confirmed a chronic exposure to arsenic caused by environmental factors or medical cures, but have not confirmed the death of Poliziano for As poisoning. Internal organs have to be analyzed to corroborate an acute arsenic poisoning. Further analyses are necessary to confirm or advance new hypotheses about the cause of death of the famous Florentine literates.

In the samples of Montelupo Fiorentino has not been possible to determine whether the individual have been a ceramist. The concentrations of As and Hg have not resulted elevated in the bones and their values seem to be affected by

diagenesis. Pb values have resulted elevated in the “ceramist” and also in an infant. Furthermore their concentrations seem to be not affected by diagenesis. A possible hypothesis is that they would have lived in the same social and professional environment. However further analyses are necessary to confirm or not our hypothesis.

Analyses of heavy metals in forensic archaeological studies have been an effective tool in certain situations to rebuilt solid interpretations about human exposure to a single o more toxic elements. Although rigorous sampling methodologies, to control *postmortem* processes, have to be taken into account in order to address more robust conclusions.

## VI.2 Future Developments

Due to the encouraging results achieved by bone analysis, were tested some methodological proposals in stratigraphic soils (Gallelo *et al.* 2013) and lithic objects employing REEs results. REEs analysis have shown to be an effective tool to know how human activity is reflected in the development of soils and also to find a relation between lithic materials (diabase rock) and the primary source present in nature, using stone chemical profiles to rebuilt settlements patterns, exchange systems and territoriality at regional level. Those two REEs applications are in a first stage and further studies are still necessary. However in this part is given a short resume of those first experiences as a starting point for a postdoctoral project or future studies.

Also comparative studies between bone organic and inorganic matter have to be developed to better understand if there are and which are the relations between the diagenetic processes involving both tissues employing our proposed methodology. Ultimately non-destructive techniques like Spectral diffuse reflectance VIS-SWIR and Laser Ablation ICP-MS, could allow to determine the mineral content of samples without any complex sample pre-treatment and facilitate the advance of future studies in some of the mentioned materials.

### VI.2.1 Stratigraphic soils

In this first case we have propose a new methodological approach for identifying archaeological anthropogenic units through chemical analysis of rare earths in soil (Schaetzl and Anderson, 2005) with the attempt to overcome the current limitations of traditional chemical analysis and sedimentological analysis (Bui, 1990; Krubein, 1963). The Neolithic site of Mas d'Is (Alicante, Spain), (Bernabeu *et al.*, 2003; 2006), located in the Valle de Alcoy (La Roca, 1991; Marco Molina, 1990; Mezcua y Martínez Solares, 1983) where many archaeological investigations have been carried out (Barton *et al.*, 1999; 2002; 2004; Bernabeu *et al.*, 1994; 2003; 2005; 2006; DiMaggio *et al.*, 2007; Diez Castillo *et al.*, 2008; Garcia Puchol, 2005; Garcia Puchol and Aura, 2006; Garcia Puchol *et al.*, 2001; 2007; Pardo *et al.*, 2009), has been taken as a case of study to verify our hypothesis. REEs, major and trace elements analysis have been determined by ICP-OES and ICP-MS analytical methods.

The strong partition of REEs (Rear Earth Elements) into the particulate phase, their coherent behavior during weathering, erosion and fluvial transportation and their high resistance to chemical mobilization (Burt, 1989; McLennan, 1992; McLennan y Taylor, 1980; Munksgaard *et al.* 2003; Xu *et al.*, 2014; Zhangdog *et al.*, 2006) have encouraged the use of REEs in sediments as provenance indicators in geochemical studies during de last decades (Arena *et al.*, 2011;. Bellanca *et al.*, 1997; Klaver y van Weering, 1993; Liu *et al.*, 2004; Markert *et al.*, 1991; Vital *et al.*, 1999). Due to their peculiar characteristics there have been several attempts to apply REEs soil analysis to different archaeological scenarios (Cook *et al.*, 2006; German and Elderfield, 1990; Hinz and Kohn, 2010; Hu *et al.*, 1998; Iliopoulos *et al.*, 2010; Kamenov *et al.*, 2009; Morad and Felitsyn, 2001; Saiano y Scalenghe, 2009; Trueman *et al.*, 2004; 2006; Truman and Tuross, 2002; Williams *et al.* 1997). Some researchers (Cook *et al.*, 2006), to better understand the role of processes that may have influenced soil chemistry post-burial, have sustained that uncertainties in the source of chemical enrichment in soil may be greatly reduced by the investigation of elements with limited sources and mobility and demonstrated perseverance in archaeological materials. Furthermore this theoretical method has allowed studying the enrichment of the heavy elements of the periodic table such as the rare earths elements (REEs) which have fewer

sources and greater perseverance in soil sediments. Cook *et al.* (2006) have related REEs enrichment of soil floors with human occupation, considering these elements good indicators of location of ancient human habitation. Some works (Kemenov *et al.*, 2009) have tried to identify stratigraphic changes in REEs and some authors (Saiano and Scalenghe, 2009) have provided an important input to the role of REEs indicating that by the use of rear earth elements it is possible to classify the occurrence of human interventions in the case of emplacement of new parent material in respect to bulk soil disturbance in situ.

Major and trace elements chemical analysis has a long standing application in archaeology (Aston *et al.*, 1998; Barba y Ortiz, 1992; Barba *et al.*, 1995; Bintliff *et al.*, 1992; Eckel *et al.*, 2002; Entwistle, 1997; 1998; Fernández, 2002; Ferreira *et al.*, 2009a; Müller *et al.*, 2008; Schlezinger and Howes, 2000; Wilson *et al.*, 2008) but falls short in our case study due to different factors, including a relative sedimentological homogeneity.

The aim of this study has been to establish a new methodological approach for the identification of anthropogenic units in archaeological fields through rare earth elements soil analysis, pushing current limitations of traditional chemical and sedimentological analysis.

Our data have showed that REEs could be good discriminators when there are important, but otherwise hidden, differences between stratigraphic units of different origin. The preliminary results obtained have showed that the elemental profile of soil sample is different between the classes. Soil samples obtained from natural units have shown to have a different REEs composition than samples of anthropogenic layers and unknown samples have been classified as similar to natural or anthropogenic soil classes. Sometimes poor preservation remains in an archaeological unit leads to uncertainty at the moment to identify anthropogenic traces. REEs analysis may prove whether units were formed by human activities or by natural action. Those REEs property also has been shown in a group of samples taken sequentially from a huge stratigraphic sequence.

On the other hand our experience has revealed that the use of major and trace elements is not enough to determinate differences among archaeological layers in some sedimentological context, most likely due to the nature of the sediment and

its transport history. Many techniques may be able to reveal ancient human fingerprints, but we expect that integrated approaches can be reinforced by the employment of REEs patterns as those preliminary experience proved in the Mas d'Is.

Our approach should be developed not only to observe coarse differences between anthropogenic and non- anthropogenic sediments but also to see finer nuances like the degree of human contributions to paleosols formation, adding new ways to overcome some classic problems in archaeology.

### ***VI.2.2 Dolerite lithic objects***

We are also implementing a method for the characterization of raw material extraction quarries and objects found at archaeological sites employing the chemical analysis of REEs in dolerite rocks (Pough, 1996), in order to overcome the limitations in the interpretation of trade routes and manufacturing of lithic objects. Materials from sites located in the middle south Mediterranean side of Spain have been taken in consideration in this study. REEs, and trace elements analysis have been determinate by ICP-MS.

The principal aim of geochemical studies of lithic artefacts has been based on find a relation between the archaeological materials and the primary source present in nature using their chemical profile. In the last decades determining the geologic source and provenance of lithic objects and waste flakes has become standard practice in archaeological research. Provenance information results useful to rebuilt settlements patterns, investigate stone tool technologies, exchange systems and territoriality (Bertorino *et al.*, 2002; Bevins *et al.*, 2011; 2012; Bustillo *et al.*, 2009; Eerkens *et al.*, 2007; Evans and Donahue, 2005; Odriozola *et al.*, 2010; Olofsson, 2011; Orozco, 2000; Shackely, 1998; 2008; Tycot, 2002; Williams-Thorpe, 2003).

Technological advances have recently improved the ability to determine the source of archaeological materials. Archaeological lithic provenance studies have classically focused their attention on ground stone tools, flints and obsidian. Some studies (Bertorino *et al.*, 2002) have centred their interest in polished stone axes that are important components in Neolithic manufacturing techniques dealing with

the petrological characterisation of Neolithic polished stone axes found in several archaeological sites. Mineralogical and petrological characterisations have showed useful information to distinguish between exotic and local raw material origins of polished stone axes. Researchers (Williams-Thorpe *et al.*, 2001) have established geochemical and magnetic characteristics of unique archaeological collection of polished stones using non-destructive methods (X-ray fluorescence analysis (PXRF) and magnetic susceptibility measurement) and then have compared the chemical and magnetic characteristics with those of potential sources (out crops or secondary deposits). In this way has been tested the validity of sources of important lithic collection and has been produced a geochemical and magnetic description which can aid in non-destructive provenance artefact analysis. Those methods have been considered by the authors not suitable for very weathered artefacts which have not fresh surfaces available for measurements.

In this preliminary study, first we have tried to differentiate classes of rocks through their geochemical characterization and second we have identified dolerite rock outcrops relating them with lithic archaeological samples through geochemical analysis of trace elements and rare earths. The ultimate aim has been testing an experimental method for reconstructing networks and transports of prehistoric tools. Our study follows a previously developed line for other authors that have worked in polarizing microscope analysis of rocks (Orozco, 2000). REEs and trace elements have been determined in dolerite (some of those from archaeological tools), shale, amphibolite and metabasite. The samples are from different natural outcrops or archaeological sites located on the Mediterranean side, from the Valencian Community to Andalusia. In our study REEs have proven to be useful in relating the primary material of the quarries, with the lithic objects, due probably to the particular characteristics of these chemical elements already mentioned (VI.2.1). In this first study, the REEs seem to be good discriminators in differentiating dolerite rocks from other classes of rocks and in addition the REEs have permitted to relate the quarries with prehistoric lithic objects found in the archaeological sites at regional level. We have been able to associate the dolerite rocks proceeding from natural outcrops with archaeological lithic objects coming from archaeological sites. Archaeological samples have been associated to natural outcrop samples for their similarity in REEs, Sc, and Y contents. REEs analysis has shown to have the potential to contribute to the

reconstruction of exchange of dolerite lithic materials. On the other hand trace elements seem to not have the properties to determine differences between lithologies and differences between dolerite outcrops located in unlike geographical areas. Our method may be able to help to discern the regional origin of lithic objects belonging to the same classes of rocks (dolerite), bringing a new proposal in the reconstruction of dolerite primary material transports and exchange of lithic materials in Prehistory.

This first approach of dolerite rocks analysis may show that REEs help to assess the provenance of lithic raw materials (dolerite) according to their elemental profile at regional level. However this is a starting point and further studies are also necessary.

### ***VI.2.3 Bones: organic matter***

Another future development of this project contemplate the study of the mineral and organic matter of archaeological bones to understand if there is and which is the relation between the diagenetic processes involving both tissues (mineral and organic). We would follow the same methodological approaches presented in this work for the control of diagenesis. The identification of the organic matter will be carried out by the determination of isotope. Isotope analyses consist in the identification of isotopic signature. This technique can be applied to archaeological bones to rebuild direct deduction regarding diet, trophic level, subsistence and migration in ancient populations (Vogel and van der Merwe 1977). Stable Isotope ratios are measured using Gas Source Mass spectrometry, which separates the different isotopes of an element on the basis of their mass to charge ratio. Tooth enamel and soil surrounding will be also employed for isotopic analysis. To obtain an accurate picture of palaeodiets, it is important to understand processes of diagenesis that may affect the original isotopic signal. Carbon and nitrogen isotope composition are used to reconstruct diet, and oxygen isotopes are used to determine geographic origin. Sr and Pb isotopes in teeth and bones can sometimes be used to reconstruct migration in human populations. Carbon isotopes are taken through the diet of animals during their lifetime and oxygen isotopes is taken through the water. Examining the  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  isotope ratio, it is possible to determine whether animals at predominantly C3 or C4 plants. This

process ends with the death, from this point on isotopes no longer accumulate in the body undergo degradation. For best results the researcher need to know the original levels, or an estimation of isotopes in the organism at the time of its death. To obtain an accurate picture of palaeodiets, it is important to understand which processes of diagenesis may affect the original isotopic signal. It is also important for the researcher to know the variations of isotopes within individuals, between individuals, and over time.

We consider that analyzing the mineral and the organic part of the same bones we could understand better the diagenetic processes, because bone has to be considered as an unique organism being buried for many centuries and interacting with the external environment. In this way we could better understand the behavior of metallic elements and the isotopes and which relation there is between them during the diagenetic processes. This may permit us to separate totally or partially the biological compounds of the bone from the exogenous elements.

#### ***VI.2.4 VIS-SWIR and Laser Ablation ICP-MS***

The developments of laboratory instrumentation with simultaneous multi-element capabilities have been of practical importance to develop our study. Chemical characterization of various archaeological materials has been presented using ICP-MS and ICP-OES analysis. This has been a relatively new instrument for determining the chemical properties of materials.

Employing the large dataset of archaeological sample analyses obtained by ICP-MS and ICP-OES we are going to create a calibration set that permit us a reliably analysis of archaeological materials employing spectral diffuse reflectance VIS-SWIR and also Laser Ablation ICP-MS. In fact the instruments already used are part of destructive analytical methods category no adequate for unique archaeological artefacts. Spectral diffuse reflectance VIS-SWIR and Laser Ablation ICP-MS are non-destructive techniques, which permit to determine the mineral content of samples without any complex sample pre-treatment. Furthermore, spectral diffuse reflectance VIS-SWIR presents the possibility of making *in situ* analysis. For bulk analysis Laser Ablation ICP-MS reduce sample



preparation requirements which aids the analysis of rocks and soils that cannot easily be digested and allow accurate determination of element concentrations and distribution at ppb levels. Direct solid sampling analysis is advantageous in the archaeometric study of archaeological samples because we can have access to the study of the chemical characterization of important and rare archaeological materials belonging to the world heritage without damage it. The principal aim of those further studies will be the development and setting of the presented methodological approaches with a mayor number of archaeological samples, belonging to unique archaeological pieces of different geographical areas, by no destructive analytical methods.

### **VI.3 General Conclusions**

Although this research project has reached its aims, some limitations have been unavoidable. In general more samples should have been analyzed to reinforce the effectiveness of our methodological proposals. An additional limitation has been the inaccessibility to some unique archaeological materials due to the destructive nature of the analytical methodology employed.

During the development of our project many factors have contributed to obtain innovative results; 1) the proposed analytical methodology has produced a meaningful and reliable statistical analysis of our database. 2) The combination involving major elements, trace elements and REEs analysis, the strategy of sample selections and the multivariate statistic treatment of data applied to very heterogeneous and diachronic archaeological materials have provided the support to develop some original methodological proposals adding new ways to overcome classic problems in some archaeological areas.

The most interesting conclusions need to be stressed:

- The chemical analysis of REEs and statistical classification of buried bones exposed to different degree of diagenesis, have been shown to be a good tool, together with analysis of bones belonging to different skeletal sectors to control diagenetic factors in order to decide whether a sample is suitable or not for biological or paleonutritional studies. Child bones are similar to the class of ribs,

probably due to the similarity in mineral density that leads to a similar interaction between the chemical elements and sediments. In child bones, lesser mineralization and the thinner cortex make those bones prone to *postmortem* contamination. Femurs are different from ribs and the distribution of different bone classes, depending on their elemental composition, has been shown to be feasible. This means that when we want to identify the degree of diagenetic impact in a population and at intra-skeletal levels, statistical analysis can help to classify different bones according to their elemental profile. These results suggest that femur, humerus, radius, tibiae and parietal have undertaken less diagenesis than rib and child bones as they have significantly lower concentrations of REEs. *Postmortem* lower incorporation of exogenous elements may have been caused by femur, humerus, radius, tibiae and parietal bones major mineralogical density. Carbonized bones have been statistically differentiated from cremated bones and the class assignment of bone samples with uncertain thermal impact in dependence on their trace elements composition has shown to be feasible. The analysis and classification of archaeological carbonized and cremated bones, as well as bones exposed to unknown thermal conditions, together with experimental studies on modern bones could help to select a better preserved sample. The use of elemental profiles found in outer bone layers (buried and cremated) for biochemical-archaeological studies is not recommended, because could be masked by diagenetic factors and, therefore, misleading conclusions could be obtained. Diagenetic factors caused by the environment can be controlled by mayor elements, trace elements and REEs, analyzing soils close and far to the bone, as well as the first layer on the surface of the bone employing statistical tools. Paleodiet profile of a population could change depending on the class of bones analyzed between the same population and individual.

- The analysis of heavy metals in forensic archaeological studies have been an effective tool in certain situations to rebuilt interpretations about human toxic element exposure, although an accurate strategy of sampling need to be applied. Pico Della Mirandola bone samples have not presented toxic levels of As and Hg. In Girolamo Benivieni corpse, some substance containing As and Hg has probably been employed *postmortem* as preservative. Poliziano has got a chronic exposure

to arsenic caused by environmental factors or medical cures, but Poliziano's death by arsenic poisoning has not been confirmed. For Montelupo Fiorentino individual has not been possible to determine whether the individual was a ceramist.

We consider the results of the thesis an interesting contribution to the progress of archaeometric methodologies. This work has born as a multidisciplinary research project and during its development we have focused our efforts on the collaboration between different areas of knowledge to improve the quality of our investigation.

## **REFERENCES**



APOSTOLI, P., DE PALMA, G., CATALANI, S., BORTOLOTTI, F., TAGLIARO, F., 2009. Multielemental analysis of tissues from Cangrande della Scala, prince of Verona, in the 14th century. *Journal of Analytical Toxicology* 33, pp. 322-327.

ARENA, L., ORTEGA, M., GARCÍA-MARTÍNEZ, M.J., QUEROL, E., LLAMAS, J.F., 2011. Geochemical characterization of the mining district of Linares (Jaen, Spain) by means of XRF and ICP-AES. *Journal of Geochemical Exploration* 108, pp. 21-26.

ARNAY-DE-LA-ROSA, M., GONZALEZ-REIMERS, E.; VELASCO-VAZQUEZ, J.; GALINDO-MARTIN, L.; DELGADO-URETA, L.; SANTOLARIA-FERNANDEZ, F.; BARROS-LOPEZ, N., 1998. Comparison of bone lead in Pre-Hispanic, 18th century and modern population of Tenerife. *The Science of the Total Environment* 209, 107-111.

ASTON, M.A., MARTIN, M.H., JACKSON, A.W., 1998. The use of heavy metal soil analysis for archaeological surveying. *Chemosphere* 37, pp. 465-477.

AUFDERHEIDE, A. C., WITTMERS, L. E., RAPP, G., WALLGREN, J., 1988. Anthropological applications of skeletal lead analysis. *American Anthropologist* 90, pp. 931-936.

AUFDERHEIDE, A. C., 1989. Chemical analysis of skeletal remains. In M. Y. Iscan & K. A. R. Kennedy, Eds. *Reconstruction of Life from the Skeleton*. New York: Alan R. Liss, pp. 237-260.

AUFDERHEIDE, A.C., 2003. *The scientific study of mummies*. Cambridge University Press.

BARBA, L., ORTIZ, A., 1992. Análisis químico de pisos de ocupación: un caso etnográfico en Tlaxcala, Mexico. *Latin American Antiquity* 3, pp. 63–82.

BARBA, L., PIERREBOURG, F., TREJO, C., ORTIZ, A., LINK, K., 1995. Activities humaines reflétées dans les sols d'unités d'habitation contemporaine et Préhispanique du Yucatan, Mexico: Etudes chimiques, ethnoarchéologiques et archéologiques. *Revue d'Archeométrie* 19, pp. 79–95.

BARDET, M., FORAY, M.F., MARON, S., GONCALVES, P., TRÂN, Q.K., 2004. Characterization of wood components of Portuguese medieval dugout canoes with high-resolution solid-state NMR. *Carbohydrate Polymers* 57, pp. 419-424.

BARKER, M., RAYENS, W., 2003. Partial least squares for discrimination. *Journal of Chemometrics* 17, pp. 166-173.

BARTON, C.M., BERNABEU AUBAN, J., AURA J.E., GARCÍA, O., 1999. Land-use dynamics and socioeconomic change: an example from the Polop Alto Valley. *American Antiquity* 64, pp. 609-634.

BARTON, C.M., BERNABEU, J., AURA, J.E., GARCIA, O., LA ROCA, N., 2002. Dynamic landscapes, artifact taphonomy, and landuse modeling in the western Mediterranean. *Geoarchaeology* 17, pp. 155-190.

BARTON, C.M., BERNABEU, J., AURA, J.E., GARCIA, O., SCHMICH, S., MOLINA, L., 2004. Long-term socioecology and contingent landscapes. *Journal of Archaeological method and theory* 11, pp. 253-299.

BELLANCA, A., MASETTI, D., NERI R., 1997. Rare earth elements in limestone/marlstone couplets from the Albian–Cenomanian Cismon section

(Venetian region, northern Italy): assessing REE sensitivity to environmental changes. *Chemical Geology* 141, pp. 141–152.

BERGSLIEN, E.T., BUSH, M., BUSH, P. J., 2008. Identification of cremains using X-ray diffraction spectroscopy and a comparison to trace element analysis. *Forensic Science International* 175, pp. 218-226.

BERNABEU J., 1994. Origen y consolidación de las sociedades agrícolas. El País Valenciano entre el Neolítico y la Edad de Bronce. Actes de les jornades d'Arqueologia, pp. 37-60. (Zones. Alfhs del Pi, 1994). Conselleria de Cultura. Valencia.

BERNABEU, J., OROZCO, T., DÍEZ, A., GÓMEZ, M., MOLINA, J.F., 2003. Mas d'Is (Penàguila, Alicante): aldeas y recintos monumentales del Neolítico inicial en el Valle del Serpis. *Trabajos de Prehistoria* 60, pp. 39-60.

BERNABEU, J., OROZCO, T., 2005. Mas d'Is (Penàguila, Alicante): Un recinto monumental del VI milenio cal AC. In P. Arias, R. Ontañón y C. García-Moncó (eds.). III Congreso sobre el Neolítico en la Península Ibérica (Santander, 2003). Instituto Internacional de Investigaciones Prehistóricas de Cantabria, Santander, pp. 485-495.

BERNABEU, J., MOLINA, L.L., DÍEZ CASTILLO, A., OROZCO KÖHLER, T., 2006. Inequalities and power. Three millenia of Prehistory in Mediterranean Spain (5600-2000 cal BC). In P. Diaz-del-Rio y L. Garcia Sanjuan (eds.). Social inequality in Iberian late prehistory. *British Archaeological Reports, International Series* 1525, pp. 97-116.

BERTORINO, G., FRANCESCHELLI, M., LUGLIÉ, C., MARCHI, M., COLUMBU, S., 2002. Petrographic characterisation of polished stone axes from Neolithic Sardinia: archaeological implications. *Periodico di Mineralogia* 71, pp. 87-100.



BEVINS, R.E., PEARCE, N.J.G., IXER, R.A., 2011. Stonehenge rhyolitic bluestone sources and the application of zircon chemistry as a new tool for provenancing rhyolitic lithics. *Journal of Archaeological Science* 38, pp. 605-622.

BEVINS, R.E., IXER, R.A., WEBB, P.C., WATSON, J.S., 2012. Provenancing the rhyolitic and dacitic components of the Stonehenge landscape bluestone lithology: new petrographical and geochemical evidence. *Journal of Archaeological Science* 39, pp. 1005-1019.

BINTLIFF, J.L., DAVIES, B., GAFFNEY, C., SNODGRASS, A., WATERS, A., 1992. Trace metal accumulations in soils on and around ancient settlements in Greece. *Geoprospection in the Archaeological Landscape, Oxbow Monographs* 17, Oxbow Books, Oxford, pp. 9-24.

BLANCHETTE, R.A., 2000. A review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments. *International Biodeterioration & Biodegradation* 46, pp. 189-204.

BOSS, C. B., FREEDEN, K. J., 1997. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Perkin Elmer, Second Edition.

BROOKS, T.R., BODKIN, T.E., POTTS, G.E., SMULLEN, S.A., 2006. Elemental analysis of human cremains using ICP-OES to classify legitimate and contaminated cremains. *Journal of Forensic Science* 51, pp. 967-973.

BROWN, A.B., 1974. Bone strontium as a dietary indicator in human skeleton populations. *Rocky Mountain Geology* 13, pp. 47-48.

BUCKLEY, S.A, EVERSLED R.P., 2001. Organic chemistry of embalming agents in Pharaonic and Graeco-Roman mummies. *Nature* 413, pp. 837-841.

BUDD, P.; MONTGOMERY, J.; COX, A.; KRAUSE, P.; BARREIRO, B.; THOMAS, R.G. (1998). The distribution of lead within ancient and modern human teeth: Implication for long-term and historical exposure monitoring. *The Science of the Total Environment* 220, pp. 121-136.

BUI, E.N., MAZULLO, J., WILDING, L.P., 1990. Using quartz grain size and shape analysis to distinguish between aeolian and fluvial deposits in the Dallol Bosso of Niger (West Africa). *Earth Surface Processes and Landforms* 14, pp. 157–166.

BURT, D. M, 1989. Compositional and phase relations among rare earth element minerals. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in Mineralogy* 21, pp. 260-307.

BURTON, J., 2008. Bone chemistry and trace elements analysis. *Biological Anthropology of the human skeleton*, second edition, 14, pp. 443-460. M.A. Katzenberg and S.R. Saunders John Wiley&Sons eds.

BURTON, J., PRICE, T.D., MIDDLETON, W.D., 1999. Correlation of bone Ba/Ca and Sr/Ca due to biological purification of calcium. *Journal of Archaeological Science* 26, pp. 609-616.

BUSETTO, M., GIORDANI, L., BRANDONE, A., CATTANEO, C., MAZZUCCHI, A., 2008. Dietary investigation by trace element content in bones of ancient inhabitants of Northern Italy. *Journal of Radianalytical and Nuclear Chemistry* 275, pp. 355-363.

BUSTILLO, M.A., CASTAÑEDA, N., CAPOTE, M., CONSUEGRA, S., CRIADO, C., DÍAZ-DEL-RÍO, P., OROZCO, T., PÉREZ-JIMÉNEZ, TERRADAS, X., 2009. Is the macroscopic classification of Flint useful? A petroarchaeological analysis and characterization of flint raw materials from the Iberian Neolithic mine of casa Montero, *Archaeometry* 51, pp. 175-196.

BYRNE, K. B. AND D.C. PARRIS, 1987. Reconstruction of the diet of the midden Woodland Amerindian population at Abbott Farm by bone trace-element analysis. *American Journal of Physical Anthropology* 74, pp. 373-384.

CAVALLARO, G., DONATO, D. I., LAZZARA, G., MILIOTO, S., 2011. A comparative thermogravimetric study of waterlogged archaeological and sound woods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 104, pp. 451-457.

CLARKE, B., 2008. Normal bone anatomy and physiology. *Clinical Journal of the American Society of Nephrology* 3, pp. 131-139.

CLARK, J.L., LIGOUIS, B., 2010. Burned bone in the Howieson's Poort and post-Howieson's Poort Middle Stone Age deposits at Sibudu (South Africa): behavioral and taphonomic implications. *Journal of Archaeological Science* 37, pp. 2650-2661.

COLLINS, M. J., NIELSEN-MARSH, C. M., HILLER, J., SMITH, C. I., ROBERTS, J. P., PRIGODICH, R. V., WESS, T. J., CSAPÒ, J., MILLARD, A. R., TURNER-WALKER, G., 2002. The survival of organic matter in bone: a review. *Archaeometry* 44, pp. 383-394.

COMAR, C.L., RUSSELL, R.S., WASSERMAN, R.H., 1957. Strontium-calcium movement from soil to man. *Science* 126, pp. 485-492.

COOK, D.E., KOVACEVICH, B., BEACH, T., BISHOP, R., 2006. Deciphering the inorganic chemical record of ancient human activity using ICP-MS: a reconnaissance study of late Classic soil floors at Cancuén, Guatemala. *Journal of Archaeological Science* 33, pp. 628–640.

CORTI, C., RAMPAZZI, L., RAVEDONI, C., GIUSSANI, B., 2013. On the use of trace elements in ancient necropolis studies: Overview and ICP-MS application to the case study of Valdaro site, Italy. *Microchemical Journal* 110, pp. 614-623.

CORTOPASSI, R., 2008. Datation au  $^{14}\text{C}$  de neuf toiles brochées du Louvre. *Archaeological Textiles Newsletters* 47, pp. 2-6.

DENIRO, M. J., EPSTEIN, S., 1978. Influences of diet on the carbon isotope distribution in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, pp. 495-506.

DENIRO, M. J., EPSTEIN, S., 1981. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, pp. 341-351.

DENYS, C., WILLIAMS, C.T., DAUPHIN, Y., ANDREWS, P., FERNANDEZ-JALVO, Y., 1996. Diagenetical changes in Pleistocene small mammal bones from Olduvai Bed I. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 126, pp. 121-134.

DEVLIN, J.B., HERRMANN, N.P., 2008. Bone color as an interpretive tool of the depositional history of archaeological cremains. In CW Schmidt and SA Symes (eds): *The Analysis of Burned Human Remains*, pp. 109-128. Elsevier Press, New York.

DIEZ CASTILLO, A., BARTON, M.C., LA ROCA CERVIGÓN, N., BERNABEU AUBAN, J., 2008. Landscape socioecology in the Serpis Valley (10000-4000 BP). In A. Posluschny/K. Lambers/I. Herzog (eds.), *Layers of Perception. Proceedings of the 35th International Conference on Computer*

Applications and Quantitative Methods in Archaeology (CAA), Berlin, April 2-6, 2007. Kolloquien zur Vor- und Frühgeschichte 10 (Bonn 2008), the publisher will be the Verlag Dr. Rudolf Habelt GmbH.

DIMAGGIO, E.N., LA ROCA, N., ARROWSMITH, J.R., DIEZ CASTILLO, A., BERNABEU, J., BARTON, C. M., 2007. Field Investigations of Landscape Development in southeast Spain for use in Modeling Holocene (8,000 - 1,500 yr) agropastoral landuse and landscape interactions. EOS Trans. AGU 89 (53), Fall Meet. Suppl., Abstract IN32A-05.

DOMINGO, L., CUEVAS-GONZÁLES, J., GRIMES, S.T., HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, M., LÓPEZ-MARTÍNEZ, N., 2009. Multiproxy reconstruction of the palaeoclimate and palaeoenvironment of the Middle Miocene Somosaguas site (Madrid, Spain) using herbivore dental enamel. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 272, pp. 53-68.

DOUGLAS, H.U., 2009. The forensic evaluation of burned skeletal remains: A synthesis. Review Article. *Forensic Science International* 183, pp. 1-5.

ECKEL, W.P., RABINOWITZ, M.B., FOSTER, G.D., 2002. Investigation of unrecognized former secondary lead smelting sites: confirmation by historical sources and elemental ratios in soil. *Environ. Pollution* 117, pp. 273-279.

EDWARDS, H.G.M., GNIADOCKA, M., PETERSEN, S., HANSEN, G.P.H., NIELSEN, O.F., CHRISTENSEN, D.H., WULF, H.C., 2002. NIR-FT Raman spectroscopy as a diagnostic probe for mummified skin and nails. *Vibrational Spectroscopy* 28, pp. 3-15.

EERKENS, J.W., FERGUSON, J.R., GLASCOCK, M.D., SKINNER, G.E., WAECHTER, S.A., 2007. Reduction strategies and geochemical characterization of lithic assemblages: a comparison of three case studies from Western North America. *American Antiquity* 72, pp. 585-597.

ENTWISTLE, J.A., ABRAHAMS, P.W., DODGSHON, R.A., 1997. Multi-element analysis of soils and sediments from Scottish historical sites: the potential of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry for rapid site investigation. *Journal of Archaeological Science* 24, pp. 407- 416.

ENTWISTLE, J.A., ABRAHAMS, P.W., DODGSHON, R.A., 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, pp. 53-68.

ERICSON, J.E., SHIRAHATA, H., PATTERSON, C.C., 1979. Skeletal lead concentrations of ancient Peruvians. *New England Journal of Medicine* 300, pp. 946-951.

ETOK, S.E., VALSAMI-JONES, E., WESS, T.J., J.C, H., MAXWELL, C.A., ROGERS, K.D., MANNING, D.A.C., WHITE, M.L., LOPEZ-CAPEL, E., COLLINS, M.J., 2007. Structural and chemical changes of thermally treated bone apatite. *Journal of Materials Science* 72, pp. 9807-9816.

EVANS, A.A., DONAHUE, R.E., 2005. The elemental chemistry of lithic microwear: an experiment. *Journal of Archaeological Science* 32, pp. 1733-1740.

EZZO, JOSEPH A., 1991. A test of diet versus diagenesis at Ventana Cave, Arizona. *Journal of Archaeological science* 19, pp. 23-37.

FENGEL, D., WEGENER, G., 1989. *Wood : chemistry, ultrastructure, reactions.* Walter de Gruyter&Co., Berlin.

FERNÁNDEZ, F. G., TERRY, R. E., INOMATA, T., EBERL, M., 2002. An ethnoarchaeological study of chemical residues in the floors and soils of Q'eqchi' Maya Houses at Las Pozas, Guatemala. *Geoarchaeology* 17, pp. 487–519.

FERREIRA, T. J., EMOKE, B., PASQUALOTO, L., PAIXÃO, L., DE MELO, V., DE ARAÚJO, G., 2009a. Soil organic matter and fertility of anthropogenic dark earths (Terra Preta de Índio) in the Brazilian Amazon basin. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 33, pp. 85-93.

FERREIRA, H. S., COSTA FERREIRA, S.L., CERVERA, M.L., DE LA GUARDIA, M., 2009b. Development of a non-chromatographic method for the speciation analysis of inorganic antimony in mushroom samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64, pp. 597-600.

FORNACIARI, G., MARINOZZI, S., GAZZANIGA, V., GIUFFRÀ, V., PICCHI, M.S., GIUSIANI, M., MASETTI, M., 2011. The Use of Mercury against Pediculosis in the Renaissance: The Case of Ferdinand II of Aragon, King of Naples, 1467–96. *Medical History* 55, pp. 109-115.

FORNACIARI, G., CIRANNI, R., BUSONI, C. A., GAMBA, S., BENEDETTI, E., MALLEGGNI, F., NELLI, S., ROLLO, F., 2001. Santa Zita di Lucca: malattie, ambiente e società dallo studio di una mummia naturale del XIII sec. Ed. "All'insegna del Giglio.

FREI, K.M., SKALS, I., GLEBA, M., LYNGSTRØM, H., 2009. The Huldremose Iron Age textiles, Denmark: an attempt to define their provenance applying the strontium isotope system. *Journal of Archaeological Science* 36, pp. 1965-1971.

GALLELLO, G., PASTOR, A., DIEZ, A., LA ROCA, N., BERNABEU, J., 2013. Anthropogenic units fingerprinted by REE in archaeological stratigraphy: Mas d'Is (Spain) case. *Journal of Archaeological Science* 40 (2), pp. 799-809.

GARLAND, A. NEI, 1989. Microscopical analysis of fossil bone. *Applied Geochemistry* 3, pp. 215-230. Pergamon Press.

GARCIA PROSPER, E., SAEZ LANDETE, M., RAMIREZ MORALES, R., 1998. Informe de la excavación I Cal Gil necrópolis Boatella.

GARCÍA PUCHOL, O., BARTON, C.M., BERNABEU AUBAN, J., AURA, J.E., 2001. Las ocupaciones Prehistóricas del Barranc de l'Encantada (Beniarrés, Alacant). Un primer balance de la intervención arqueológica en el área a través del análisis del registro lítico. *Recerques del Museu d'Alcoi* 10, pp. 25-42.

GARCÍA PUCHOL, O., 2005. El Proceso de Neolitización en la Fachada mediterránea de la Península Ibérica. Tecnología y Tipología de la piedra tallada. *BAR International Series* 1430, Oxford.

GARCÍA PUCHOL, O., AURA TORTOSA, J.E., 2006. El Abric de la Falguera (Alcoi, Alacant). 8.000 años de ocupación humana en la cabecera del río Alcoi. *Diputación de Alicante, CAM, Ajuntament d'Alcoi*. Alcoi.

GARCÍA PUCHOL, O., BARTON, C.M., BERNABEU AUBAN, J.M., 2007. Aplicación de métodos geofísicos de prospección en la detección de un recinto monumental del IV Milenio cal yacimiento del Alt del Punxó (Muro de l'Alcoi, Alacant). *Trabajos de Prehistoria* 65, pp. 143-153.

GERHARDSSON, L., BRUNE, D., LUNDSTROM, N. G., NORDBERG, G. WESTER, P. O, 1993. Biological specimen bank for smelter workers. *The Science of the Total Environment* 139/140, pp. 157-173.

GERMAN, C. R., ELDERFIELD, H., 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules. *Paleoceanography* 5, pp. 823-833.

GILBERT, R.I., 1975. Trace element analyses of three skeletal Amerindian populations at Dickson Mounds. *University of Massachusetts Amherst, Doctoral Thesis*, 297 pages.



GILFILLAN, S.C., 1965. Lead poisoning and the fall of Rome. *Occupational Medicine* 7, pp. 53-60.

GIORGI, F., IACUMIN, P., MALLEGGNI, F., 2005. Oligoelments and isotopics geochemistry: a multidisciplinary approach to the reconstruction of the paleodiet, *Human Evolution* 20, pp. 55-82.

GLEBA, M., 2012. From textiles to sheep: investigating wool fibre development in pre-Roman Italy using scanning electron microscopy (SEM). *Journal of Archaeological Science* 39, pp. 3643-3661.

GONZALEZ-REIMERS, E., VELASCO-VAZQUEZ, J., ARNAY-DE-LA-ROSA, M., ALBERTO-BARROS, V., GALINDO-MARTIN, L., SANTOLARIA-FERNANDEZ, F., 2003. Bone cadmium and lead in prehistoric inhabitants and domestic animals from Gran Canaria. *The Science of the Total Environment* 301, pp. 97-103.

GOMENSORO, 2007. Analizador de Mercurio DMA-80. Manual de usuario.

GRUPE, G., PIEPENBRINK, H., 1989. Impact of microbial activity on trace elements concentrations in excavated bones. *Applied Geochemistry* 3, Pergamon Press, pp. 293-298.

GRUPE, G., HUMMEL, S., 1991. Trace element studies on experimentally cremated bone. I. Alteration of the chemical composition at high temperatures. *Journal of Archaeological Science* 18, pp. 177-186.

GUANGPING, X., HANNAH, J.L., BINGEN, B., GEORGIEV, S., STEIN, H.J., 2012. Digestion methods for trace element measurements in shales: Paleoredox proxies examined. *Chemical Geology* 324-325, pp. 132-147.

HANCOCK, R.G.V., 1989. The abuse of bone analyses for archaeological dietary study. *Archaeometry* 31, pp. 169-179.

HEDGES, R. E. M., WALLACE, C. J. A., 1978. The survival of biochemical information in archaeological bone. *Journal of Archaeological Science* 5, pp. 377-386.

HEDGES, R. E. M., LAW, I. H., 1989. The radiocarbon dating of bone. *Applied Geochemistry* 4, pp. 249-253.

HEDGES, R. E. M., MILLARD, A. R., 1995. Bones and groundwater: towards the modelling of diagenetic processes. *Journal of Archaeological Science* 22, pp.155-164.

HEDGES, R. E. M., 2002. Bone diagenesis: an overview of processes. *Archaeometry* 44, pp. 319-328.

HERRMANN, B., GRUPE, G., 1988. Trace element content in prehistoric cremated human remains. In G. Grupe and B. Herrmann eds. Springer, Berlin. *Trace Elements in Environmental History*, pp. 91-101.

HINNERS, T.A., HUGHES, R., OUTRIDGE, P.M., WILLIAM, J.D., SIMON, K., WOOLARD, D.R., 1998. Interlaboratory comparison of mass spectrometric methods for lead isotopes and trace elements in NIST SRM 1400 Bone Ash. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, pp. 963-970.

HINZ, E. A., KOHN, M. J., 2010. The effect of tissue structure and soil chemistry on trace element uptake in fossil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, pp. 3213-3231.

HOBRO, A.J., KULIGOWSKI, J., DÖLL, M., LENDL, B., 2010. Differentiation of walnut wood species and steam treatment using ATR-FTIR and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 398, pp. 2713-2722.

HOLDEN, J.L., PHAKEY, P.P., CLEMENT, J.G., 1995. Scanning electron microscope observations of heat-treated human bone. *Forensic Science International* 74, pp. 29-45.

HU, Y., VANHAECKE, F., MOENS, L., DAMS, R., DEL CASTILHO, P., JAPENGA, J., 1998. Determination of the aqua regia soluble content of rare earth elements in fertilizer, animal fodder phosphate and manure samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 373, pp. 95-105.

HUGHES, M.F., BECK, B.D., CHEN, Y., LEWIS, A.S., THOMAS, D.J., 2011. Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. *Toxicological Science* 123, pp. 305-332.

ILIOPOULOS, G., GALANIDOU, N., PERGANTIS, S.A., VAMVAKAKI, V., CHANIOTAKIS, N., 2010. Identifying the geochemical taphonomy of the osteological material from Katsambas rockshelter. *Journal of Archaeological Science* 37, pp. 116-123.

IZQUIERDO PERAILE, I., 2000. Monumentos funerarios Ibéricos: los pilares-estelas. *Servicio de Investigación Prehistóricas, serie de trabajos varios* 98.

JOLLIFFE E, I.T., 2002. *Principal Component Analysis*, second edition, Springer-Verlag New York.

KACZANOWSKI, K., GLAB, H., SZOSTEC, K, 1996. Influence of crematory processes on trace element content in human teeth. *Variability and Evolution* 5, pp. 95-100.

KAMENOV, G. D., BRENNER M., TUCKER, J. L., 2009. Antropogenic versus natural control on trace element and Sr-Nd-Pb isotope stratigraphy in peat sediments of southeast Florida (USA), 1500 AD to present. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, pp. 3549-3567.

KATZENBERG, MA., 1984. Chemical analysis of prehistoric human bone from five temporally distinct populations in southern Ontario. National Museum of Man, Mercury Series, Paper 129. Ottawa: Archaeological Survey of Canada.

KLAVER, G. TH., VAN WEERING, T. C. E., 1993. Rare earth element fractionation by selective sediment dispersal in surface sediments: the Skagerrak. *Marine Geology* 111, pp. 345-359.

KLEPINGER, L.; J.K. KUHN, AND W.S. WILLIAMS, 1986. An elemental analysis of archaeological bone from Sicily as a test of predictability of diagenetic change. *American Journal of Physical Anthropology* 70, pp. 325-331.

KOCSIS, L., TRUEMAN, C.N., PALMER, M.R., 2010. Protracted diagenetic alteration of REE contents in fossil bioapatites: Direct evidence from Lu-Hf isotope systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, pp. 6077-6092.

KOHN, M.J., 2008. Models of diffusion-limited up-take of trace elements in fossils and rates of fossilization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, pp. 3758-3770.

KNIJNENBURG T.A., WESSELS L.F.A., REINDERS M.J.T., SHMULEVICH I., 2009. Fewer permutations, more accurate P-values. *Bioinformatics* 25, pp. I161-I168.

KOLLER, J., BAUMER, U., KAUP, Y., SCHMID, M., WESER, U., 2003. Effective mummification compounds used in Pharaonic Egypt: reactivity on bone alkaline phosphate. *Z. Natureforsch* 58b, pp. 462-480.

KOUZNETSOV, D. A., IVANOV, A.A., VELETSKY, P.R., 1996. Analysis of cellulose chemical modification: a potentially promising technique for characterizing cellulose archaeological textiles. *Journal of Archaeological Science* 23, pp. 23-34.

KRUMBEIN, W. C., SLOSS, L. L., 1963. *Stratigraphy and sedimentation*, 2nd ed.: W. H. Freeman and Co., San Francisco.

KULIGOWSKI J., CARRIÓN D., QUINTÁS G., GARRIGUES S., DE LA GUARDIA M., 2011. Sample classification for improved performance of PLS models applied to the quality control of deep frying oils of different botanic origins analyzed using ATR-FTIR spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399, pp. 1305-1314.

KYLE, J.H., 1986. Effects of post burial contamination on the concentrations of major and minor elements in human bones and teeth. The implications for paleodietary research. *Journal of Archaeological Science* 13, pp. 403-416.

LA ROCA, N., 1991. *Evolución de laderas en la montaña meridional valenciana*, (tesis doctoral inédita), Universitat de València, Facultat de Geografia i Història.

LAMBERT J.B., SZPUNAR, C.B., BUIKSTRA, J.E., 1979. Chemical analysis of excavated human bone from Middle and Late Woodland sites. *Archaeometry* 21, pp. 115-129.

LAMBERT, J.B., VLASAK, S.M, THOMETZ, A.C., BUIKSTRA, J.E., 1982. . A comparative study of the chemical analysis of ribs and femurs in Woodland population. *American Journal of Physical Anthropology* 59, pp. 289-294.

LAMBERT, J.B., SIMPSON, S.V, SZPUNAR, C.B, BUIKSTRA, J.E., 1984. Ancient Human Diet from inorganic analysis of bone. *Accounts of the Chemical Research* 17, pp. 298-305.

LAMBERT, J.B., SIMPSON, S.V, SZPUNAR, C.B, BUIKSTRA, J.E., 1985. Bone diagenesis and dietary analysis. *Journal of the Human Evolution* 14, pp. 477-482.

LAMBERT, J.B.; XUE, L.; BUIKSTRA, J.E., 1989. Physical removal of contaminative inorganic material from buried bone. *Journal of Archaeological Science*, 16, pp. 427-436.

LAMBERT, J.B.; XUE, L.; BUIKSTRA, J.E., 1991. Inorganic analysis of excavated human bone after surface removal. *Journal of Archaeological Science*, 18, pp. 363-383.

LANTING, J.N., AERTS-BIJMA, A.T. AND VAN DER PLICHT, J., 2001. Dating cremated bone. *Radiocarbon* 43, pp. 249-254.

LEBON, M., REICHE, I., BAHAIN, J.J., CHADEFaux, C., MOIGNE, A.M., FRÖHLICH, F., SÉMAH, F., SCHWARCZ, H.P., FALGUÈRES, C., 2010. New parameters for the characterization of diagenetic alterations and heat-induced

changes of fossil bone mineral using Fourier transform infrared spectrometry. *Journal of Archaeological Science* 37, pp. 2265-2276.

LEE-THORP, J.A., 2008. On isotopes and old bones. *Archaeometry* 50, pp. 925-950.

LINDH, U., BRUNE, D., NORDBERG, G. WESTER, P.O, 1980. Levels of antimony, arsenic, cadmium, copper, lead, mercury, selenium, silver, tin and zinc in bone tissue of industrially exposed workers. *The Science of the Total Environment* 16, pp. 109-116.

LIU, H., PRUGNOLLE, F., MANICA, A., BALLOUX, F., 2004. A geographically explicit genetic model of worldwide human-settlement history. *American Journal of Human Genetetic* 79, pp. 230-237.

LIU, J., GUO, D. , ZHOU,Y., WU,Z. , LI. W, ZHAO, F., ZHENG, X., 2011. Identification of ancient textiles from Yingpan, Xinjiang, by multiple analytical techniques. *Journal of Archaeological Science* 38, pp. 1763-1770.

MARTINEZ-GARCIA, M.J.; MORENO, J.M.; MORENO-CLAVEL, J.; VERGARA, N.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; GUILLAMÓN, A.; PORTÍ, M.; MORENO-GRAU, S. (2004). Heavy metals in human bones in different historical epochs. *Science of the Total Environment* 348, pp. 51-72.

MONTERO RUIZ, I., GARCÍA HERA, M., LÓPEZ-ROMERO, E., 2007. *Arqueometría: cambios y tendencias actuales*. *Trabajos de Prehistoria* 64, pp. 23-40.

MACFADDEN, B.J., HULBERT, R.C., 2009. Calibration of mammoth (*Mammuthus*) dispersal into North America using rare earth elements of Plio-Pleistocene mammals from Florida. *Quaternary Research* 71, pp. 41-48.

MALLEGNI, F., RUBINI, M., 1994. Recupero dei materiali scheletrici umani in archeologia, Ed. CISU, Roma, p. 193.

MANNING, P.L., MORRIS, P.M., MCMAHON, A., JONES, E., GIZE, A., MACQUAKER, J.H.S, WOLFF, G., THOMPSON, A., MARSHALL, J., TAYLOR, K.J., LYSON, T., GASKELL, S., REAMTONG, O., SELLERS, W.I., VAN DONGEN, B.E., BUCKLEY, M., WOGELIUS, R.A., 2009. Mineralized soft-tissue structure and chemistry in a mummified hadrosaur from the Hell Creek Formation, North Dakota (USA). *Proceedings of the Royal Society B* 276, pp. 3429-3437.

MARCO MOLINA, J.A., 1990. Aitana. Análisis morfoestructural, Alicante, Instituto 'Juan Gil Albert', Diputación de Alicante, p. 120.

MARGARITI, C., PROTOPAPAS, S., ORPHANOU, V., 2011. Recent analyses of the excavated textile find from Grave 35 HTR73, Kerameikos cemetery, Athens, Greece. *Journal of Archaeological Science* 38, pp. 522-527.

MARKERT, B., DE LI, Z., 1991. Natural background concentrations of rare-earth elements in a forest ecosystem. *Science of Total Environment* 103, pp. 27-35.

MAURER, A.F., GERARD, M., PERSON, A., BARRIENTOS, I., DEL CARMEN RUIZ, P., DARRAS, V., DURLET, C., ZEITOUN, V., RENARD, M., FAUGERE, B., 2011. Intra-skeletal variability in trace elemental content of Precolumbian Chupicuaro human bones: the record of post-mortem alteration and a tool for paleodietary reconstruction. *Journal of Archaeological Science* 38, pp. 1784-1797.

MCLENNAN, S. M., TAYLOR, S. R., 1980. Rare earth elements in sedimentary rocks, granites and uranium deposits of the Pine Creek geosyncline. In J.



Ferguson, & A. B. Coleby (Eds.), Uranium in the Pine Creek geosynclines, pp. 175-190. Vienna: IAEA.

MCLENNAN, S. M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, B. R. Lipin, & G. A. McKay (Eds.), vol. 21, Mineralogical Society of Amer, Washington DC, USA.

MEZCUA, J., MARTÍNEZ SOLARES, J.M., 1983. Sismicidad del área ibero-magrebí. Madrid, Instituto Geográfico Nacional, Presidencia de Gobierno, pp. 203-261.

MILLER, J.C., MILLER J.N., 1988. *Statistics for analytical chemistry*, second edition. Eds Ellis Horwood, London, England.

MORAD S. AND FELITSYN S., 2001. Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis. *Sedimentary Geology* 143, pp. 259-264.

MULLER, J., KYLANDER, M., MARTINEZ-CORTIZAS, A., WÜST R. A. J., WEISS, D., BLAKE K., BARRY, C., GARCIA-SANCHEZ, R., 2008. The use of principle component analyses in characterizing trace and major elemental distribution in a 55 kyr peat deposit in tropical Australia: Implications to paleoclimate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, pp. 449-463.

MUNRO, L.E., LONGSTAFFE, F.J. AND WHITE, C.D., 2007. Burning and boiling of modern deer bone: Effects on crystallinity and oxygen isotope composition of bioapatite phosphate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 249, pp. 90-102.

MUNKSGAARD, C.N., LIM, K., LIVINGSTONE, D., 2003. Rare earth elements as provenance indicators in North Australian estuarine and coastal marine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57, pp. 399-409.

NELSON, P.A. , SAUER N.J., 1984. An evaluation of postdepositional changes in the trace element content of human bone. *American Antiquity* 49, pp. 141-147.

MÜLLER, M., MURPHY, B., BURGHAMMER, M., SNIGIREVA I., RIEKEL, C., GUNNEWEG, J., PANTOS, E., 2006. Identification of single archaeological textile fibres from the cave of letters using synchrotron radiation microbeam diffraction and microfluorescence. *Applied Physics A*. 83, pp. 183-188.

NELSON, B.K., DENIRO, M.J., SCHOENINGER, M.J., DE PAOLO, D.J., 1986. Effects of diagenesis in strontium, carbon, nitrogen, and oxygen concentrations and isotopic composition of bone. *Geochimica et Cosmochimica* 50, pp. 1941-1949.

NEWSELY, H., 1989. Fossil bone apatite. *Applied Geochemistry* 3, Pergamon Press, pp. 233-246.

NIELSEN-MARSH, C. M., HEDGES, R. E. M., 1999. Bone porosity and the use of mercury intrusion porosimetry in bone diagenesis studies. *Archaeometry* 41, pp. 165-74.

OAKBERG, K., LEVY, T., SMITH, P., 2000. A method for skeletal arsenic analysis, applied to the chalcolithic copper smelting site of Shiqmim, Israel. *Journal of Archaeological Science* 27, pp. 895-901.

ODRIOZOLA, C.P., LINARES-CATELA, J.A., HURTADO-PÉREZ, V., 2010. Variscite source and source analysis: testing assumptions at Pico Centeno (Encinasola, Spain). *Journal of Archaeological Science* 37, pp. 3146-3157.

OLOFSSON, A., 2011. Provenancing flint artefacts with ICP–MS using REE signatures and Pb isotopes as discriminants: preliminary results of a case study from northern Sweden. *Archaeometry* 53, pp. 1142-1170.

OROZCO, T., 2000. Aprovisionamiento e intercambio. Analisis petrológico del utillaje pulimentado en la prehistoria reciente del País Valenciano (España). *British Archaeological Reports*, I.S. 867, Oxford.

PARDO GORDÓ, S., DIEZ CASTILLO, A., BERNABEU AUBÁN, J., 2009. Áreas y suelos: el tamaño de los yacimientos de superficie. Una propuesta metodológica. *SPAL* 18, pp. 41-52.

PARKER, R.B., 1968. Electron microprobe analysis of fossil bone and teeth. *Geological Society of America Special Paper* 101, pp. 415-416.

PARKER, R.B., TOOTS, H., 1970. Minor elements in fossil bone. *Geological Society of America Bulletin* 81, pp. 925-932.

PATE, D., AND BROWN K.A., 1985. The stability of bone strontium in the geochemical environment. *Journal of Human Evolution* 14, pp. 483-492.

PATE, D., AND JOHN T. HUTTON, 1988. The use of soil chemistry data to address post-mortem diagenesis in bone mineral. *Journal of Archaeological Science* 15, pp. 279-739.

PATE, D., J.T. HUTTON, R.A., GOULD, G.L., PRETTY, 1991. Alteration of in vivo elemental dietary signatures in archaeological bone: evidence from the Roonka Flat Dune, South Australia. *Archaeology of Oceania* 26, pp. 58-69.

PERSON, A., BOCHERENS, H., MARIOTTI, A. AND RENARD, M., 1996. Diagenetic evolution and experimental heating of bone phosphate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 78, pp. 37-54.

PATRICK, D., MARTIN, J.E., PARRIS, D.C., GRANDSTAFF, D.E., 2004. Paleoenvironmental interpretations of rare earth element signatures in mosasaurs (reptilia) from the upper Cretaceous Pierre Shale, central South Dakota, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 212, pp. 277-294.

PERSON, A., BOCHERENS, H., SALIÈGE, J. F., PARIS, F., ZEITOUN, V. AND GÉRARD, M., 1995. Early Diagenetic Evolution of Bone Phosphate: An X-ray Diffractometry Analysis. *Journal of Archaeological Science* 22, pp. 211-221.

PERSON, A., BOCHERENS, H., MARIOTTI, A., RENARD, M., 1996. Diagenetic evolution and experimental heating of bone phosphate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 78, pp. 37-54.

PIEPENBRINK, H., 1986. Two examples of biogenous dead bone decomposition and their consequences for taphonomic interpretation, *Journal of Archaeological Science* 13, Academic Press Limited, pp. 417-430.

PIEPENBRINK, H., 1989. Examples of chemical changes during fossilisation. *Applied Geochemistry* 3, Pergamon Press, pp. 273-280.

PIKE, A.W.G, RICHARD, M.P., 2002. Diagenetic arsenic uptake in archaeological bone. Can we really identify copper smelters? *Journal of Archaeological Science* 29, pp. 607-11.

POLLARD, A.M., HERON, C., 1996. *Archaeological Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

POUGH, F., H., 1996. A field guide to rocks and minerals. The Peterson field guide series. Houghton Mifflin Company. New York.

PRICE, T.D., KAVANAGH, M., 1982. Bone composition and the reconstruction of diet: examples from the Midwestern United States. *Midcontinental Journal of Archaeology* 7, pp. 63-79.

PRICE, T.D., MANZANILLAS., L., MIDDLETON, W.D., 2000. Immigration and the ancient city of Teotihuacan in Mexico: a study using strontium isotope ratios in human bone and teeth. *Journal of Archaeological Science* 27, pp. 903-913.

P.S. Analytical, PSA 10.055 Millennium Excalibur, User Manual. Microben SA,2000 Barcelona.

RAE, A., HEDGES, R.E.M., IVANOVICH, M., 1989. Further studies for uranium-series dating of fossil bone. *Applied Geochemistry* 3, Pergamon Press, pp. 331-338.

RASMUSSEN, K. L., BOLDSSEN, J. L., KRISTENSEN, H. K., SKYTTE, L., HANSEN, K. L., MØLHOLM, L., GROOTES, P. M., NADEAU, M.-J., ERIKSEN, K. M. F., 2008. Mercury levels in Danish medieval human bones, *Journal of Archaeological Science* 35, pp. 2295-306.

RASMUSSEN, K.L., BJERREGAARD, P., HALKJAER GOMMESEN, P., LASS JENSEN, O., 2009. Arsenic in Danish and Swedish Mesolithic and Neolithic human bones – diet or diagenesis? *Journal of Archaeological Science* 36, pp. 2826-2834.

RASMUSSEN, K.L., TORINO, M., GLASTRUP, J., RAMSEYER, N.T., BJERREGGAARD, P., 2012a. On the embalment of S. Francesco Caracciolo. *Archaeometry* 54, pp. 1100-1113.

RASMUSSEN, K. L., KUČER, J., SKYTTE, L., KAMENÍK, J., HAVRÁNEK, V., SMOLÍK, J., VELEMÍNSKÝ, P., LYNNERUP, N., BRUZEK, J., VELLEVA, J., 2012b. Was He Murdered Or Was He Not?—Part I: Analyses of Mercury in the Remains of Tycho Brahe. *Archaeometry*, doi: 10.1111/j.1475-4754.2012.00729.x

REBOCHO, J., CARVALHO, M.L., MARQUES, A.F., FERREIRA, F.R., CHETTLE, D.R., 2006, Lead post-mortem intake in human bones of ancient populations by <sup>109</sup>Cd-based X-ray fluorescence and EDXFR. *Talanta* 70, pp. 957-961.

REICHE, I., FAVRE-QUATTROPANI, L., CALLIGARO, T., J. S., BOCHERENS, H., CHARLET, L., MENU, M., 1999. Trace element composition of Archaeological Bones and postmortem alteration in the burial environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, pp. 656-662.

REICHE, I., FAVRE-QUATTROPANI, L., VIGNAUD, C., BOCHERENS, H., CHARLET, L. AND MENU, M., 2003. A multi-analytical study of bone diagenesis: the Neolithic site of Bercy (Paris, France). *Measurement Science and Technology* 14, pp. 1608-1619.

ROCA-PEREZ, L., GIL, C., CERVERA, M.L., GONZÁLVEZ, A., RAMOS-MIRAS, J., PONS, V., BECH, J., BOLUDA, R., 2010. Selenium and heavy metals content in some Mediterranean soils. *Journal of Geochemical Exploration* 107, pp. 110-116.

RODRÍGUEZ, P., BADIOLA, E.R., CARRACEDO J.C., PAIS, F.J., GUILLOU, H., PÉREZ, F.J., 2002. Necrópolis de la Cucaracha: únicos enterramientos con restos humanos asociados a una erupción prehistórica de la Palma. *Estudios Geológicos*. 58, pp. 55-69.

ROGERS, K.D. AND DANIELS, P., 2002. An X-Ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure. *Biomaterials* 23, pp. 2577-2585.

ROSELLÓ MESQUIDA, M., RUIZ VAL, E., 1996. La necrópolis occidental de la Valencia romana. *Saitabi* 46, pp. 147-168.

RUNIA, L.T., 1987. The chemical analysis of prehistoric bones. A paleodietary and eoarchaeological study of Bronze Age West Friesland. *BAR International Series* 363.

SAIANO, F., SCALENGHE, R., 2009. An anthropic soil transformation fingerprinted by REY patterns. *Journal of Archaeological Science* 36, pp. 2502-2506.

SCHAETZL, R.J., ANDERSON, S., 2005. *Soils: Genesis and Geomorphology*. Cambridge University Press.

SCHLEZINGER, D.R. HOWES, B.L., 2000. Organic phosphorus and elemental ratios as Indicators of prehistoric human occupation. *Journal of Archaeological Science* 27, pp. 479-492.

SCHOENINGER, MARGARET, J., 1979. Diet and status at Chalcatzingo: Some empirical and technical aspects of strontium analysis. *Journal of Physical Anthropology* 51, pp. 295-310.

SCHOENINGER, MARGARET J., KATHERINE M. MOORE, MATHEW L. MURRAY, KINGSTON., J.D., 1989. Detection of bone preservation in archaeological and fossil samples. *Applied Geochemistry* 3, Pergamon Press, pp. 281-292.

SCHMIDT-SCHULTZ, T.H., SCHULTZ, M., 1999. Intact protein molecules in archaeological bones – Bone matrix as a treasure chest of ancient di-seases and living conditions. *American Journal of Physical Anthropology. Annual Meeting Issue 1999*, Wiley-Liss, p. 230.

SCHULTZ, J.J., WARREN, M.W., KRIGBAUM, J.S., 2008. Analysis of human cremains: gross and chemical methods. *The Analysis of Burned Human Remains* 4, pp. 75-94.

SHACKELY, M. S., 1998. Gamma rays, X-rays and stone tools: some recent advances in archaeological geochemistry, *Journal of Archaeological Science* 25, pp. 259-70.

SHACKELY, M.S., 2008. Archaeological petrology and the archaeometry of lithic materials. *Archaeometry* 50, pp. 194-215.

SHIPMAN, P., FOSTER, G., SCHOENINGER, M., 1984. Burnt bone and teeth: an experimental study of color, morphology, crystal structure and shrinkage. *Journal of Archaeological Science* 11, pp. 307-325.

SILLEN, A., 1981. Strontium and diet at Hayonim Cave, *American Journal of Physical Anthropology* 56, pp. 131-137.

SILLEN, A., KAVANAGH, M., 1982. Strontium and paleodietary research: a review. *Yearbook of Physical Anthropology*. 25, pp. 67-90.



SILLEN, A., SEALY, J.C., VAN DER MERWE, N. J., 1989. Chemistry and paleodietary research: no more easy answers. *American Antiquity* 54, pp. 504-512.

SQUIRES, K.E., THOMPSON, T.J.U., ISLAM, M., CHAMBERLAIN, A., 2011. The application of histomorphometry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy to the analysis of early Anglo-Saxon burned bone. *Journal of Archaeological Science* 38, pp. 2399-2409.

SNÄLL, S. AND LILJEFORS, T., 2000. Leachability of major elements from minerals in strong acids. *Journal of Geochemical Exploration* 71, pp. 1-12.

STEANDMAN, L.T., BRUDEVOLD, F., SMITH, F.A., 1958. Distribution of strontium in teeth from different geographic areas. *Journal of the American Dental Association* 57, p. 340.

STINER, M.C., KUHN, S.L., WEINER, S., BAR-YOSEF, O., 1995. Differential burning, recrystallization, and fragmentation of archaeological bone. *Journal of Archaeological Science* 22, pp. 223-237.

SUBIRÀ, M.E, MALGOSA, A., 1993. The effect of cremation on the study of trace elements. *International Journal of Osteoarchaeology* 3, pp. 115-118.

SUROVELL, T.A. AND STINER, M.C., 2001. Standardizing Infra-red measures of bone mineral crystallinity: an experimental approach. *Journal of Archaeological Science* 28, pp. 633-642.

TIMAR-BALAZSY, A., EASTOP, D., 2011. *Chemical principles of textile conservation*. Routledge, New York.

THOMAS, R., 2008. Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners, second edition. Eds Taylor and Francis Group, New York, United States.

TOOTS, H., VOORHIES M.R., 1965. Strontium in fossil bones and the reconstruction of food chains. *Science* 149, pp. 854-855.

TRUEMAN, C.N., BENTON, M.J., 1997. A geochemical method to trace the taphonomic history of reworked bones in sedimentary settings. *Geology* 25, pp. 263-266.

TRUEMAN, C.N., TUROSS, N., 2002. Trace elements in recent and fossil bone apatite. In: Kohn, M.J., Rakovan, J., Hughes, J.M. (Eds.), *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance*. Mineralogical Society of America. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 48, pp. 489-521.

TRUEMAN, C. N. G., BEHRENSMEYER, A. K., TUROSS N., WEINER, S., 2004. Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: diagenetic mechanisms and role of sediment pore fluids. *Journal of Archaeological Science* 31, pp. 721-739.

TRUEMAN, C.N., 2004. Forensic geology of bone mineral: geochemical tracers for post-mortem movement of bone remains. In k. Pye and D.J. Croft eds. *The Geological Society of London. Forensic Geosciences, Principles, Techniques and Applications*, pp. 249-256.

TRUEMAN, C. N. G., BEHRENSMEYER A. K., POTTS R., TUROSS, N., 2006. High-resolution records of location and stratigraphic provenance from the rare earth element composition of fossil bones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4343-4355.

TRUEMAN, C.N., PALMER, M.R., FIELD, J., PRIVAT, K., LUDGATE, N., CHAVAGNAC, V., EBERTH, D.A., CIFELLI, R., ROGERS, R.R., 2008a. Comparing rates of recrystallisation and the potential for preservation of biomolecules from the distribution of trace elements in fossil bones. *General Paleontology ( Taphonomy and Fossilization)* 7, pp. 145-158.

TRUEMAN, C.N., PRIVAT, K., FIELD, J., 2008b. Why do crystallinity values fail to predict the extent of diagenetic alteration of bone mineral? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 266, pp. 160-167.

TRUEMAN, C.N., KOCSIS, L., PALMER, M.R., DEWDNEY, C., 2011. Fractionation of rare earth elements within bone mineral: A natural cation exchange system. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 310, pp. 124-132.

TUROSS, N., 1989. Albumin preservation in the Taima-taima mastodon skeleton. *Applied Geochemistry* 4, no. 3, Pergamon Press, pp. 255-260.

TUROSS, N., BEHRENSMEYER, K., EANESM, E.D., 1989a. Strontium increases and crystallinity changes in taphonomic and archaeological bone. *Journal of Archaeological Science* 16, pp. 661-672.

TUROSS, N., BEHRENSMEYER, K., EANESM, E.D., FISHER, W., HARE, P.E., 1989b. Molecular preservation and crystallographic alterations in a weathering sequence of wildbeest bones. *Applied Geochemistry* 3, Pergamon Press, pp. 261-270.

TÜTKEN, T., VENNEMANN, T., 2011. Fossil bones and teeth: Preservation or alteration of biogenic compositions? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 310, pp. 1-8.

TYKOT, R.H., 2002. Chemical fingerprinting and source tracing of obsidian: the central Mediterranean trade in black gold. *Accounts of Chemical Research* 35, pp. 618-627.

UMETRICS, 2008. User Guide to SIMCA-P+, version 12, Kinnelon, USA.

VELASCO VASQUEZ, J., ARNAY DE LA ROSA, M.; GONZÁLEZ REIMERS, E. Y BARROS LÓPEZ, N., 1997. Paleodietary analysis on the prehistoric population of El Hierro (Canary Islands). *Biological Trace Element Research* 59, pp. 207-213.

VITAL, H., STATTEGGER, K., GARBE-SCHONBERG, C. D., 1999. Composition and trace-element geochemistry of detrital clay and heavy-mineral suites of the lowermost Amazon River: a provenance study. *Journal of Sedimentary Research Section* 69, pp. 563–575.

VOGEL, J. C., 1978. Isotopic assessment of the dietary habits of ungulates. *South African Journal of Science* 74, pp. 298-301.

VOGEL, J. C., VAN DER MERWE, N. J., 1977. Isotopic evidence for early maize cultivation in New York State. *American Antiquity* 42, pp. 238-42.

WALDRON, T., 1983. Lead in ancient bones. G. Hart, eds. Toronto: Irwin Clarke. *Disease in Ancient Man*, pp. 172-182.

WALKER, P.L., MILLER, K.P., 2005. Time, temperature, and oxygen availability : an experimental study of the effect of environmental conditions on the color and organic content of cremated bone. *American Journal of Physical Anthropology Supplement* 40, p. 222.

WESTERHUIS J.A., VAN VELZEN E.J.J., HOEFSLOOT H. C. J., SMILDE A.K., 2008a. Discriminant Q2 (DQ2) for improved discrimination in PLSDA Models. *Metabolomics* 4, pp. 293-296.

WESTERHUIS J.A., HOEFSLOOT H.C.J., SMIT S., VIS D.J., SMILDE A.K., VAN VELZEN E.J.J., VAN DUIJNHOFEN J.P.M., VAN DORSTEN F.A., 2008b. Assessment of PLSDA cross validation. *Metabolomics* 4, pp. 81-89.

WEINER, S., W. TRAUB, H. ELSTER, AND M.J. DENIRO, 1989. The molecular structure of bone and its relations to diagenesis. *Applied Geochemistry*, 3, Pergamon Press, pp. 231-232.

WILLIAMS, C.T., 1989. Trace elements in fossil bone. *Applied Geochemistry* 3, Pergamon Press, pp. 247-248.

WILLIAMS, C.T., HENDERSON, P., MARLOW, C.A., MOLLESON, T.I., 1997. The environment of deposition indicated by the distribution of rare earth elements in fossil bones from Olduvai Gorge, Tanzania. *Applied Geochemistry* 12, pp. 537-547.

WILLIAMS-THORPE, O., WEBB, P.C., JONES, M.C., 2003. Non-destructive geochemical and magnetic characterisation of Group XVIII dolerite stone axes and shaft-hole implements from England. *Journal of Archaeological Science* 30, pp. 1237-1267.

WILSON, C.A., DAVIDSON, D.A., CRESSER, M.S., 2008. Multi-element soil analysis: an assessment of its potential as an aid to archaeological interpretation. *Journal of Archaeological Science* 35, pp. 412-424.

WISE B, .M., SHAVER, J.M., GALLAGHER, N.B., WINDIG, W., BRO, R., KOCH, S.K., 2006. PLS\_Toolbox 4.0. Eigenvector Research, Inc., Wenatchee, WA, USA.

WOLD, S., SJÖSTRÖM, M., ERISKSSON, L., 2001. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 58, pp. 109-113.

XU, D.R., WANG, Z.L., CHEN, H.Y., HOLLINGS, P., JANSEN, N. H., ZHANG, Z.C., WU, C.J., 2014. Petrography and geochemistry of the Shilu Fe–Co–Cu ore district, South China: Implications for the origin of a Neoproterozoic BIF system. *Ore Geology Reviews* 57, pp. 322-350.

YOO, Y.C., LEE, S.K., YANG, J.Y., IN, S.W., KIM, K.W., CHUNG, K.H., CHUNG, M.G., CHOUNG, S.Y., 2002. Organ distribution of heavy metals in autopsy material from normal Korean. *Journal of Health Science* 48, pp. 186-194.

ZAICHICK, S., ZAICHICK, V., KARANDASHEV,V., NOSENKO, S., 2010. Accumulation of rare earth elements in human bone within the lifespan. *Metallomics* 3, pp. 186-194.

ZAPATA J., PÉREZ-SIRVENT,C., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M.J., TOVAR, P., 2006. Diagenesis, not biogénesis: two late Roman skeletal examples. *Science of the Total Environment* 369, pp. 357-368.

ZHANGDOG,J., FUCHUN, L., JUNJI, C., SUMIN, W., JIMIN Y., 2006. Geochemistry of Daihai lake sediments, Inner Mongolia, north China: Implications for provenance, sedimentary sorting, and catchement weathering. *Geomorphology* 80, pp. 147-163.

## **ANEXO A**

El anexo A comprende los datos del capítulo II que se presentan en siete tablas (A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7). Se muestran los datos que corresponden a las muestras certificadas y muestra control para poder observar la precisión y la reproducibilidad de la metodología analítica empleada.

STB	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV	STBmed	$\bar{x}\pm s$																								
Ca	400	10	397	8	392	2	398	4	390	7	380	20	387	8	269	3	417	3	370	20	389	4	412	5	386	7	376	5	395	11	407	9	360	20	354	7	373	7	350	20	380	20	382.46	1.10	383	8	400	20	380	30
Sr	300	30	270	20	297	9	300	10	279	7	300	20	286	6	289	10	321	9	270	10	274	7	286	8	290	130	290	130	283	7	284	8	237	5	271	9	272	2	280	20	260	10	278	8	180	40	276.8	15	280	30
Mg	7140	280	6700	140	7200	190	7300	160	6900	170	7600	350	7270	120	7460	270	8150	200	7250	350	6950	600	7100	200	7224	6	7324	4	7280	170	7180	200	6460	130	6880	210	6960	30	7470	490	7180	380	7290	200	7080	1030	7250	20	7190	320
Zn	174	2	202	3	201	1	207	2	116	3	149	5	199	9	209.3	1.2	198	6	177	6	177	7	185	8	183	3	187	5	175	3	178	2	173	4	175	6	158	2	160	6	163	10	174	5	167	2	180	5	178	21
Cu	1.24	0.03	2.6	0.2	2.69	0.13	2.27	0.15	0.271	0.015	0.8	0.2	2.2	0.3	2.44	0.14	2.87	0.15	2.5	0.2	2.9	0.2	1.7	0.2	2.79	0.14	1.74	0.11	3.2	0.4	1.64	0.05	2.23	0.14	2.1	0.2	2.22	0.13	1.7	0.3	1.2	0.2	1.10	0.13	1.82	0.13	1.85	0.08	2.0	0.7
Ba	-	-	-	-	-	-	174	4	232	9	325	7	291	3	292	6	270	8	250	10	262.906	0.006	262	3	269	4	297	6	293.1	1.4	248	5	262	9	257	5	241	8	249	17	248	7	208	2	253	6	216	33		
V	-	-	-	-	-	-	0.5	0.2	1.4	0.3	4.8	0.2	1.7	0.2	1.58	0.05	1.0Q	-	1.21	0.13	3.2	0.2	0.7	0.2	0.8	0.2	0.72	0.15	0.2	0.3	1.0Q	-	1.0Q	-	1.3	0.4	0.0	0.2	5.61	0.15	1.3	0.3	0.2	0.4	0.8	0.2	1.1	1.6		
Mn	11.9	0.2	15.6	0.4	15.8	0.3	15.6	0.4	11.6	0.5	15.4	0.5	22.2	0.3	18.9	0.3	18.2	0.4	16.9	0.5	16.4	0.7	17.5	0.7	16.7	0.2	16.9	0.2	16.8	0.4	17.0	0.3	15.3	0.3	17.0	0.5	17.07	0.3	15.7	1.0	14.7	1.0	16.2	0.5	16.0	0.2	15.9	0.5	16	2
Cd	1.0Q	-	1.0Q	-	0.06	0.15	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	0.04	0.53	0.062	0.096	1.0Q	-	0.24	0.15	0.2	0.2	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	0.23	0.10	0.02	0.3	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	0.30	0.12	1.0Q	-	0.05	0.11
Pb	1.26	0.96	1.0Q	-	6	2	3.04	1.2	4.17	0.05	2.3	1.3	1.0Q	-	4.4	0.2	5.3	0.5	6	2	3	2	5.9	0.9	6.4	0.2	6	3	4.4	1.3	4	3	3.9	0.5	5	2	4.5	0.4	6.2	1.2	4.8	0.4	1.0Q	-	7	2	5.3	1.0	4.7	1.5
La	-	-	-	-	-	-	0.81	0.07	0.92	0.14	1.84	0.14	1.4	0.2	1.68	0.05	0.81	0.11	1.1	1.2	1.79	0.10	0.95	0.12	2.75	0.08	1.74	0.08	1.39	0.05	1.27	0.11	0.7	0.1	0.89	0.10	0.82	0.12	1.17	0.12	1.08	0.10	1.0Q	-	1.38	0.12	1.0	0.5		
Ce	-	-	-	-	-	-	2.35	0.13	3.5	0.7	1.0Q	-	3.8	0.3	4.5	0.2	1.2	0.3	1.0Q	-	6.8	0.7	1.1	0.2	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1	2
Pr	-	-	-	-	-	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	-	-
Nd	-	-	-	-	-	-	1.0Q	-	1.0Q	-	2.4	1.5	1.0Q	-	1.0Q	-	17.7	0.5	15.3	0.2	1.0Q	-	5.13	0.09	2.87	0.10	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	21.7	0.7	2.35	0.04	1.0Q	-	1.0Q	-	19.6	0.3	7.7	0.6	1.0Q	-	4	8
Sm	-	-	-	-	-	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	2.56	0.02	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	-	-
Eu	-	-	-	-	-	-	0.005	0.010	0.011	0.015	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	0.004	0.014	1.0Q	-	0.005	0.027	0.080	0.009	0.08	0.03	1.0Q	-	0.02	0.03	0.01	0.04	1.0Q	-	1.0Q	-	0.007	0.035	0.02	0.04	1.0Q	-	1.0Q	-	0.03	0.02	0.01	0.03		
Gd	-	-	-	-	-	-	0.04	0.03	0.402	0.015	0.4	0.2	0.54	0.02	0.77	0.02	0.28	0.09	0.56	0.03	0.40	0.13	0.13	0.15	0.84	0.02	0.47	0.05	0.44	0.08	0.40	0.05	0.44	0.03	0.69	0.03	0.3	0.2	0.42	0.02	0.7	0.2	0.21	0.12	0.45	0.06	0.4	0.2		
Tb	-	-	-	-	-	-	1.0Q	-	1.0Q	-	0.9	0.3	1.0Q	-	1.0Q	-	0.8	0.3	1.18	0.09	1.0Q	-	0.53	0.12	0.55	0.11	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	0.36	0.06	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.01	0.04	0.32	0.13	1.0Q	-	0.2	0.3
Dy	-	-	-	-	-	-	0.014	0.005	0.029	0.006	1.0Q	-	0.04	0.02	1.0Q	-	1.0Q	-	0.09	0.04	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	0.12	0.05	1.0Q	-	0.01	0.05	1.0Q	-	0.03	0.03	0.1	0.2	1.0Q	-	0.0004	0.02	0.14	0.06	0.057	0.013	0.01	0.06	0.03	0.05
Ho	-	-	-	-	-	-	0.21	0.05	0.277	0.004	0.53	0.04	0.293	0.014	1.0Q	-	0.055	0.100	0.00	0.03	0.097	0.059	0.10	0.13	0.03	0.05	0.096	0.021	0.13	0.04	0.06	0.02	0.04	0.02	0.014	0.09	0.02	0.05	0.17	0.03	1.0Q	-	1.0Q	-	0.16	0.03	0.095	0.14		
Er	-	-	-	-	-	-	16.275	0.013	19.8	0.7	19.6	0.6	22.5	0.4	24.6	0.5	16.8	0.5	18.9	1.0	17.7	0.8	16.71	0.14	16.1	0.5	17.2	0.3	19.02	0.11	15.8	0.2	20.3	0.8	21.7	0.3	17.5	0.8	16.47	1.09	17.1	0.7	17.9	0.3	18.2	0.4	15	2		
Tm	-	-	-	-	-	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	-	-		
Yb	-	-	-	-	-	-	0.06	0.02	0.062	0.008	0.27	0.02	0.050	0.008	0.07	0.03	0.062	0.011	0.165	0.004	0.077	0.013	0.105	0.007	0.028	0.013	0.074	0.009	0.039	0.011	0.046	0.002	0.067	0.007	0.048	0.013	0.0636	0.0015	0.07	0.02	0.08	0.02	1.0Q	-	0.06	0.03	0.06	0.05		
Lu	-	-	-	-	-	-	0.015	0.011	0.007	0.015	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	0.021	0.007	0.018	0.015	0.003	0.017	0.000	0.014	0.020	0.026	0.008	0.028	1.0Q	-	1.0Q	-	0.01	0.01	1.0Q	-	0.002	0.013	0.002	0.030	0.01	0.02	0.0206	0.0015	0.003	0.012	0.006	0.008		
Sc	-	-	-	-	-	-	0.001	0.006	0.023	0.009	0.103	0.036	0.004	0.016	0.03	0.02	1.0Q	-	1.0Q	-	0.002	0.006	1.0Q	-	1.0Q	-	0.026	0.014	1.0Q	-	0.037	0.002	1.0Q	-	0.057	0.007	0.03	0.02	1.0Q	-	0.11	0.02	0.07	0.02	0.03	0.02	0.02	0.04		
Y	-	-	-	-	-	-	0.21	0.02	0.362	0.031	0.28	0.06	0.41	0.02	0.460	0.011	0.3	0.4	0.420	0.014	0.378	0.031	0.413	0.005	0.28	0.03	0.405	0.026	0.41	0.04	0.37	0.01	0.40	0.03	0.409	0.014	0.36	0.02	0.38	0.05	0.34	0.03	0.34	0.02	0.39	0.02	0.31	0.06		
Cr	-	-	-	-	-	-	6.4	0.3	8.87	0.06	20.4	0.9	13.7	0.3	14.2	0.2	6.0	0.6	9.6	0.3	9.6	0.2	9.1	0.2	10.1	0.6	10.06	0.13	9.2	0.2	7.65	0.04	8.0	0.3	8.1	1.3	8.3	0.2	7.0	0.2	8.1	0.2	7.5	0.7	9	2	8	3		
Co	-	-	-	-	-	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	1.0Q	-	-	-		
Ni	-	-	-	-	-	-	3.19	0.15	4.8	0.2	8.6	0.5	8.14	0.29	6.06	0.18	5.1	0.4	6.2	0.6	5.5	1.2	6.2	0.4	4.5	0.2	5.2	0.5	5.4	0.2	4.1	0.3	4.2	0.5	4.54	0.13	5.65	0.06	4.64	0.15	4.3	0.2	5.4	0.5	5.1	0.3	4.5	1.3		

**A1. Bone Ash NIST 1400 (STB).** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x\pm st/\sqrt{n}$ ). Elementos mayoritarios, traza y REEs medidos por ICP-OES. Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca expresado en  $\text{mg/g}$ . Sesiones de medidas I-XXIV. Media (STBmed) y desviación estándar ( $\bar{x}\pm s$ ).



STB	I	$x \pm st/\sqrt{n}$	II	$x \pm st/\sqrt{n}$	III	$x \pm st/\sqrt{n}$	IV	$x \pm st/\sqrt{n}$	V	$x \pm st/\sqrt{n}$	VI	$x \pm st/\sqrt{n}$	VII	$x \pm st/\sqrt{n}$	VIII	$x \pm st/\sqrt{n}$	IX	$x \pm st/\sqrt{n}$	X	$x \pm st/\sqrt{n}$	XI	$x \pm st/\sqrt{n}$	XII	$x \pm st/\sqrt{n}$	XIII	$x \pm st/\sqrt{n}$	XIV	$x \pm st/\sqrt{n}$	XV	$x \pm st/\sqrt{n}$	XVI	$x \pm st/\sqrt{n}$	STBmed	$x \pm s$
La	0.50	0.04	0.75	0.04	0.68	0.03	0.72	0.01	0.53	0.05	0.70	0.06	0.66	0.02	0.64	0.01	0.61	0.02	0.71	0.02	0.606	0.004	0.707	0.008	0.457	0.005	0.49	0.02	0.41	0.02	0.48	0.04	0.60	0.11
Ce	0.79	0.06	1.21	0.06	1.10	0.07	1.18	0.03	0.84	0.08	1.14	0.08	1.08	0.04	1.08	0.02	1.02	0.03	1.17	0.03	0.98	0.02	1.18	0.01	0.742	0.005	0.81	0.02	0.66	0.03	0.78	0.06	0.99	0.2
Pr	0.094	0.011	0.143	0.004	0.17	0.02	0.15	0.01	0.086	0.010	0.14	0.01	0.136	0.003	0.136	0.004	0.125	0.002	0.146	0.011	0.119	0.005	0.1488	0.0004	0.086	0.002	0.097	0.005	0.075	0.004	0.092	0.009	0.12	0.03
Nd	0.37	0.04	0.588	0.009	0.59	0.02	0.62	0.05	0.39	0.02	0.59	0.11	0.47	0.03	0.49	0.04	0.55	0.02	0.63	0.05	0.52	0.03	0.65	0.03	0.0038	0.0002	0.41	0.07	0.313	0.009	0.38	0.05	0.5	0.2
Sm	0.23	0.02	0.31	0.02	0.273	0.011	0.49	0.03	0.20	0.02	0.32	0.02	0.294	0.009	0.46	0.04	0.296	0.008	0.50	0.01	0.26	0.01	0.41	0.02	0.337	0.004	0.225	0.006	0.17	0.02	0.22	0.05	0.31	0.10
Eu	0.078	0.001	0.107	0.007	0.09	0.02	0.19	0.01	0.066	0.005	0.106	0.003	0.098	0.015	0.18	0.02	0.105	0.006	0.189	0.002	0.090	0.003	0.152	0.004	0.06	0.006	0.079	0.006	0.056	0.004	0.08	0.015	0.11	0.04
Gd	0.071	0.005	0.094	0.004	0.092	0.008	0.119	0.007	0.062	0.007	0.10	0.01	0.095	0.013	0.108	0.011	0.085	0.002	0.11	0.01	0.082	0.004	0.11	0.01	0.067	0.005	0.072	0.006	0.053	0.002	0.062	0.003	0.09	0.02
Tb	0.0142	0.0005	0.017	0.002	0.020	0.006	0.019	0.003	0.008	0.002	0.019	0.003	0.017	0.004	0.020	0.002	0.015	0.003	0.0189	0.0004	0.013	0.002	0.020	0.002	0.010	0.001	0.0117	0.0008	0.0084	0.0006	0.0100	0.0013	0.015	0.004
Dy	0.050	0.003	0.064	0.004	0.069	0.012	0.09	0.02	0.041	0.005	0.08	0.02	0.072	0.004	0.088	0.003	0.062	0.004	0.086	0.004	0.059	0.009	0.088	0.003	0.050	0.005	0.0523	0.0006	0.036	0.006	0.044	0.003	0.06	0.02
Ho	0.009	0.002	0.013	0.003	0.018	0.007	0.0178	0.0009	0.006	0.002	0.020	0.003	0.0167	0.0006	0.019	0.004	0.015	0.002	0.019	0.002	0.0138	0.0015	0.0197	0.0008	0.0103	0.0007	0.011	0.002	0.0075	0.0011	0.009	0.002	0.014	0.005
Er	0.0261	0.0008	0.033	0.003	0.039	0.010	0.048	0.005	0.020	0.003	0.0465	0.0009	0.041	0.002	0.049	0.005	0.034	0.005	0.045	0.006	0.034	0.002	0.051	0.002	0.027	0.004	0.029	0.003	0.0201	0.0011	0.0248	0.0007	0.035	0.010
Tm	0.0042	0.0002	0.0045	0.0005	0.010	0.006	0.0069	0.0001	0.0009	0.0009	0.006	0.002	0.006	0.001	0.007	0.001	0.006	0.001	0.008	0.002	0.0051	0.0003	0.0075	0.0006	0.0039	0.0007	0.0040	0.0005	0.0025	0.0002	0.0037	0.0006	0.005	0.002
Yb	0.04	0.01	0.0240	0.0005	0.029	0.008	0.042	0.008	0.015	0.002	0.038	0.004	0.033	0.006	0.04	0.01	0.028	0.002	0.037	0.003	0.027	0.008	0.039	0.006	0.021	0.009	0.024	0.009	0.016	0.002	0.021	0.003	0.029	0.009
Lu	0.011	0.002	0.0048	0.0009	0.009	0.005	0.006	0.002	0.0008	0.0012	0.0075	0.0003	0.0053	0.0005	0.0062	0.0009	0.0047	0.0005	0.007	0.002	0.0046	0.0002	0.0074	0.0008	0.0036	0.0003	0.0043	0.0011	0.0027	0.0006	0.0033	0.0003	0.005	0.002
Sc	0.45	0.02	0.16	0.02	0.24	0.02	0.287	0.005	0.31	0.02	0.29	0.01	0.212	0.005	0.34	0.02	0.2804	0.009	0.51	0.01	0.289	0.004	0.31	0.03	0.315	0.008	0.26	0.02	0.94	0.09	0.72	0.02	0.4	0.2
Y	0.27	0.011	0.21	0.04	0.27	0.06	0.36	0.02	0.27	0.02	0.31	0.03	0.36	0.01	0.36	0.02	0.39	0.01	0.390	0.007	0.347	0.003	0.358	0.004	0.316	0.005	0.29	0.02	0.345	0.008	0.403	0.02	0.33	0.05
Ba	-	-	486	28	415	41	446	4	297	32	417	30	382	4	407	3	362	4	413	2	356	2	442	4	285.7	1.2	317	6	250	4	302	29	349	69
Bi	-	-	0.010	0.002	0.028	0.011	0.022	0.002	LOQ	-	0.020	0.005	0.0126	0.0007	0.0196	0.003	0.017	0.003	0.023	0.004	0.019	0.003	0.021	0.002	0.011	0.002	0.0127	0.0008	0.0079	0.0006	0.011	0.003	0.015	0.006
Cd	-	-	0.23	0.07	0.11	0.05	0.09	0.02	LOQ	-	0.034	0.002	0.057	0.009	0.08	0.02	0.03	0.01	0.11	0.03	0.021	0.007	0.05	0.02	0.032	0.005	0.032	0.004	0.05	0.03	0.06	0.01	0.06	0.05
Cr	-	-	0.57	0.07	0.86	0.09	0.99	0.01	1.75	0.11	1.6	0.14	1.31	0.12	1.46	0.13	1.39	0.06	0.98	0.03	1.42	0.04	1.21	0.05	1.530	0.098	1.34	0.04	2.16	0.13	2.3	0.2	1.3	0.5
Co	-	-	0.8	0.07	0.73	0.02	1.54	0.10	1.179	0.005	1.21	0.12	1.11	0.04	1.95	0.07	1.41	0.09	2.50	0.02	1.21	0.05	1.36	0.08	1.05	0.03	0.99	0.06	1.79	0.08	1.8	0.2	1.3	0.5
Cu	-	-	1.76	0.11	2.08	0.08	1.88	0.03	3.51	0.06	2.9	0.3	3.57	0.03	3.13	0.13	4.00	0.04	3.08	0.09	3.74	0.11	2.83	0.04	2.93	0.09	2.58	0.07	3.8	0.3	3.68	0.06	2.8	0.7
Pb	-	-	11.7	0.4	8.4	0.6	19.1	0.3	9.97	0.5	16.6	1.4	10.61	0.09	13.54	0.11	15.6	0.2	20.9	0.4	11.6	0.5	18.6	0.2	9.02	0.13	10.7	0.3	6.6	0.3	8.68	1.06	12	4
Li	-	-	0.649	0.096	0.89	0.08	0.90	0.04	1.79	0.04	1.7	0.2	1.01	0.05	0.96	0.09	1.00	0.04	1.83	0.02	1.33	0.04	1.27	0.08	1.55	0.07	0.95	0.04	6.00	0.13	3.5	0.8	1.6	1.4
Mn	-	-	14.03	1.2	16	3	18.8	0.5	23	2	21	2	21.0	0.6	22.2	0.4	22.4	0.4	25.0	0.2	22.8	0.5	19.4	0.5	25.73	0.13	21.6	0.3	46.98	1.12	45	2	23	9
Mo	-	-	0.27	0.05	0.4	0.2	0.29	0.03	0.16	0.05	0.33	0.04	0.30	0.01	0.31	0.04	0.33	0.01	0.32	0.02	0.294	0.007	0.28	0.04	0.279	0.011	0.27	0.04	0.33	0.05	0.35	0.04	0.28	0.05
Ni	-	-	18.2	1.2	17.3	0.2	36	4	28.4	0.4	28	2	25.5	1.2	46	2	30.79	1.15	52	2	26.9	0.7	32	2	23.8	0.7	22.5	0.2	37	2	38	5	29	10
Sr	-	-	225	42	248	61	332	6	273	21	328	25	369	8	388	5	347	7	355	2	318	6	339	5	290.4	0.2	297	2	355	5	438	43	306	55
Ti	-	-	0.017	0.002	0.4	0.2	0.00	0.02	LOQ	-	0.04	0.01	0.0004	0.0003	0.0006	0.0007	0.006	0.003	0.001	0.002	0.002	0.002	0.021	0.003	0.008	0.001	0.012	0.004	0.005	0.001	0.01	0.003	0.03	0.10
Tl	-	-	440	30	470	20	680	50	853	6	740	80	570	20	820	40	750	30	1260	10	750	10	710	70	699	2	560	20	1500	60	1350	140	760	320
V	-	-	LOQ	-	1.5	0.7	0.8	0.2	1.8	0.2	1.66	0.05	1.12	0.03	1.16	0.05	1.41	0.10	1.21	0.03	1.21	0.04	0.96	0.04	1.23	0.02	1.203	0.005	2.8	0.2	2.43	0.04	1.3	0.5
Zn	-	-	86	7	90	10	117	4	127	6	120	10	140	4	146	3	138	4	139.7	1.0	146	4	130	2	145.1	0.4	129.3	1.3	216	2	222	9	130	40

**A2. Bone Ash NIST 1400 (STB).** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ). Elementos traza y REEs medidos por ICP-MS. Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Sesiones de medidas I-XVI. Media (STBmed) y desviación estándar ( $\bar{x} \pm s$ ).

[IV]

MF	I	x±st/√n	II	x±st/√n	III	x±st/√n	IV	x±st/√n	V	x±st/√n	VI	x±st/√n	VII	x±st/√n	VIII	x±st/√n	IX	x±st/√n	X	x±st/√n	XI	x±st/√n	XII	x±st/√n	XIII	x±st/√n	XIV	x±st/√n	XV	x±st/√n	XVI	x±st/√n	XVII	x±st/√n	XVIII	x±st/√n	XIX	x±st/√n	MFmed	xts				
Ca	403	6	390	20	380	7	368	9	360	10	398	7	370	30	380	30	402	7	380	20	380	50	400	20	360	20	354	6	335	2	350	20	380	20	380	30	334	8	370	20				
Sr	1060	50	1040	20	1170	20	1050	10	970	40	1094	6	960	50	960	20	1010	30	1000	20	920	20	1040	50	840	40	939	8	920	20	960	10	850	40	930	30	900	30	980	80				
Mg	2700	30	2690	70	3040	70	2860	80	2680	80	2960	80	2720	60	2600	190	2710	60	2720	30	2530	50	2820	140	2430	40	2580	40	2510	140	2780	60	2560	130	2630	200	2370	220	2680	170				
Zn	178.8	1.4	138	5	161	4	164	4	171	2	165	3	155.34	1.06	150	4	163	4	159	2	140.8	1.2	161	7	149	2	144.2	1.2	136.8	0.4	135.8	0.4	140	20	151	7	142	2	150	10				
Cu	4.6	0.2	2.1	0.2	3.3	0.3	3.6	0.2	4.01	0.3	5.00	0.12	3.83	0.10	4.1	0.2	3.2	0.2	4.12	0.12	3.5	0.2	3.5	0.3	2.83	0.08	3.5	0.2	3.21	0.06	3.5	0.2	2.8	0.5	2.8	0.4	2.9	0.2	3.5	0.7				
Ba	-	-	141	6	170	3	167	3	160.1	0.8	174.73	0.10	150.86	0.96	148	4	156	4	152	2	154	2	170.6	7.6	145	2	146.78	1.05	146	2	143.2	0.9	144	19	149	6	116	4	144	14				
V	-	-	13.98	0.47	17.4	0.3	17.3	0.3	16.21	0.14	17.63	0.04	14.0	0.7	15.6	0.3	17.84	0.05	15.5	0.5	14.0	0.4	15.2	0.04	13.2	0.6	13.9	0.4	15.01	0.06	13.34	0.05	19	2	14.7	0.9	13.6	0.3	15	2				
Mn	32.3	0.7	27.8	1.3	32.9	0.6	32.7	0.6	30.9	0.3	31.04	0.15	28.2	0.2	27.5	0.8	29.6	0.8	29.9	0.4	27.20	0.14	30.9	1.2	25.9	0.5	28.1	0.2	26.6	0.4	27.35	0.06	27	3	29.2	1.2	25.62	1.10	29	2				
Cd	0.05	0.2	LOQ	-	LOQ	-	0.2	0.2	LOQ	-	LOQ	-	0.07	0.2	0.23	0.06	0.07	0.41	0.4	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.2	0.1	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.3	0.2	0.08	0.12		
Pb	LOQ	LOQ	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.5	0.8	LOQ	-	LOQ	-	2	3	0.14	1.16				
La	0.80	0.07	0.64	0.08	0.79	0.13	0.85	0.04	1.14	0.22	0.36	0.13	0.79	0.09	1.59	0.08	0.53	0.02	1.25	0.06	1.09	0.05	1.00	0.06	0.41	0.03	0.51	0.02	0.504	0.035	0.95	0.13	0.73	0.14	LOQ	-	1.12	0.10	0.8	0.3				
Ce	3.5	0.5	3.5	0.3	LOQ	-	3.6	0.2	4.2	0.4	LOQ	-	LOQ	-	6.7	0.5	0.8	0.5	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	1.2	1.9		
Pr	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	-	-	-	-
Nd	LOQ	-	LOQ	-	2.8	0.7	LOQ	-	LOQ	-	19.31	0.11	14.9	0.2	LOQ	-	5.26	0.09	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	20.8	0.7	2.4	0.4	0.167	0.103	0.2	0.4	19.3	0.7	7.6	0.3	LOQ	-	5	8				
Sm	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	2.6	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	-	-	-	-
Eu	0.03	0.02	0.030	0.007	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.010	0.010	LOQ	-	0.02	0.02	0.11	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.012	0.008	0.004	0.006	LOQ	-	0.01	0.03	0.03	0.02	LOQ	-	LOQ	-	0.04	0.01	0.02	0.03				
Gd	0.20	0.05	0.23	0.14	0.40	0.07	0.25	0.02	0.45	0.03	LOQ	-	0.27	0.03	0.14	0.04	LOQ	-	0.22	0.02	0.20	0.07	0.18	0.03	0.20	0.02	0.41	0.07	0.12	0.06	0.16	0.03	0.48	0.13	0.04	0.09	0.2	0.2	0.2	0.1				
Tb	LOQ	-	LOQ	-	0.5	0.4	LOQ	-	LOQ	-	0.8	0.2	1.16	0.02	LOQ	-	0.54	0.17	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.41	0.14	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.96	0.04	0.2	0.06	LOQ	-	0.2	0.3				
Dy	0.068	0.0103	0.08	0.04	LOQ	-	0.055	0.004	LOQ	-	LOQ	-	0.06	0.02	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.00	0.04	LOQ	-	0.082	0.005	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.139	0.004	0.03	0.08	0.014	0.05	0.03	0.04		
Ho	0.49	0.07	0.51	0.02	0.5	0.2	0.449	0.005	0.01	0.02	0.26	0.08	0.19	0.05	0.274	0.030	0.25	0.03	0.21	0.01	0.249	0.004	0.21	0.01	0.20	0.10	0.18	0.02	0.16	0.07	0.29	0.02	0.16	0.01	0.03	0.03	0.28	0.04	0.26	0.15				
Er	0.3	0.003	0.2	0.03	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.1	0.07	0.08	0.05	LOQ	-	0.03	0.09	0.05	0.04	0.23	0.12	0.20	0.15	0.2	0.2	0.03	0.02	LOQ	-	0.48	0.11	0.12	0.08	0.10	0.13				
Tm	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	-	-	-	-
Yb	0.083	0.012	0.0792	0.0002	0.24	0.03	0.06	0.02	0.05	0.02	0.077	0.012	0.161	0.003	0.084	0.014	0.107	0.007	0.076	0.009	0.054	0.005	0.06	0.02	0.07	0.02	0.06	0.04	0.07	0.02	0.070	0.014	0.099	0.005	LOQ	-	0.08	0.02	0.08	0.04				
Lu	0.002	0.008	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.029	0.007	0.001	0.008	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.002	0.003	0.008	0.014	LOQ	-	LOQ	-	0.002	0.008	0.007	0.02	LOQ	-	LOQ	-	0.00	0.01				
Sc	LOQ	-	LOQ	-	0.019	0.008	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.0106	0.002	LOQ	-	LOQ	-	0.06	0.01	0.02	0.02	LOQ	-	0.01	0.02				
Y	0.10	0.02	0.17	0.03	LOQ	-	0.114	0.009	0.11	0.01	0.09	0.13	0.185	0.008	0.14	0.02	0.18	0.02	0.14	0.02	0.18	0.02	0.162	0.030	0.13	0.04	0.15	0.01	0.13	0.03	0.155	0.017	0.12	0.02	0.099	0.002	0.17	0.03	0.13	0.03				
Cr	18.20	1.11	22.2	0.7	26.4	0.6	22.98	0.06	24.9	0.5	13.09	0.8	19.07	0.2	18.5	0.4	18.8	0.6	17.8	0.3	19.96	0.15	16.97	0.03	17.0	0.8	17.01	0.4	17.3	0.5	16.3	0.8	17.4	1.3	15.87	0.07	19.9	0.5	19	3				
Co	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	-	-	-	-
Ni	LOQ	-	0.5	0.2	1	2	0.62	0.04	0.5	0.2	1.4	0.2	0.6	0.2	0.4	0.8	1.24	0.04	0.33	0.11	0.4	0.3	0.41	0.14	LOQ	-	0.4	0.2	1.1	0.2	0.4	0.3	0.04	0.04	0.5	0.3	0.5	0.5	0.6	0.4				

**A3.**Muestra control (MF). Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ). Elementos mayoritarios, traza y REEs medidos por ICP-OES. Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca expreso en  $\text{mg/g}$ . Sesiones de medidas I-XIX. Media (MFmed) y desviación estándar ( $\bar{x} \pm s$ ).

[V]

MF	I	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	II	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	III	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	IV	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	V	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	VI	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	VII	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	VIII	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	IX	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	X	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	XI	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	XII	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	XIII	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	XIV	$\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$	MFmed	$\bar{x} \pm s$
La	0.027	0.006	0.04	0.01	0.0300	0.005	0.047	0.006	0.016	0.007	0.035	0.003	0.037	0.001	0.051	0.005	0.036	0.005	0.050	0.002	0.029	0.007	0.035	0.003	0.027	0.003	0.035	0.006	0.035	0.010
Ce	0.025	0.003	0.05	0.02	0.042	0.012	0.06	0.01	0.027	0.001	0.048	0.003	0.050	0.004	0.063	0.007	0.049	0.007	0.064	0.007	0.04	0.01	0.0496	0.002	0.035	0.007	0.0463	0.0008	0.047	0.013
Pr	0.005	0.001	0.008	0.004	0.0054	0.0007	0.010	0.003	LOQ	-	0.008	0.001	0.008	0.003	0.011	0.002	0.007	0.002	0.0110	0.0008	0.005	0.002	0.008	0.003	0.0052	0.0006	0.0066	0.0009	0.007	0.002
Nd	0.017	0.002	0.03	0.01	0.024	0.005	0.05	0.02	0.013	0.007	0.031	0.003	0.036	0.003	0.05	0.02	0.035	0.014	0.047	0.005	0.0245	0.0006	0.03	0.02	0.021	0.006	0.030	0.005	0.03	0.01
Sm	0.07	0.01	0.14	0.04	0.091	0.008	0.23	0.02	0.075	0.007	0.111	0.011	0.118	0.007	0.252	0.014	0.106	0.005	0.1844	0.0102	0.081	0.009	0.101	0.003	0.065	0.005	0.101	0.008	0.12	0.06
Eu	0.024	0.001	0.05	0.02	0.033	0.003	0.09	0.03	0.026	0.001	0.042	0.006	0.0492	0.0008	0.104	0.004	0.041	0.002	0.07	0.01	0.031	0.004	0.040	0.003	0.023	0.006	0.040	0.003	0.05	0.03
Gd	0.004	0.001	0.008	0.002	0.005	0.001	0.010	0.002	0.0020	0.0007	0.006	0.002	0.0062	0.0009	0.009	0.002	0.007	0.001	0.010	0.002	0.004	0.002	0.007	0.003	0.004	0.001	0.005	0.002	0.006	0.002
Tb	0.0016	0.0004	0.006	0.002	0.002	0.001	0.003	0.001	LOQ	-	0.0014	0.0001	0.0017	0.0006	0.0019	0.0004	0.001	0.002	0.0023	0.0008	0.0008	0.0002	0.0015	0.0004	0.0010	0.0003	0.002	0.001	0.002	0.001
Dy	0.0024	0.0004	0.005	0.003	0.0027	0.0004	0.006	0.003	0.0004	0.0009	0.005	0.003	0.0039	0.0007	0.006	0.001	0.004	0.003	0.007	0.003	0.003	0.001	0.005	0.002	0.0028	0.0011	0.003	0.002	0.004	0.002
Ho	0.00049	4E-05	0.0012	0.0008	0.0005	0.0002	0.0013	0.0004	LOQ	-	0.0013	0.0004	0.0009	0.0005	0.0013	0.0005	0.0008	0.0002	0.0019	0.0003	0.00058	6E-05	0.0008	0.0007	0.0004	0.0002	0.0008	0.0004	0.0009	0.0004
Er	0.0010	0.0007	0.003	0.002	0.002	0.002	0.004	0.001	LOQ	-	0.0025	0.0007	0.002	0.002	0.003	0.002	0.0020	0.0009	0.004	0.001	0.0020	0.0007	0.0022	0.0007	0.001	0.001	0.0021	0.0008	0.0022	0.0009
Tm	0.0005	0.0002	0.0006	0.0005	0.0001	0.0002	0.0005	0.0005	LOQ	-	0.0003	0.0004	0.0004	0.0003	0.0003	0.0005	0.00017	7E-05	0.0008	0.0003	0.0002	0.0002	0.0004	0.0003	0.0001	0.0001	0.0004	0.0003	0.0003	0.0002
Yb	0.006	0.001	0.003	0.006	0.0014	0.0007	0.003	0.002	LOQ	-	0.002	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.0009	0.0005	0.003	0.003	0.0014	0.0008	0.002	0.002	0.0010	0.0006	0.001	0.001	0.0020	0.0013
Lu	0.0025	0.0003	0.0028	0.0008	0.0006	0.0003	0.001	0.001	LOQ	-	0.0004	0.0002	0.0007	0.0005	0.0008	0.0002	0.0003	0.0003	0.0011	0.0006	0.0005	0.0002	0.0004	0.0001	0.0003	0.0002	0.0004	0.0003	0.0008	0.0008
Sc	0.10	0.01	0.24	0.02	0.375	0.012	0.2	0.02	0.21	0.03	0.120	0.002	0.23	0.01	0.44	0.02	0.205	0.015	0.220	0.001	0.214	0.007	0.19	0.02	0.93	0.08	0.60	0.03	0.3	0.2
Y	0.019	0.008	0.025	0.002	0.030	0.003	0.04	0.01	0.025	0.002	0.0295	0.0002	0.041	0.002	0.056	0.004	0.035	0.002	0.040	0.001	0.030	0.003	0.033	0.006	0.036	0.004	0.046	0.007	0.035	0.010
Ba	-	-	195	49	160	6	240	2	150	2	197	2	188.2	0.8	242	4	188.02	0.7	252	5	160	2	180	2	131	8	180	10	180	40
Bi	-	-	LOQ	-	LOQ	-	0.001	0.003	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.0004	0.0002	LOQ	-	0.001	0.002	0.0001	0.0004	0.0009	0.0006	0.0005	0.0007	0.0007	0.0007	0.0003	0.0004
Cd	-	-	0.07	0.01	0.13	0.01	0.12	0.04	LOQ	-	0.14	0.04	0.075	0.005	0.076	0.003	0.07	0.01	0.12	0.02	0.073	0.007	0.092	0.013	0.08	0.02	0.11	0.02	0.08	0.03
Cr	-	-	14.60	0.01	13.23	0.07	11.8	0.4	17.0	0.7	12.6	0.2	15.8	0.3	15.8	0.5	13.4	0.3	12.2	0.6	16.2	0.3	13.4	0.3	24.3	0.5	21	2	14	4
Co	-	-	1.4	0.3	1.15	0.04	1.50	0.08	1.28	0.02	1.05	0.06	1.56	0.05	2.70	0.13	1.16	0.05	1.40	0.10	1.13	0.04	1.08	0.02	1.98	0.06	2.07	0.12	1.4	0.5
Cu	-	-	3.42	0.07	3.38	0.05	2.42	0.09	4.5	0.2	3.64	0.02	4.39	0.08	4.14	0.12	4.2	0.2	3.97	0.2	3.95	0.02	3.67	0.09	5.0	0.2	4.8	0.5	3.7	0.7
Pb	-	-	5.64	0.13	4.5	0.4	6.2	0.2	3.1	0.4	3.48	0.04	4.91	0.07	6.59	0.07	3.08	0.06	6.4	0.3	3.05	0.03	3.58	0.12	1.9	0.2	3.0	0.2	4	2
Li	-	-	1.4	1.4	1.41	0.10	1.75	0.11	3.3	0.2	1.81	0.08	2.22	0.07	3.6	0.2	2.22	0.07	2.5	0.2	2.92	0.10	1.89	0.14	14	2	8.1	0.4	3	3
Mn	-	-	29.42	0.03	29.6	0.2	29.5	0.7	37.3	1.4	32.9	0.9	39.5	0.8	42.3	0.7	32.37	1.03	34	2	43.7	0.6	37.8	0.7	80	2	84	9	39	18
Mo	-	-	0.50	2.13	0.55	0.06	0.51	0.05	0.36	0.04	0.51	0.05	0.58	0.07	0.567	0.006	0.542	0.006	0.50	0.03	0.50	0.07	0.49	0.04	0.53	0.06	0.63	0.07	0.48	0.06
Ni	-	-	25	27	21.0	1.0	30	3	23.3	0.5	18.5	0.5	28.42	1.13	51	2	20.8	0.5	27	2	19.3	0.5	18.7	0.7	28.5	0.8	35	3	25	9
Sr	-	-	908.856	0.002	975	6	1080	10	930	8	1160	20	1210	20	1230	10	1020	10	1160	30	990	20	1020	20	1170	50	1570	190	1030	180
Tl	-	-	0.03	1.80	0.10	0.04	LOQ	-	LOQ	-	0.0005	0.0001	0.008	0.003	0.007	0.004	0.003	0.004	0.025	0.003	0.009	0.002	0.02	0.005	0.005	0.001	0.012	0.002	0.02	0.03
Ti	-	-	608.51	1.14	580	10	590	30	750	30	455	8	740	20	1210	40	610	20	630	50	630	10	520	20	1353	33	1360	100	720	320
V	-	-	20	4	21.9	0.3	18.5	0.6	26.23	1.07	18.9	0.4	24.04	0.6	24.85	0.98	20.5	0.2	18.09	0.95	23.4	0.4	19.2	0.5	50.8	1.3	44	4	24	10
Zn	-	-	94	4	93.8	0.8	94	2	104	2	109	3	120.1	1.5	121.04	0.57	113.4	2.2	111	4	116	3	111	2	190	3	190	30	110	30

A4. Muestra control (MF). Concentraciones y desviaciones estándares ( $\bar{x} \pm st/\sqrt{n}$ ). Elementos traza y REEs medidos por ICP-MS. Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Sesiones de medidas I-XIV. Media (MFmed) y desviación estándar ( $\bar{x} \pm s$ ).

[VI]

STS	I	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	II	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	III	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	IV	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	V	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	VI	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	VII	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	VIII	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	IX	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	X	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	XI	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	XII	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	XIII	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	XIV	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	XV	$x_{\pm st}/\sqrt{n}$	STSmed	$\bar{x}_{\pm s}$		
Ca	54000	6000	55000	4000	60000	4000	60000	9000	64000	10000	59000	5000	43000	2000	62000	7000	87000	1000	42000	8000	110000	11000	62000	6000	36000	5000	55000	4000	61000	3000	60000	18000		
Sr	139	8	148	7	146	7	151.6	0.5	147	4	153	6	116	3	141	9	132	2	138	5	125	10	140	9	124	5	142	12	139	3	140	10		
Mg	11800	640	11600	600	11400	530	12000	60	11800	310	12000	400	9900	280	11200	210	10700	130	11700	410	11000	880	11600	640	9800	300	11600	870	11300	250	11300	690		
Zn	63	2	66	6	62.0	0.7	63.75	1.10	59.75	1.14	64	2	57.04	0.63	59.1	1.4	53.2	1.3	52.4	1.2	58	6	61	3	52	4	62	2	60	2	60	4		
Cu	22.9	1.3	24	2	22.8	0.4	23.99	0.6	23.5	0.6	24.0	0.6	19.7	0.5	21.9	0.8	22	0.9	20.4	0.3	21.8	1.2	22.2	1.0	19.4	1.4	21.5	0.8	22.2	0.5	22	2		
Ba	153.5	1.2	159	7	148	6	157	2	224	4	261	3	143	2	157.7	0.4	162.45	0.03	131	2	148	8	162	7	113	9	154	9	162	3	160	40		
V	38	2	44	4	42.9	0.4	42.89	1.03	38.9	0.7	42.309	1.005	34.2	0.3	39.12	0.97	38.7	1.4	33.4	0.6	43.1	1.2	40	2	35	2	40.1	1.3	39.4	0.9	39	3		
Mn	556	6	580	10	550	10	567	9	541	9	570	10	490.5	1.4	549	5	516	2	479	2	510	30	560	10	480	20	541	5	535	8	540	30		
Cd	LOQ	-	0.94	0.06	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.4	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.09	0.08	0.09	0.43		
Pb	11.9	1.5	14	2	7.3	0.9	10.3	0.7	10	2	9.4	0.4	8	2	8	2	7	3	10.3	1.2	8.58	0.07	5.85	1.12	7.8	0.8	7.4	1.2	9.0	0.7	9	2		
La	18.6	0.2	20.2	0.3	18.1	0.6	20.6	0.3	19.5	0.2	20.9	0.3	16.7	0.2	19.2	0.3	19.8	0.2	16.8	0.4	18.8	0.9	18.8	0.8	17.02	1.29	20.6	1.2	18.97	0.4	19.1	1.4		
Ce	20.9	0.7	17.9	0.4	28.4	1.2	29.9	0.5	25.8	0.4	24.99	0.2	20.8	0.5	23.5	0.4	21.9	0.2	16.3	0.5	22.4	1.4	17.6	1.2	19	2	24.4	1.3	22.4	0.5	23	4		
Pr	7.0	0.2	6.1	0.6	3.78	0.12	3.06	0.09	1.84	0.08	4.82	0.05	3.7	0.2	5.3	0.2	4.03	0.12	4.9	0.2	3.4	0.4	5.6	0.2	5.4	0.3	4.5	0.2	4.5	0.2	4.5	1.3		
Nd	18.9	0.4	21.5	1.0	14.8	0.5	18.5	0.4	16.9	0.2	16.8	0.2	13.4	0.3	25.20	0.05	17.53	0.03	14.2	0.3	16.5	0.9	20.5	0.7	17.0	1.2	16.4	0.9	17.7	0.4	18	3		
Sm	7.98	0.12	4.9	0.3	4.19	0.12	4.6	0.2	4.9	0.2	5.4	0.3	4.5	0.2	4.8	0.2	4.8	0.6	4.68	0.11	5.1	0.6	4.59	0.12	4.3	0.3	5.2	0.3	5.0	0.2	5.0	0.9		
Eu	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.01	0.05	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.00	0.02	0.001	0.006		
Gd	11.0	0.6	11.86	1.12	11.3	0.2	11.5	0.5	11.4	0.2	11.5	0.4	9.50	0.06	10.99	0.12	11.0	0.4	10	0.2	10	0.8	10.9	0.5	9.6	0.6	11.2	0.3	10.9	0.3	10.9	0.7		
Tb	0.68	0.04	1.04	0.11	0.04	0.11	0.60	0.02	0.203	0.006	0.07	0.06	LOQ	-	0.60	0.02	0.28	0.06	LOQ	-	LOQ	-	0.87	0.10	0.4	0.2	LOQ	-	0.34	0.05	0.3	0.3		
Dy	2.70	0.13	2.9	0.2	2.72	0.08	2.89	0.09	2.67	0.11	2.71	0.09	2.19	0.04	2.77	0.10	2.77	0.09	2.38	0.07	2.5	0.2	2.69	0.15	2.4	0.1	2.60	0.02	2.64	0.06	2.6	0.2		
Ho	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-
Er	441	4	640	20	490	20	550	9	369	6	600	8	406	5	632	7	590	10	420	8	490	30	530	20	530	40	580	40	520	10	520	80		
Tm	0.33	0.07	0.30	0.07	0.33	0.03	0.29	0.03	0.24	0.04	0.30	0.04	0.23	0.04	0.33	0.14	LOQ	-	0.15	0.05	0.27	0.02	LOQ	-	0.26	0.02	0.23	0.05	0.23	0.03	0.23	0.05		
Yb	0.99	0.04	1.10	0.10	1.01	0.02	1.04	0.03	1.002	0.005	1.11	0.02	0.91	0.01	1.02	0.03	1.02	0.04	0.89	0.01	1.03	0.06	1.04	0.04	0.86	0.05	1.05	0.04	1.00	0.02	1.01	0.07		
Lu	0.41	0.05	0.38	0.08	0.38	0.04	0.4	0.2	0.41	0.02	0.32	0.01	0.2	0.2	0.4	0.2	0.303	0.05	0.33	0.03	0.33	0.11	0.37	0.02	0.3	0.2	0.31	0.14	0.35	0.07	0.35	0.05		
Sc	4.88	0.05	5.5	0.3	4.9	0.2	5.34	0.10	4.95	0.10	5.31	0.07	4.19	0.05	5.03	0.06	4.9	0.2	4.33	0.08	4.7	0.3	4.9	0.2	4.3	0.3	5.09	0.30	4.89	0.10	4.9	0.4		
Y	10.69	0.10	11.7	0.6	10.7	0.4	11.7	0.2	11.1	0.2	11.6	0.2	9.34	0.08	10.97	0.12	10.70	0.12	9.7	0.2	10.3	0.5	10.6	0.5	9.6	0.7	11.1	0.7	10.7	0.2	10.7	0.7		
Cr	24.30	1.01	37	3	34.4	0.3	35.4	0.7	34.1	0.6	36.2	0.9	30.6	0.2	33.86	1.11	31.7	1.4	29.4	0.3	33	3	34	2	30	2	34.4	1.0	32.7	0.9	33	3		
Co	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	-	-	-	-
Ni	20.65	1.10	29	3	28	2	29.8	0.3	27.2	0.4	29.1	0.8	24.8	0.7	26.1	0.8	24.8	0.5	24.7	0.5	28	3	27.4	1.3	24.4	1.3	28.1	0.9	26.6	0.8	27	2		

A5. GBW07408 (STS). Concentraciones y desviaciones estándares ( $x_{\pm st}/\sqrt{n}$ ). Elementos mayoritarios, traza y REEs medidos por ICP-OES. Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca expreso en  $\text{mg/g}$ . Sesiones de medidas I-XV. Media (STSmed) y desviación estándar ( $\bar{x}_{\pm s}$ ).

[VII]

STS	I	$x \pm st/\sqrt{n}$	II	$x \pm st/\sqrt{n}$	III	$x \pm st/\sqrt{n}$	IV	$x \pm st/\sqrt{n}$	V	$x \pm st/\sqrt{n}$	VI	$x \pm st/\sqrt{n}$	VII	$x \pm st/\sqrt{n}$	VIII	$x \pm st/\sqrt{n}$	IX	$x \pm st/\sqrt{n}$	X	$x \pm st/\sqrt{n}$	XI	$x \pm st/\sqrt{n}$	XII	$x \pm st/\sqrt{n}$	XIII	$x \pm st/\sqrt{n}$	XIV	$x \pm st/\sqrt{n}$	XV	$x \pm st/\sqrt{n}$	STSmed	$\bar{x} \pm s$
La	33.4	0.6	32	2	31	6	30.1	1.2	39	2	32.8	0.6	33.2	0.6	34	2	33.2	1.3	32.7	0.6	31.45	1.01	23.1	0.9	19.31	0.11	21	3	55	4	32	2
Ce	53.4	0.8	50	3	44	8	48	2	51.1	1.3	54.0	1.2	55.0	1.3	46	2	55	2	46.7	1.3	51.5	1.5	37.0	1.2	27.58	0.34	33	5	79	5	49	2
Pr	8.23	0.13	8.0	0.4	6.8	1.3	7.08	0.3	8.41	0.13	8.21	0.13	8.3	0.3	8.1	0.5	8.2	0.3	7.8	0.4	7.7	0.2	5.3	0.2	4.275	0.012	4.7	0.7	12.1	0.9	7.6	0.3
Nd	36.2	0.8	35.7	1.2	31	6	31.3	0.9	40.4	0.8	29.4	0.5	29.7	0.5	40	3	36.5	1.2	38.1	1.5	35.24	1.02	22.86	1.07	19.64	0.27	19	3	56	5	33	2
Sm	5.95	0.13	5.8	0.2	5.2	1.2	6	0.2	5.5	0.2	6.18	0.12	6.3	0.2	5.5	0.3	5.7	0.3	5.7	0.2	5.89	0.10	3.92	0.07	3.09	0.03	3.2	0.5	8.6	0.6	5.5	0.3
Eu	1.12	0.04	1.17	0.04	1.05	0.2	1.14	0.03	1.11	0.01	1.21	0.03	1.26	0.01	1.10	0.04	1.16	0.04	1.14	0.06	1.18	0.03	0.78	0.04	0.61	0.01	0.619	0.098	1.71	0.12	1.09	0.06
Gd	5.29	0.11	5.8	0.2	5.03	1.07	5.6	0.2	5.24	0.10	5.6	0.2	6.0	0.2	5.2	0.2	5.54	0.07	5.2	0.2	5.5	0.2	3.7	0.2	2.801	0.06	2.9	0.5	8.1	0.8	5.2	0.3
Tb	0.696	0.009	0.78	0.03	0.699	0.16	0.78	0.04	0.79	0.03	0.89	0.02	0.92	0.03	0.85	0.06	0.89	0.01	0.84	0.04	0.89	0.02	0.55	0.02	0.41	0.01	0.4	0.07	1.16	0.10	0.77	0.04
Dy	3.30	0.08	3.64	0.12	3.3	0.7	3.73	0.08	3.33	0.09	3.98	0.07	4.2	0.3	3.5	0.2	3.71	0.10	3.65	0.12	3.91	0.10	2.54	0.06	1.86	0.04	1.8	0.3	5.2	0.5	3.4	0.2
Ho	0.56	0.01	0.66	0.02	0.60	0.13	0.68	0.04	0.66	0.03	0.81	0.02	0.82	0.02	0.76	0.04	0.78	0.04	0.76	0.010	0.812	0.005	0.49	0.02	0.351	0.003	0.3	0.05	0.97	0.09	0.67	0.03
Er	1.54	0.05	1.70	0.06	1.6	0.3	1.84	0.08	1.57	0.10	2.01	0.11	2.06	0.01	1.74	0.09	1.83	0.03	1.79	0.05	1.94	0.03	1.24	0.06	0.896	0.02	0.88	0.12	2.5	0.2	1.68	0.08
Tm	0.187	0.003	0.220	0.007	0.20	0.04	0.23	0.01	0.22	0.02	0.275	0.002	0.278	0.004	0.26	0.02	0.271	0.007	0.259	0.009	0.283	0.008	0.165	0.004	0.116	0.001	0.11	0.02	0.33	0.02	0.227	0.011
Yb	1.195	0.009	1.2896	6E-05	1.2	0.3	1.44	0.10	1.22	0.03	1.53	0.03	1.60	0.02	1.404	0.08	1.44	0.04	1.41	0.03	1.55	0.05	0.99	0.03	0.678	0.008	0.68	0.08	1.9	0.2	1.31	0.07
Lu	0.169	0.003	0.184	0.006	0.18	0.03	0.21	0.01	0.19	0.01	0.242	0.002	0.24	0.01	0.240	0.007	0.25	0.01	0.232	0.007	0.2602	0.011	0.146	0.006	0.101	0.003	0.100	0.014	0.29	0.02	0.202	0.008
Sc	5.2	0.3	3.88	0.03	4.2	0.5	4.66	0.06	8	2	4.65	0.09	5.65	0.07	5.9	0.2	7.05	0.09	5.08	0.11	5.9	0.7	6.6	0.3	6.21	0.15	16.5	0.6	26.85	0.95	7.8	0.4
Y	12.5	0.3	9.5	0.2	12.6	1.3	13.4	0.3	15.6	1.5	13.2	0.2	14.6	0.3	14.1	0.7	16.76	0.09	13.48	0.37	13.5	0.8	12.2	0.7	12.03	0.10	14	2	31	2	14.6	0.6
Ba	-	-	250	20	210	40	216	3	240	5	224	3	225	4	210	10	217	6	219	6	225	8	168	6	131.11	1.17	140	20	370	30	200	10
Bi	-	-	0.356	0.009	0.39	0.03	0.473	0.014	0.390	0.002	0.40	0.01	0.38	0.01	0.56	0.02	0.486	0.003	0.45	0.01	0.51	0.02	0.30	0.02	0.24	0.02	0.20	0.03	0.58	0.05	0.38	0.01
Cd	-	-	0.353	0.015	1.1	0.2	0.139	0.014	0.09	0.03	0.16	0.01	0.19	0.03	0.125	0.007	0.134	0.03	0.17	0.05	0.94	0.02	0.144	0.008	0.13	0.05	0.12	0.03	0.346	0.006	0.27	0.04
Cr	-	-	38.74	0.02	39	6	41.02	0.8	78	14	41	2	48	2	44	2	51.6	0.6	38	2	40	5	49	3	51.1	1.3	73	5	123	2	50	3
Co	-	-	12.8	0.3	13	2	13.5	0.3	25	5	13.62	0.10	16	0.2	14.9	0.5	17.17	0.05	13.4	0.4	14.1	1.2	16.4	0.9	17.5	0.2	28	2	49.0	1.4	17.6	1.3
Cu	-	-	21.4	0.2	19	3	18.3	0.6	42	6	26.2	0.5	29	0.8	26.49	0.96	29.4	0.5	26.54	1.03	27	2	27	2	27.8	0.5	33	3	56.48	1.06	27	2
Pb	-	-	19.5	0.2	28	2	24.5	1.2	20.8	0.5	20.4	0.3	20	0.5	28.4	1.4	28.6	0.6	22.5	1.3	32.6	0.2	15.4	0.4	11.80	0.09	10	2	31	2	20.9	0.6
Li	-	-	13	14	17	2	21.9	0.5	61	9	21.7	0.4	25	0.4	31	2	36.9	0.8	23.0	0.3	29	3	36.2	0.8	31.3	0.9	152	11	176	19	45	6
Mn	-	-	425.22	0.05	440	60	486	7	840	150	516	4	610	20	550	20	675	3	520	20	580	60	700	40	718	6	1360	120	2360	60	720	50
Mo	-	-	0.8	0.4	0.90	0.11	0.89	0.06	1.4	0.2	0.82	0.05	1.025	0.003	1.11	0.06	1.27	0.04	0.80	0.06	1.01	0.05	0.84	0.05	1.2	0.2	1.0	0.2	2.4	0.2	1.04	0.11
Ni	-	-	25	5	28	5	29.5	0.9	47	8	26.6	0.9	86.7	0.2	28.16	1.04	34.9	0.4	27.4	0.9	30	3	33	2	34.3	0.4	52	4	95	3	38	2
Sr	-	-	129.89	0.01	153	14	166	2	202	13	186	3	207	4	166	8	198	2	159	2	171	7	159	6	150.8	0.9	200	30	450	30	180	10
Tl	-	-	0.3	2	0.50	0.10	0.27	0.02	0.19	0.05	0.028	0.001	0.027	0.001	0.39	0.03	0.34	0.01	0.32	0.02	0.361	0.006	0.21	0.01	0.5	0.3	0.14	0.02	0.44	0.04	0.3	0.6
Ti	-	-	274.84	1.12	340	50	313	4	670	130	260	8	418	20	350	10	518	5	380	10	350	50	460	20	450	10	1230	50	1890	30	530	30
V	-	-	34.08	1.06	49	8	50.2	1.3	98	17	48	2	59	2	53	2	62.2	0.5	45.2	1.5	49	6	57	3	61	2	124	8	206	4	66	5
Zn	-	-	45.8	0.7	52	8	53	2	85	12	57.4	1.2	68.9	0.7	57	2	69.8	0.4	57	3	57	5	62	3	61.52	0.13	106	11	173	6	67	4

**A6.** GBW07408 (STS). Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ). Elementos traza y REEs medidos por ICP-MS. Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Sesiones de medidas I-XV. Media (STSmed) y desviación estándar ( $\bar{x} \pm s$ ).

## [VIII]

STS	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	STSmed	x±s
<b>Sr /Ca</b>	2566	2698	2420	2474	2297	2610	2710	2259	1513	3304	1095	2259	3416	2582	2443	599
<b>Mg /Ca</b>	217748	211475	188801	197311	184481	206231	231486	178982	122139	280704	97130	187183	268325	211635	198831	48356
<b>Zn /Ca</b>	1166	1197	1028	1040	935	1090	1334	948	608	1251	511	985	1434	1135	1047	252
<b>Cu /Ca</b>	424	445	377	391	368	409	460	352	253	488	191	358	533	392	389	88
<b>Ba /Ca</b>	2837	2906	2453	2569	3507	4451	3340	2532	1857	3134	1303	2602	3097	2814	2814	741
<b>V /Ca</b>	706	798	712	700	608	720	799	628	442	799	379	646	951	731	687	146
<b>Mn /Ca</b>	10276	10518	9180	9262	8474	9729	11472	8805	5903	11443	4483	9011	13250	9870	9405	2210
<b>Cd/Ca</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Pb /Ca</b>	221	259	121	168	152	160	178	136	81	246	75	94	213	135	160	59
<b>Cr /Ca</b>	449	671	570	578	534	617	715	544	363	703	286	546	819	627	573	141
<b>Co/Ca</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Ni/Ca</b>	382	524	471	486	426	496	579	419	284	590	243	441	672	513	466	115
<b>La/Ce</b>	642	708	623	756	607	604	731	608	700	610	626	700	636	695	661	52
<b>Pr/Ce</b>	159	155	146	165	152	151	176	151	167	150	143	155	140	153	155	10
<b>Nd/Ce</b>	709	719	647	790	545	539	873	668	814	684	618	712	583	704	686	97
<b>Sm/Ce</b>	116	120	116	108	114	114	121	105	123	114	106	112	96	109	112	7
<b>Eu/Ce</b>	23	24	23.58	21.7	22.4	22.9	24	21.22	24.3	23.0	21	22.1	19	22	22	2
<b>Gd/Ce</b>	114	115	115	103	104	109	114	101	112	106	100	102	88	103	106	8
<b>Tb/Ce</b>	15.6	16	16.06	15.4	16.5	16.8	19	16.2	17.93	17.3	15	14.7	12	15	16	2
<b>Dy/Ce</b>	72	76	77	65	74	76	77	68	78	76	69	67	55	65	71	7
<b>Ho/Ce</b>	13.0	14	14.01	12.9	15.1	15.0	16.5	14.26	16.3	15.8	13	12.7	10	12.3	14	2
<b>Er/Ce</b>	34	37	38	31	37	37.5	38	33.6	38.3	37.7	34	32.5	27	31	35	4
<b>Tm/Ce</b>	4.4	4.6	4.8	4.3	5.09	5.05	5.7	5.0	5.5	5.50	4	4.19	3.4	4.1	5	0.6
<b>Yb/Ce</b>	26	28	30	23.8	28.3	29.1	31	26.4	30.18	30.2	27	24.6	20	25	27	3
<b>Lu/Ce</b>	3.7	4.01	4.3	3.8	4.49	4.4	5.2	4.5	5.0	5.05	4	3.66	3.0	3.6	4.2	0.6
<b>Sc/Ce</b>	77	96	96	158	86	102.7	129	129	109	115	179	225	494	340	167	117
<b>Y/Ce</b>	188	287	276	305	245	265	307	307	288	262	329	436	427	397	308	70
<b>Ba/Ce</b>	4972	4744	4461	4694	4144	4097	4623	3966	4680	4366	4550	4755	4253	4650	4497	292
<b>Bi/Ce</b>	7.1	9	9.8	7.6	7.3	7.0	12.2	8.9	9.5	9.8	8	8.7	6.0	7.4	8	2
<b>Cd/Ce</b>	7.0	25	2.9	1.8	2.9	3.4	2.7	2.5	3.55	18.2	4	5	3.5	4.4	6	7
<b>Cr/Ce</b>	769	888	848	1527	761	876	958	945	814	778	1339	1854	2193	1558	1151	463
<b>Co/Ce</b>	254	307	279	481	252	286	324	314	288	274	444	634	830	620	399	179
<b>Cu/Ce</b>	424	443	379	823	485	522	577	539	568	515	728	1008	999	715	623	203
<b>Pb/Ce</b>	386	633	507	407	377	363	619	524	481	633	418	428	304	397	463	107
<b>Li/Ce</b>	260	399	454	1188	401	449	681	676	492	572	979	1136	4562	2222	1034	1135
<b>Mn/Ce</b>	8438	10093	10038	16356	9568	11086	12055	12358	11144	11217	18805	26039	40682	29927	16272	9525
<b>Mo/Ce</b>	17	21	18.5	27	15.2	18.62	24	23.2	17.2	20	23	45	30	31	23	8
<b>Ni/Ce</b>	504	636	611	914	492	1576	613	639	586	576	881	1245	1565	1199	860	384
<b>Sr/Ce</b>	2577	3489	3421	3954	3454	3754	3607	3616	3401	3319	4310	5469	5989	5732	4007	1012
<b>Tl/Ce</b>	5	11	6	4	0.53	0.50	8.5	6.3	6.8	7	6	18	4	5.5	6	4
<b>Ti/Ce</b>	5454	7750	6470	13183	4809	7593	7626	9474	8136	6801	12316	16267	36921	23856	11904	8820
<b>V/Ce</b>	676	1130	1037	1910	894	1071	1144	1138	966	948	1553	2222	3714	2613	1501	844
<b>Zn/Ce</b>	909	1189	1091	1657	1064	1253	1242	1277	1224	1113	1671	2231	3181	2190	1521	626

A7. GBW07408 (STS). Valores Elemento/Ca y Elemento/Ce. Elemento/Ca valores medidos por ICP-OES y Elemento/Ce valores medidos por ICP-MS. Sesiones de medidas I-XIV. Media (STSmed) y desviación estándar ( $\bar{x}\pm s$ ). Relación Elemento/Ca (El/Ca) y relación Elemento/Ce (El/Ce) multiplicado por 1000000 (1E+06).

## **ANEXO B**

El anexo B comprende los datos del capítulo IV que se presentan en treinta y una tablas (B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, B10, B11, B12, B13, B14, B15, B16, B17, B18, B19, B20, B21, B22, B23, B24, B25, B26, B27, B28, B29, B30, B31). Este capítulo se centra en el análisis de los restos óseos y los sedimentos del ambiente de enterramiento. En las primeras tres tablas (B1, B2, B3) se describen las muestras analizadas. Desde B4 a B31 se presentan los resultados de los elementos por cada muestra perteneciente a los grupos estudiados.

[X]

<b>MUESTRA</b>	<b>UE</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TIPO</b>
21	24280	HUESO	B.S.
85	24280	HUESO	C.B.
22	24291	SUELO	-
23	24291	HUESO	B.S.
24	24291	HUESO	C.B.
25	24291	HUESO	UNKN.
26	24291	HUESO	UNKN.
37	24277	HUESO	C.B.
38	24277	HUESO	B.S.
39	24282	HUESO	UNKN.
40	24282	SUELO	-
41	24282	HUESO	B.S.
44	24292	HUESO	B.S.
45	24292	HUESO	CR.B.
46	24292	HUESO	C.B.
18	24288	SUELO	-
19	24288	SUELO	-
47	24288	HUESO	CR.B.
48	24288	HUESO	C.B.
49	24288	HUESO	B.S.
50	24288	HUESO	B.S.
54	24274	HUESO	CR.B.
55	24274	HUESO	C.B.
56	24274	HUESO	ANIM.
57	24274	SUELO	-
58	24274	SUELO	-
59	24274	HUESO	B.S.
60	24285	HUESO	UNKN.
61	24285	HUESO	CR.B.
62	24285	HUESO	UNKN.
63	24285	HUESO	ANIM.
64	24285	SUELO	-
65	24285	HUESO	B.S.
66	24285	HUESO	B.S.



<b>MUESTRA</b>	<b>UE</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TIPO</b>
67	24273	HUESO	C.B.
68	24273	HUESO	B.S.
69	24283	HUESO	CR.B.
70	24283	HUESO	UNKN.
71	24283	HUESO	C.B.
72	24283	SUELO	-
73	24283	HUESO	B.S.
75	24283	SUELO	-
80	24286	SUELO	-
81	24286	HUESO	B.S.
82	24286	HUESO	UNKN.
84	24281	HUESO	B.S.
83A	24281	HUESO	CR.B.
83B	24281	HUESO	C.B.
31	24275	HUESO	CR.B.
32	24275	HUESO	C.B.
34	24275	SUELO	-
35	24275	SUELO	-
36	24275	SUELO	-
27	24289	HUESO	ANIM.
28	24289	HUESO	CR.B.
29	24289	HUESO	C.B.
30	24289	HUESO	-
42	24279	HUESO	UNKN.
43	24279	SUELO	-
76	24276	HUESO	CR.B.
77	24276	HUESO	C.B.
78	24276	SUELO	-
51	24295	HUESO	CR.B.
52	24295	HUESO	C.B.
53	24295	HUESO	ANIM.

**B1.** Tabla descriptiva de las muestras de Corral de Saus. Numero de las muestras (MUESTRA), unidad estratigráfica (UE). Material. Tipo de muestra (TIPO); huesos calcinados (CR.B), huesos carbonizados (C.B), huesos indeterminados (UNKN.), hueso de animal (ANIM), muestras de hueso de la parte superficial (B.S) y muestras de suelo (SOIL).

<b>MIS.</b>	<b>UE</b>	<b>TUMBA</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TIPO</b>
<b>N. 48</b>	1174	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.49</b>	1174	-	HUESO	FEMUR
<b>N.50</b>	1174	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.51</b>	1174	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.52</b>	1102	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.53</b>	1102	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.54</b>	1102	-	SUELO	-
<b>N.55</b>	1105	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.56</b>	1105	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.57</b>	1105	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.58</b>	1163	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.59</b>	1163	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.60</b>	1394	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.61</b>	1394	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.62</b>	1394	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.63</b>	1092	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.64</b>	1092	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.65</b>	1092	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.66</b>	1393	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.67</b>	1393	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.68</b>	1412	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.69</b>	1412	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.70</b>	1412	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.71</b>	1296	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.72</b>	1296	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.73</b>	1296	-	SOIL	COSTILLA
<b>N.74</b>	1532	T.79	HUESO	COSTILLA
<b>N.75</b>	1532	T.79	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.76</b>	1532	T.79	SUELO	COSTILLA
<b>N.77</b>	1102	-	HUESO	FEMUR
<b>N.78</b>	1102	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.79</b>	1102	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.80</b>	1102	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.81</b>	1102	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.82</b>	1541	T.80	HUESO	COSTILLA
<b>N.83</b>	1541	T.80	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.84</b>	1763	T.102	HUESO	HUMERO
<b>N.85</b>	1763	T.102	SUPERF.	HUMERO
<b>N.86</b>	1763	T.102	SUELO	HUMERO
<b>N.87</b>	1763	T.102	HUESO	COSTILLA
<b>N.88</b>	1763	T.102	SUELO	COSTILLA
<b>N.89</b>	1764	T.102	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.90</b>	1038	-	HUESO	FEMUR
<b>N.91</b>	1038	-	HUESO	COSTILLA

<b>MIS.</b>	<b>UE</b>	<b>TUMBA</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TIPO</b>
<b>N.92</b>	1038	-	SUELO	FEMUR
<b>N.93</b>	1038	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.94</b>	1038	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.95</b>	1038	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.96</b>	1598	-	HUESO	FEMUR
<b>N.97</b>	1598	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.98</b>	1598	-	SUELO	FEMUR
<b>N.99</b>	1598	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.100</b>	1598	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.101</b>	1598	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.102</b>	1346	-	HUESO	FEMUR
<b>N.103</b>	1346	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.104</b>	1346	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.105</b>	1346	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.106</b>	1376	-	HUESO	PARIETAL
<b>N.107</b>	1376	-	SUPERF.	PARIETAL
<b>N.108</b>	1376	-	SUELO	PARIETAL
<b>N.109</b>	1644	-	HUESO	FEMUR
<b>N.110</b>	1644	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.111</b>	1644	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.112</b>	1644	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.113</b>	1644	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.114</b>	1457	-	HUESO	FEMUR
<b>N.115</b>	1457	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.116</b>	1457	-	SUELO	FEMUR
<b>N.117</b>	1457	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.118</b>	1457	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.119</b>	1457	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.120</b>	1089	-	HUESO	FEMUR
<b>N.121</b>	1089	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.122</b>	1089	-	SUELO	FEMUR
<b>N.123</b>	1089	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.124</b>	1089	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.125</b>	1089	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.126</b>	1258	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.128</b>	1258	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.129</b>	1380	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.130</b>	1380	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.131</b>	1772	T.105	HUESO	COSTILLA
<b>N.132</b>	1772	T.105	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.133</b>	1772	T.105	SUELO	COSTILLA
<b>N.134</b>	1087	-	HUESO	TIBIA
<b>N.135</b>	1087	-	SUPERF.	TIBIA
<b>N.136</b>	1087	-	SUELO	TIBIA

<b>MIS.</b>	<b>UE</b>	<b>TUMBA</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TIPO</b>
<b>N.137</b>	1087	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.138</b>	1087	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.139</b>	1087	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.140</b>	1652	-	HUESO	TIBIA
<b>N.141</b>	1652	-	SUPERF.	TIBIA
<b>N.142</b>	1652	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.143</b>	1652	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.144</b>	1652	-	SUELO	-
<b>N.145</b>	1318	-	HUESO	FEMUR
<b>N.146</b>	1318	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.147</b>	1318	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.148</b>	1318	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.149</b>	1397	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.150</b>	1397	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.151</b>	1397	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.152</b>	1421	-	HUESO	FEMUR
<b>N.153</b>	1421	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.154</b>	1421	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.155</b>	1421	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.156</b>	1421	-	SUELO	COSTILLA
<b>N.157</b>	1275	-	HUESO	FEMUR
<b>N.158</b>	1275	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.159</b>	1275	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.160</b>	1275	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.161</b>	1275	-	SUELO	-
<b>N.162</b>	1445	-	SUELO	-
<b>N.163</b>	1445	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.164</b>	1445	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.165</b>	1445	-	HUESO	PARIETAL
<b>N.166</b>	1445	-	SUPERF.	PARIETAL
<b>N.167</b>	1435	-	SUELO	-
<b>N.168</b>	1435	-	HUESO	FEMUR
<b>N.169</b>	1435	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.170</b>	1435	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.171</b>	1435	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.172</b>	1084	-	SUELO	-
<b>N.173</b>	1084	-	HUESO	FEMUR
<b>N.174</b>	1084	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.175</b>	1084	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.176</b>	1084	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.177</b>	1226	-	HUESO	TIBIA
<b>N.178</b>	1226	-	SUPERF.	TIBIA
<b>N.179</b>	1226	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.180</b>	1226	-	SUPERF.	COSTILLA

<b>MIS.</b>	<b>UE</b>	<b>TUMBA</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TIPO</b>
<b>N.181</b>	1108	-	HUESO	TIBIA
<b>N.182</b>	1108	-	SUPERF.	TIBIA
<b>N.183</b>	1108	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.184</b>	1108	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.185</b>	1179	-	SUELO	-
<b>N.186</b>	1179	-	HUESO	FEMUR
<b>N.187</b>	1179	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.188</b>	1179	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.189</b>	1294	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.190</b>	1294	-	HUESO	FEMUR
<b>N.191</b>	1294	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.192</b>	1294	-	HUESO	RADIO
<b>N.193</b>	1294	-	SUPERF.	RADIO
<b>N.194</b>	1294	-	SUELO	-
<b>N.195</b>	1557	T.82	SUELO	-
<b>N.196</b>	1557	T.82	HUESO	FEMUR
<b>N.197</b>	1557	T.82	SUPERF.	FEMUR
<b>N.198</b>	1557	T.82	HUESO	COSTILLA
<b>N.199</b>	1557	T.82	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.200</b>	1333	-	HUESO	HUMER
<b>N.201</b>	1333	-	SUPERF.	HUMER
<b>N.202</b>	1149	-	HUESO	FEMUR
<b>N.203</b>	1149	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.204</b>	1149	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.205</b>	1149	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.206</b>	1481	T.72	HUESO	FEMUR
<b>N.207</b>	1481	T.72	SUPERF.	FEMUR
<b>N.208</b>	1481	T.72	HUESO	COSTILLA
<b>N.209</b>	1481	T.72	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.210</b>	1481	T.72	SUELO	PARIETAL
<b>N.211</b>	1032	-	HUESO	FEMUR
<b>N.212</b>	1032	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.213</b>	1032	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.214</b>	1032	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.215</b>	1521	-	HUESO	FEMUR
<b>N.216</b>	1521	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.217</b>	1521	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.218</b>	1521	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.219</b>	1521	-	SUELO	-
<b>N.220</b>	1496	-	HUESO	FEMUR
<b>N.221</b>	1496	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.222</b>	1496	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.223</b>	1496	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.224</b>	1496	-	SUELO	FEMUR

MIS.	UE	TUMBA	MATERIAL	TIPO
N.225	1496	-	SUELO	COSTILLA
N.226	1450	-	HUESO	FEMUR
N.227	1450	-	SUPERF.	FEMUR
N.228	1264	-	HUESO	TIBIA
N.229	1264	-	SUPERF.	TIBIA
N.230	1264	-	HUESO	COSTILLA
N.231	1264	-	SUPERF.	COSTILLA
N.232	1264	-	SUELO	-
N.233	1264	-	SUELO	-
N.234	1288	-	HUESO	HUMERO NIÑO
N.235	1288	-	SUPERF.	HUMERO NIÑO
N.236	1288	-	SUELO	NIÑO
N.237	1783	T.101	HUESO	FEMUR
N.238	1783	T.101	SUPERF.	FEMUR
N.239	1783	T.101	SUELO	FEMUR
N.240	1291	-	HUESO	HUMERO
N.241	1291	-	SUPERF.	HUMERO
N.242	1291	-	HUESO	COSTILLA
N.243	1291	-	SUPERF.	COSTILLA
N.244	1490	T.73	HUESO	COSTILLA
N.245	1490	T.73	SUPERF.	COSTILLA
N.246	1251	-	HUESO	NIÑO LARGO
N.247	1251	-	SUPERF.	NIÑO LARGO
N.248	1251	-	HUESO	NIÑO ESPONJOSO
N.249	1251	-	SUPERF.	NIÑO ESPONJOSO
N.250	1251	-	SUELO	NIÑO
N.251	1770	-	HUESO	FEMUR
N.252	1770	-	SUPERF.	FEMUR
N.253	1770	-	HUESO	COSTILLA
N.254	1770	-	SUPERF.	COSTILLA
N.255	1080	-	HUESO	COSTILLA
N.256	1080	-	SUPERF.	COSTILLA
N.257	1682	-	HUESO	COSTILLA
N.258	1682	-	SUPERF.	COSTILLA
N.259	1682	-	SUELO	COSTILLA
N.260	1390	-	HUESO	COSTILLA
N.261	1390	-	SUPERF.	COSTILLA
N.262	1390	-	HUESO	FEMUR
N.263	1390	-	SUPERF.	FEMUR
N.264	1424	-	HUESO	HUMERO
N.265	1424	-	SUPERF.	HUMERO
N.266	1424	-	HUESO	COSTILLA
N.267	1424	-	SUPERF.	COSTILLA
N.268	1424	-	SUELO	-

<b>MIS.</b>	<b>UE</b>	<b>TUMBA</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TIPO</b>
<b>N.269</b>	1449	T.69	HUESO	PARIETAL
<b>N.270</b>	1449	T.69	SUPERF.	PARIETAL
<b>N.271</b>	1449	T.69	SUELO	PARIETAL
<b>N.272</b>	1109	-	HUESO	FEMUR
<b>N.273</b>	1109	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.274</b>	1109	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.275</b>	1109	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.276</b>	1432	-	HUESO	TIBIA
<b>N.277</b>	1432	-	SUPERF.	TIBIA
<b>N.278</b>	1432	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.279</b>	1432	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.280</b>	1432	-	SUELO	-
<b>N.281</b>	1509	T.76	HUESO	FEMUR
<b>N.282</b>	1509	T.76	SUPERF.	FEMUR
<b>N.283</b>	1509	T.76	HUESO	COSTILLA
<b>N.284</b>	1509	T.76	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.285</b>	1509	T.76	SUELO	-
<b>N.286</b>	1627	-	HUESO	TIBIA
<b>N.287</b>	1627	-	SUPERF.	TIBIA
<b>N.288</b>	1627	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.289</b>	1627	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.290</b>	1403	-	HUESO	TIBIA
<b>N.291</b>	1403	-	SUPERF.	TIBIA
<b>N.292</b>	1403	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.293</b>	1403	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.294</b>	1071	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.295</b>	1077	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.296</b>	1077	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.297</b>	1502	T.75	HUESO	COSTILLA
<b>N.298</b>	1502	T.75	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.299</b>	1502	T.75	HUESO	FEMUR
<b>N.300</b>	1502	T.75	SUPERF.	FEMUR
<b>N.301</b>	1502	T.75	SUELO	-
<b>N.302</b>	1126	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.303</b>	1126	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.304</b>	1126	-	HUESO	FEMUR
<b>N.305</b>	1126	-	SUPERF.	FEMUR
<b>N.306</b>	1084	-	HUESO	LARGO
<b>N.307</b>	1084	-	SUPERF.	LARGO
<b>N.308</b>	1084	-	SOIL	LARGO
<b>N.309</b>	1068	-	HUESO	COSTILLA
<b>N.310</b>	1068	-	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.311</b>	1068	-	HUESO	PARIETAL
<b>N.312</b>	1068	-	SUPERF.	PARIETAL

MIS.	UE	TUMBA	MATERIAL	TIPO
N.313	1068	-	SUELO	-
N.314	1788	-	HUESO	COSTILLA
N.315	1788	-	SUPERF.	COSTILLA
N.316	1788	-	SUELO	COSTILLA
N.317	1663	-	HUESO	COSTILLA
N.318	1663	-	SUPERF.	COSTILLA
N.319	1663	-	HUESO	FEMUR
N.320	1663	-	SUPERF.	FEMUR
N.321	1663	-	SUELO	-
N.322	1325	-	HUESO	COSTILLA
N.323	1325	-	SUPERF.	COSTILLA
N.324	1325	-	HUESO	FEMUR
N.325	1325	-	SUPERF.	FEMUR
N.326	1334	-	HUESO	HUMERO
N.327	1334	-	SUPERF.	HUMERO
N.328	1448	T.68	HUESO	COSTILLA
N.329	1448	T.68	SUPERF.	COSTILLA
N.330	1592	-	HUESO	COSTILLA
N.331	1592	-	SUPERF.	COSTILLA
N.332	1592	-	SUELO	-
N.333	1097	-	HUESO	COSTILLA
N.334	1097	-	SUPERF.	COSTILLA
N.335	1097	-	HUESO	FEMUR
N.336	1097	-	SUPERF.	FEMUR
N.337	1032	-	SUELO	FEMUR
N.22	-	-	HUESO	ANIMAL (OVICÁPRIDO)
N.23	-	-	HUESO	ANIMAL (OVICÁPRIDO)

**B2.** Tabla descriptiva de las muestras. Numero de muestra de la c/Virgen de la Misericordia (MIS.), unidad estratigráfica (UE). Numero de tumba (TUMBA). Material; parte superficial del hueso (SUPERF. ). Tipo de hueso (TIPO). Desconocido (-).



<b>GIL</b>	<b>UE</b>	<b>TUMBA</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TIPO</b>
<b>N.2</b>	1309	T.9	HUESO	FEMUR
<b>N.3</b>	1309	T.9	SUELO	FEMUR
<b>N.4</b>	1309	T.9	SUPERF.	FEMUR
<b>N.5</b>	1309	T.9	HUESO	COSTILLA
<b>N.6</b>	1309	T.9	SUELO	COSTILLA
<b>N.7</b>	1309	T.9	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.8</b>	1305	T.3	HUESO	FEMUR
<b>N.9</b>	1305	T.3	HUESO	COSTILLA
<b>N.10</b>	1305	T.3	SUPERF.	FEMUR
<b>N.11</b>	1305	T.3	SUELO	FEMUR
<b>N.12</b>	1305	T.3	SUELO	COSTILLA
<b>N.13</b>	1305	T.3	SUELO	COSTILLA
<b>N.14</b>	1305	T.3	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.15</b>	1377	T.12	HUESO	FEMUR
<b>N.17</b>	1377	T.12	SUELO	FEMUR
<b>N.18</b>	1377	T.12	SUPERF.	FEMUR
<b>N.16</b>	1377	T.12	HUESO	COSTILLA
<b>N.19</b>	1377	T.12	SUELO	COSTILLA
<b>N.20</b>	1377	T.12	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.25</b>	1324	T.7	HUESO	COSTILLA
<b>N.26</b>	1290	T.2	HUESO	COSTILLA
<b>N.27</b>	1388	T.12	HUESO	COSTILLA
<b>N.28</b>	1388	T.12	HUESO	FEMUR
<b>N.29</b>	1324	T.7	HUESO	FEMUR
<b>N.30</b>	1324	T.7	SUELO	COSTILLA
<b>N.32</b>	1324	T.7	SUELO	FEMUR
<b>N.33</b>	1324	T.7	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.34</b>	1290	T.2	SUELO	COSTILLA
<b>N.35</b>	1290	T.2	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.36</b>	1290	T.2	SUELO	COSTILLA
<b>N.31</b>	1324	T.7	SUPERF.	FEMUR
<b>N.37</b>	1388	T.12	SUPERF.	COSTILLA
<b>N.38</b>	1388	T.12	SUELO	FEMUR
<b>N.39</b>	1388	T.12	SUPERF.	FEMUR
<b>N.40</b>	1388	T.12	SUELO	COSTILLA

**B3.** Tabla descriptiva de las muestras. Numero de muestra de la c/en Gil (GIL), unidad estratigráfica (UE). Número de tumba (TUMBA). Material; parte superficial del hueso (SUPERF. ) Tipo de hueso (TIPO).

MUESTRA	UE	Ca	x±st/vn	Sr	x±st/vn	Mg	x±st/vn	Zn	x±st/vn	Cu	x±st/vn	Ba	x±st/vn	V	x±st/vn	Mn	x±st/vn	Cd	x±st/vn	Pb	x±st/vn
21	24280	307	5	387	9	9000	160	27	1	54	2	173	5	17.1	0.9	71	2	LOQ	-	10.0	0.3
85	24280	389	7	758	4	2120	90	35.5	0.4	102.6	0.9	275.6	1.2	23.1	0.4	27.25	0.07	LOQ	-	LOQ	-
22	24291	230	10	620	20	20760	430	47	2	494	4	61	2	18.5	0.6	106.0	0.4	LOQ	-	870	20
23	24291	325	9	570	30	3000	90	69	2	8.6	0.2	50.1	0.6	17.1	0.4	19.42	0.13	LOQ	-	7.5	1.2
24	24291	330	10	850	50	2860	80	116	2	18.7	0.5	81.5	1.2	41.1	0.7	8.27	0.11	0.17	0.12	7	2
25	24291	359	9	1130	40	4260	60	100	2	15.9	0.7	135	2	45.8	0.9	23.6	0.4	0.33	0.06	4	2
26	24291	330	20	484	8	1440	20	126	2	9.6	0.4	50.3	0.7	9.7	0.3	5.47	0.07	LOQ	-	6	2
37	24277	352	3	560	20	2000	40	68	2	42.0	0.6	210	2	19.7	0.6	16.07	0.14	LOQ	-	7.1	0.8
38	24277	520	40	560	20	5430	160	76.8	1.2	21.6	0.6	161	4	16.9	0.8	36.30	0.62	0.14	0.17	16.9	0.7
39	24282	333	4	409	7	2200	20	56.5	1.3	23.3	0.7	105	2	19.01	0.13	5.80	0.05	LOQ	-	31.6	1.3
40	24282	186	9	491	4	29860	320	20.8	0.3	24.8	0.5	119	2	13.2	0.5	92.3	1.4	LOQ	-	6	2
41	24282	140	5	440	7	2700	50	53.4	0.5	23.2	0.9	97	2	14.8	0.3	28.4	0.2	LOQ	-	36.2	1.4
44	24292	430	60	490	10	2930	80	54.8	1.4	8.2	0.5	46	3	8.05	0.38	15.0	1.4	LOQ	-	2.8	0.7
45	24292	394	7	390	10	1950	60	93	5	6.4	0.5	43.7	1.4	9.0	0.5	9.2	0.3	LOQ	-	0.27	1.11
46	24292	380	50	760	30	2410	80	112	4	19.2	0.9	110	3	24.3	0.8	8.2	0.3	LOQ	-	3	2
18	24288	270	20	360	10	28860	600	20.29	0.07	29.7	0.4	49	0.5	10.4	0.6	77.8	0.8	LOQ	-	3.94	1.13
19	24288	228	6	372	6	26340	370	20.3	0.8	23.01	0.8	48.529	1.004	10.7	0.6	71.5	1.3	LOQ	-	6	2
47	24288	440	20	270	3	790	10	56	3	0.13	0.10	16.7	0.3	1.85	0.13	7.1	0.2	LOQ	-	0.5	0.4
48	24288	400	30	490	30	2400	110	58	4	40	2	89	4	11.2	0.4	48	3	LOQ	-	10.4	1.3
49	24288	390	30	270	20	2560	140	29.4	0.3	3.6	0.2	22.2	0.6	4.99	0.11	15.5	0.8	LOQ	-	2.7	0.2
50	24288	400	30	480	20	3680	170	37	2	55	2	98	4	13.0	0.7	42.1	2.9	LOQ	-	9.6	0.7
54	24274	400	80	237	4	900	20	39.2	1.2	0.8	0.3	19.65	1.03	2.1	0.2	1.92	0.05	LOQ	-	LOQ	-
55	24274	369	9	800	30	2100	90	113	2	12.01	0.3	150	3	62.9	1.3	3.2	0.2	LOQ	-	LOQ	-
56	24274	460	10	1060	20	2070	80	115	6	7.6	0.3	238	11	31.4	1.3	3.14	0.07	0.22	0.10	26.2	0.9
57	24274	280	50	431	5	27420	270	25.65	0.06	29.38	0.04	0.31	0.13	14.47	0.05	88.5	1.4	LOQ	-	15.591	0.006
58	24274	290	20	460.0	1.4	26470	65	27.41	0.03	1886.7	1.0	98.05	0.05	46.7	0.02	108	3	LOQ	-	51.39	0.05
59	24274	370	20	670	20	6720	190	75	2	17.5	0.8	124	3	40.3	0.9	26.9	1.8	LOQ	-	51.2	0.5

**B4.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/vn$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de Corral de Saus. Numero de muestras (MUESTRA). Unidad Estratigráfica (UE). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca en  $\text{mg/g}$ ; por debajo del Límite de Cuantificación (<LOQ).

MUESTRA	UE	Ca	x±st/√n	Sr	x±st/√n	Mg	x±st/√n	Zn	x±st/√n	Cu	x±st/√n	Ba	x±st/√n	V	x±st/√n	Mn	x±st/√n	Cd	x±st/√n	Pb	x±st/√n
60	24285	370	40	370	20	3760	130	217	2	61	3	69	3	0.8	0.4	77	3	LOQ	-	24	3
61	24285	341	3	300	20	1870	60	183.74	1.12	17.0	0.4	65.6	0.7	2.8	0.2	35.2	0.3	LOQ	-	16.5	1.4
62	24285	340	20	231	3	1620	120	64	16	17	5	35	8	5.9	2.9	2.3	0.6	LOQ	-	7	9
63	24285	350	10	750	20	2840	70	169	5	113	4	124	3	6.0	0.3	111.3	2.9	LOQ	-	17.1	1.2
64	24285	352	6	553	4	32200	190	88.3	0.2	76.33	0.14	86.20	0.04	27.47	0.06	143.6	0.2	LOQ	-	24.9	0.5
65	24285	390	30	430	20	2340	70	81.9	0.2	5.25	0.15	28.8	0.5	4.00	0.11	36.5	0.5	LOQ	-	1.9	1.2
66	24285	290	20	716	6	11600	130	54.1	1.0	20.09	0.5	31.2	0.7	4.4	0.2	118.90	1.01	LOQ	-	10	2
67	24273	366	4	780	10	3330	60	76	2	34.9	0.4	205.8	0.7	23.3	0.5	27.17	0.09	0.2	0.3	48	3
68	24273	333	8	700	20	8880	230	45.0	0.5	28.4	1.4	127	5	15.04	0.8	44.1	1.9	LOQ	-	52.7	0.9
69	24283	439	272	200	20	1630	80	15.7	0.8	1.4	0.5	18.3	0.2	0.3	0.2	4.12	0.11	LOQ	-	24	2
70	24283	377	6	459	7	3480	180	113	4	16.39	1.03	136	6	21.2	1.4	15.8	0.8	LOQ	-	31	2
71	24283	343	9	770	20	3090	90	88	4	74	5	323	6	23.1	0.3	61.0	0.3	LOQ	-	125	7
72	24283	205	5	520	20	47550	1200	150	10	155	7	361	91	108	16	570.2	42.3	LOQ	-	388	22
73	24283	380	30	540	30	3770	200	33.2	0.5	15.5	0.4	67.44	1.02	9.9	0.3	32.0	0.5	LOQ	-	62	3
75	24283	374	5	824	6	34260	220	39.8	0.5	93.9	0.2	91.5	0.2	30.16	0.14	114.4	0.3	LOQ	-	89.9	1.5
80	24286	260	20	381	3	37230	230	26.84	0.02	134.90	0.05	85.66	0.02	38.76	0.05	130.599	0.02	LOQ	-	32.38	0.06
81	24286	450	60	460	20	3460	130	61.1	0.3	3.3	0.3	94	2	11.8	0.2	19.9	0.5	LOQ	-	18	2
82	24286	390	10	300	5	1340	20	63.0	0.6	1.22	0.12	55.0	0.3	5.27	0.05	5.40	0.09	LOQ	-	4.97	1.08
83A	24281	410	20	340	10	1800	60	35.98	0.13	0.13	0.2	12.51	0.03	1.88	0.11	1.525	0.008	LOQ	-	LOQ	-
83B	24281	380	20	800	20	2260	60	64.06	0.5	66.3	0.9	186.9	0.7	22.8	0.6	27.81	0.05	LOQ	-	16.5	0.9
84	24281	350	20	590	10	7760	150	23.9	0.4	18.9	0.3	67.1	0.7	11.9	0.2	32.1	0.3	LOQ	-	7.5	0.5
31	24275	330	50	161	6	1970	50	60	2	0.3	0.4	22.008	0.2	0.2	0.3	1.35	0.02	LOQ	-	4	2
32	24275	350	100	560	70	4340	260	47	2	37	2	56.4	1.3	15.5	0.6	22.0	0.7	LOQ	-	17	3
34	24275	250	3	480	30	34190	990	120	10	156	14	212	25	54.9	6.06	339	55	LOQ	-	9	25
35	24275	490	300	380	20	23434	442	70	20	27	7	94	28	25.99	5.03	113	15	LOQ	-	9	10
36	24275	256	6	460	30	34500	1660	100	50	47.2	1.3	183	4	49.8	9.5	292	3	LOQ	-	LOQ	-
27	24289	361	4	490	20	2260	70	66.2	0.8	1.82	0.02	126	3	12.1	0.2	4.09	0.01	LOQ	-	6.0	0.9
28	24289	378	3	220	5	1730	30	17.6	0.8	0.13	0.05	10.3	0.9	0.0	0.2	1.15	0.03	LOQ	-	1	3
29	24289	330	10	460	30	2090	80	93.4	0.9	42.2	0.4	131.4	0.4	18.1	0.2	8.85	0.02	LOQ	-	8.2	0.4
30	24289	272	5	384	7	21800	250	28.0	0.9	30.9	0.8	48.5	0.5	12.2	0.4	58.4	0.7	LOQ	-	140	3
42	24279	400	40	480	20	1900	60	89.5	0.9	6.7	0.3	142	2	9.1	0.2	7.78	0.14	LOQ	-	7	2
43	24279	464	4	398	6	22840	290	28.8	0.2	8.62	0.03	67.7	0.2	16.04	0.07	84.9	1.6	LOQ	-	406	2
76	24276	380	20	240	10	1820	70	44.02	0.5	0.1	0.2	12.62	0.11	1.59	0.01	0.94	0.02	LOQ	-	LOQ	-
77	24276	370	8	680	30	1900	20	54.59	1.01	49	3	187	7	29.53	1.10	10.5	0.5	0.14	0.05	0.7	0.5
78	24276	290	10	500	10	4220	760	27.96	0.3	35.78	0.08	86.25	0.07	28.10	0.05	147.6	0.2	LOQ	-	26.6	0.5
51	24295	380	20	580	20	1580	50	96	4	10.6	0.7	35.0	1.4	12.1	0.4	11.0	0.6	LOQ	-	16	2
52	24295	373	9	1030	20	2410	90	98	7	12.808	1.007	114	7	39.8	2.3	5.1	0.4	0.3	0.2	LOQ	-
53	24295	390	20	1410	40	2110	170	154	5	10.76	0.15	273	9	89.4	3.2	2.5	0.2	0.91	0.14	LOQ	-

**B5.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de Corral de Saus. Numero de muestras (MUESTRA). Unidad Estratigráfica (UE). Valores en µg/g. Ca en mg/g; por debajo del Límite de Cuantificación (<LOQ).

MUESTRA	UE	La	x±st/vn	Ce	x±st/vn	Pr	x±st/vn	Nd	x±st/vn	Sm	x±st/vn	Eu	x±st/vn	Gd	x±st/vn	Tb	x±st/vn	Dy	x±st/vn	Ho	x±st/vn	Er	x±st/vn	Tm	x±st/vn	Yb	x±st/vn	Lu	x±st/vn	Sc	x±st/vn	Y	x±st/vn
21	24280	4.5	0.3	1.9	0.3	LOQ	-	1.7	0.2	0.44	0.13	0.152	0.010	0.75	0.05	LOQ	-	0.51	0.03	0.16	0.04	55	2	0.47	0.08	0.33	0.03	0.07	0.02	0.63	0.04	3.31	0.05
85	24280	0.79	0.07	3.9	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.023	0.012	0.22	0.03	LOQ	-	0.05	0.03	0.53	0.014	1.57	0.02	LOQ	-	0.114	0.005	LOQ	-	LOQ	-	0.40	0.03
22	24291	4.60	0.05	5.3	0.2	LOQ	-	2.8	0.2	3.7	0.2	0.47	0.08	8.7	0.3	LOQ	-	0.70	0.03	LOQ	-	74	4	0.46	0.03	0.57	0.02	0.500	0.05	0.880	0.012	2.460	0.014
23	24291	1.98	0.10	0.2	0.5	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.03	0.02	0.25	0.03	LOQ	-	0.03	0.02	0.36	0.07	19.9	0.2	1.41	0.06	0.155	0.008	0.03	0.02	0.168	0.013	0.916	0.014
24	24291	1.37	0.04	0.2	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.56	0.04	3.4	0.2	1.34	0.03	0.19	0.01	0.02	0.02	LOQ	-	0.33	0.05
25	24291	1.25	0.08	0.2	0.5	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.47	0.08	3.29	1.10	1.34	0.04	0.17	0.02	LOQ	-	LOQ	-	0.25	0.02
26	24291	1.20	0.06	0.2	0.3	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.49	0.05	1.41	0.05	1.57	0.07	0.083	0.003	0.021	0.013	LOQ	-	0.272	0.015
37	24277	1.30	0.05	0.2	0.3	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.46	0.06	2.5	0.3	1.04	0.04	0.12	0.013	0.027	0.011	LOQ	-	0.459	0.007
38	24277	4.26	0.38	0.6	0.6	LOQ	-	2.2	0.9	1.0	0.5	0.11	0.11	0.48	0.07	LOQ	-	0.30	0.04	1.1	0.2	42	5	1.11	0.15	0.61	0.02	5.43	0.07	0.38	0.03	3.16	0.11
39	24282	1.36	0.06	0.15	0.12	LOQ	-	0.17	0.05	LOQ	-	LOQ	-	0.19	0.04	LOQ	-	LOQ	-	0.50	0.08	4.25	0.06	1.23	0.03	0.134	0.004	0.023	0.004	LOQ	-	0.529	0.019
40	24282	5.89	0.07	6.24	0.19	LOQ	-	4.5	0.6	1.6	0.2	0.32	0.02	2.20	0.05	LOQ	-	0.95	0.04	0.14	0.03	34.8	0.5	0.03	0.04	0.385	0.004	0.168	0.004	1.272	0.007	3.96	0.07
41	24282	3.99	0.34	0.2	1.2	LOQ	-	1.5	0.9	0.4	0.3	0.134	0.023	0.34	0.10	LOQ	-	0.27	0.10	0.94	0.03	32.2	4.6	1.12	0.12	0.51	0.03	0.09	0.09	0.23	0.04	2.93	0.17
44	24292	1.44	0.07	3.4	0.4	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.031	0.007	LOQ	-	LOQ	-	0.07	0.04	0.25	0.08	13.6	0.7	LOQ	-	0.093	0.007	0.02	0.03	0.100	0.011	0.53	0.02
45	24292	1.00	0.04	3.8	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.04	0.03	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.53	0.05	2.04	0.07	LOQ	-	0.08	0.02	LOQ	-	LOQ	-	0.184	0.010
46	24292	1.002	0.014	3.4	0.3	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.49	0.02	1.9	0.2	LOQ	-	0.103	0.002	LOQ	-	LOQ	-	0.19	0.02
18	24288	5.77	0.13	6.0	0.2	LOQ	-	4.3	0.2	1.21	0.02	0.27	0.02	1.50	0.02	LOQ	-	0.828	0.022	0.12	0.06	36.8	0.2	0.45	0.03	0.345	0.012	0.10	0.02	1.258	0.015	3.72	0.05
19	24288	5.33	0.10	5.2	0.4	LOQ	-	3.9	0.3	1.21	0.15	0.26	0.03	1.56	0.06	LOQ	-	0.760	0.030	0.06	0.04	43.1	1.3	0.51	0.03	0.343	0.014	0.11	0.02	1.172	0.014	3.58	0.05
47	24288	1.05	0.05	3.6	0.4	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.04	0.02	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.505	0.07	1.03	0.07	LOQ	-	0.066	0.014	LOQ	-	LOQ	-	0.36	0.02
48	24288	0.85	0.05	2.5	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.20	0.04	0.41	0.04	2.07	0.07	LOQ	-	0.0972	0.0012	LOQ	-	LOQ	-	0.5	0.02
49	24288	1.23	0.05	2.38	0.15	LOQ	-	LOQ	-	0.3	0.3	0.030	0.008	LOQ	-	LOQ	-	0.08	0.02	0.12	0.11	16.3	0.7	LOQ	-	0.086	0.008	0.022	0.006	0.14	0.02	0.8	0.03
50	24288	1.81	0.17	3.30	0.07	LOQ	-	LOQ	-	0.6	0.2	0.04	0.04	LOQ	-	LOQ	-	0.18	0.03	0.46	0.13	22	2	LOQ	-	0.162	0.015	0.037	0.014	0.18	0.03	1.35	0.10
54	24274	0.95	0.18	3.2	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.03	0.02	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.46	0.08	0.241	0.003	LOQ	-	0.045	0.007	LOQ	-	LOQ	-	0.182	0.011
55	24274	0.88	0.10	3.4	0.4	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.54	0.06	2.0	0.2	LOQ	-	0.20	0.03	LOQ	-	LOQ	-	0.146	0.004
56	24274	1.0	0.2	3.7	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.03	0.02	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.54	0.13	2.03	0.09	LOQ	-	0.13	0.02	LOQ	-	LOQ	-	0.18	0.02
57	24274	5.949	0.008	7.34	0.02	0.22	0.08	4.2	0.6	0.9	0.4	LOQ	-	1.042	0.003	LOQ	-	0.893	0.005	LOQ	-	72.50	0.14	LOQ	-	0.3589	0.0006	0.1049	0.0014	1.353	0.002	3.678	0.007
58	24274	6.944	0.003	33.13	0.02	LOQ	-	32.1	1.2	4.9	1.2	LOQ	-	7.682	0.005	LOQ	-	0.6334	0.0002	LOQ	-	138.31	0.06	LOQ	-	0.9285	0.0003	0.7552	0.0003	1.2853	0.0007	4.0703	0.0009
59	24274	2.50	0.04	5.08	0.05	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.031	0.004	0.222	0.007	LOQ	-	0.175	0.017	0.159	0.04	42.25	2.02	LOQ	-	0.235	0.006	0.037	0.008	0.365	0.009	1.33	0.02

**B6.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de Corral de Saus. Numero de muestras (MUESTRA). Unidad Estratigráfica (UE). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Por debajo del Límite de Cuantificación (<LOQ).

MUESTRA	UE	La	x±st/√n	Ce	x±st/√n	Pr	x±st/√n	Nd	x±st/√n	Sm	x±st/√n	Eu	x±st/√n	Gd	x±st/√n	Tb	x±st/√n	Dy	x±st/√n	Ho	x±st/√n	Er	x±st/√n	Tm	x±st/√n	Yb	x±st/√n	Lu	x±st/√n	Sc	x±st/√n	Y	x±st/√n
60	24285	1.6	0.2	0.2	1.4	LOQ	-	LOQ	-	1.6	0.3	0.03	0.02	0.4	0.4	LOQ	-	LOQ	-	0.35	0.06	4.4	0.3	LOQ	-	0.09	0.06	0.03	0.09	0.03	0.03	0.26	0.03
61	24285	1.6	0.2	0.15	2.19	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.3	0.3	LOQ	-	LOQ	-	0.37	0.03	1.69	0.11	LOQ	-	0.08	0.07	0.020	0.006	LOQ	-	0.224	0.008
62	24285	1.2	0.7	0.15	2.17	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	10.4	2.9	LOQ	-	LOQ	-	0.3	0.3	1.5	0.3	0.07	0.10	0.12	0.04	0.6	0.3	LOQ	-	0.02	0.06
63	24285	0.80	0.12	3.48	0.19	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.02	0.02	0.40	0.03	LOQ	-	0.48	0.10	0.42	0.02	7.26	0.09	LOQ	-	0.082	0.006	LOQ	-	LOQ	-	0.44	0.02
64	24285	8.57	0.02	5.25	0.04	0.41	0.07	5.23	-	2.09	0.03	LOQ	-	11.36	0.02	LOQ	-	1.271	0.007	0.02	0.01	156.5	0.2	LOQ	-	0.584	0.002	0.407	0.014	2.1280	0.0013	5.293	0.006
65	24285	1.52	0.11	5.0	0.6	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.64	0.07	LOQ	-	0.166	0.015	0.33	0.05	22.4	0.3	LOQ	-	0.118	0.009	0.028	0.019	0.19	0.02	0.78	0.05
66	24285	4.44	0.04	8.34	0.19	LOQ	-	1.75	-	LOQ	-	LOQ	-	3.02	0.04	LOQ	-	0.84	0.03	LOQ	-	105.0	0.9	LOQ	-	0.316	0.011	0.104	0.021	1.213	0.009	2.997	0.03
67	24273	0.81	0.03	3.50	0.20	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.03	0.02	0.26	0.08	LOQ	-	0.07	0.03	0.49	0.06	3.46	0.10	LOQ	-	0.094	0.006	LOQ	-	LOQ	-	0.37	0.02
68	24273	2.37	0.07	5.819	0.603	LOQ	-	0.4	0.6	LOQ	-	0.04	0.02	0.98	0.02	LOQ	-	0.281	0.014	0.18	0.04	53	2	LOQ	-	0.23	0.03	0.043	0.011	0.43	0.04	1.58	0.09
69	24283	1.88	0.14	0.15	1.12	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.02	0.03	0.32	0.05	LOQ	-	0.03	0.08	0.43	0.06	0.42	0.12	LOQ	-	0.08	0.04	LOQ	-	LOQ	-	0.32	0.10
70	24283	1.8	0.3	0.2	1.6	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.3	0.3	LOQ	-	LOQ	-	0.39	0.08	1.80	0.13	LOQ	-	0.13	0.02	0.022	0.007	LOQ	-	0.39	0.05
71	24283	1.89	0.13	0.15	1.05	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.02	0.07	0.4	0.3	LOQ	-	LOQ	-	0.37	0.04	4.61	0.02	LOQ	-	0.18	0.07	0.05	0.03	0.19	0.02	1.005	0.009
72	24283	40	10	24.84	25.14	49	38	22.6	21.7	5.3	0.4	2	3	36	42	LOQ	-	0.6	1.6	LOQ	-	218	254	LOQ	-	2.3	2.6	2	3	9	10	26	31
73	24283	2.01	0.08	5.26	0.11	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.062	0.012	0.70	0.04	LOQ	-	0.251	0.016	0.29	0.02	21.6	0.4	LOQ	-	0.161	0.009	0.03	0.02	0.254	0.011	1.62	0.04
75	24283	7.96	0.05	10.78	0.08	LOQ	-	4.78	0.05	0.78	0.05	LOQ	-	6.06	0.04	LOQ	-	1.137	0.013	LOQ	-	161.8	0.5	LOQ	-	0.502	0.002	0.193	0.012	2.193	0.007	5.050	0.013
80	24286	10.732	0.004	0.15	0.01	LOQ	-	3.44	0.01	9.280	0.007	LOQ	-	55.11	0.02	0.90	0.08	0.7056	0.0010	LOQ	-	144.65	0.03	1.688	0.003	1.1042	0.0006	2.131	0.003	1.1388	0.0008	4.788	0.003
81	24286	2.6	0.3	8.2	0.8	LOQ	-	0.4	0.8	LOQ	-	0.05	0.06	0.8	0.2	LOQ	-	0.2150	0.0761	0.87	0.04	23.6	0.4	LOQ	-	0.35	0.06	0.06	0.02	0.194	0.015	2.25	0.05
82	24286	1.02	0.07	5.15	0.05	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.27	0.03	LOQ	-	LOQ	-	0.51	0.02	2.5	0.7	LOQ	-	0.09	0.002	LOQ	-	LOQ	-	0.530	0.013
83A	24281	0.86	0.05	3.8	0.5	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.03	0.02	0.23	0.03	LOQ	-	LOQ	-	0.52	0.02	0.8	0.2	LOQ	-	0.06	0.04	LOQ	-	LOQ	-	0.33	0.02
83B	24281	0.8	0.2	4.1	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.290	0.005	LOQ	-	0.06	0.07	0.51	0.03	4.43	0.07	LOQ	-	0.128	0.002	LOQ	-	LOQ	-	0.51	0.03
84	24281	2.90	0.10	5.7	0.2	LOQ	-	1.0	0.6	LOQ	-	0.05	0.02	1.17	0.02	LOQ	-	0.323	0.006	0.02	0.02	54.2	0.4	LOQ	-	0.22	0.03	0.04	0.05	0.574	0.009	2.11	0.04
31	24275	2.0	0.4	0.2	1.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.32	0.12	LOQ	-	LOQ	-	0.43	0.03	0.47	0.11	LOQ	-	0.08	0.05	0.022	0.011	LOQ	-	0.29	0.08
32	24275	2.5	0.2	0.2	0.5	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.04	0.03	0.7	0.2	LOQ	-	LOQ	-	0.34	0.08	13.1	1.8	LOQ	-	0.17	0.03	0.04	0.06	0.19	0.05	0.99	0.19
34	24275	25.0	0.5	0.2	10.2	LOQ	-	8.7	18.2	2	36	1	2	19	30	LOQ	-	0.2	0.5	LOQ	-	254	399	LOQ	-	1.4	1.4	1.08	1.8	6	9	16	25
35	24275	10.6	0.8	0.2	0.5	LOQ	-	0.35	1.08	LOQ	-	0.41	0.14	7.2	1.4	LOQ	-	0.17	0.03	LOQ	-	138	16	LOQ	-	0.6	0.2	0.4	0.2	2.2	0.2	6.3	0.7
36	24275	23.5	0.9	1.17	13.06	LOQ	-	8.0	4.6	1.5	0.3	1.0	0.7	16	9	LOQ	-	0.2	0.3	LOQ	-	238	121	LOQ	-	1.2	0.2	0.9	1.3	5	2	14	6
27	24289	1.23	0.05	0.2	0.5	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.01	0.02	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.49	0.05	0.7	0.2	1.46	0.03	0.097	0.013	LOQ	-	LOQ	-	0.32	0.03
28	24289	1.29	0.09	0.2	0.3	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.51	0.03	1.1	0.3	1.70	0.09	0.068	0.019	LOQ	-	LOQ	-	0.357	0.015
29	24289	1.19	0.05	0.2	0.4	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.47	0.03	2.0	0.2	0.96	0.03	0.100	0.012	LOQ	-	LOQ	-	0.32	0.04
30	24289	4.18	0.06	3.17	0.12	LOQ	-	2.25	0.08	1.12	0.12	0.22	0.01	2.14	0.03	LOQ	-	0.70	0.03	LOQ	-	78.0	0.6	0.81	0.05	0.304	0.007	0.15	0.03	0.97	0.05	2.53	0.04
42	24279	1.06	0.08	3.8	0.4	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.030	0.008	0.19	0.02	LOQ	-	0.182	0.011	0.40	0.06	3.83	0.11	LOQ	-	0.105	0.011	LOQ	-	0.033	0.004	0.33	0.02
43	24279	5.74	0.02	8.06	0.09	LOQ	-	2.2	0.6	LOQ	-	0.037	0.007	0.860	0.005	LOQ	-	0.8384	0.0077	LOQ	-	132.9	0.3	LOQ	-	0.369	0.004	0.102	0.005	1.367	0.006	3.8	0.02
76	24276	0.89	0.08	4.1	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.02	0.02	0.243	0.015	LOQ	-	LOQ	-	0.557	0.010	0.59	0.03	LOQ	-	0.0682	0.0013	LOQ	-	LOQ	-	0.31	0.03
77	24276	0.68	0.05	3.8	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.24	0.04	LOQ	-	LOQ	-	0.52	0.02	1.83	0.04	LOQ	-	0.120	0.009	LOQ	-	LOQ	-	0.279	0.008
78	24276	10.21	0.03	8.8	0.2	1.40	0.08	7.49	0.03	2.57	0.06	LOQ	-	11.04	0.11	LOQ	-	1.426	0.013	LOQ	-	109.4	0.2	LOQ	-	0.646	0.003	0.405	0.003	2.17	0.006	6.276	0.005
51	24295	1.00	0.04	3.0	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.023	0.012	LOQ	-	LOQ	-	0.01	0.03	0.408	0.05	4.2	0.3	LOQ	-	0.078	0.002	LOQ	-	LOQ	-	0.26	0.02
52	24295	0.94	0.14	3.7	0.3	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.545	0.08	0.61	0.05	LOQ	-	0.15	0.02	LOQ	-	LOQ	-	0.17	0.03
53	24295	0.88	0.03	3.67	0.14	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.011	0.013	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.568	0.03	2.17	0.20	LOQ	-	0.26	0.02	LOQ	-	LOQ	-	0.15	0.04

B7. Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de Corral de Saus. Numero de muestras (MUESTRA). Unidad Estratigráfica (UE). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Por debajo del Límite de Cuantificación (<LOQ).

## [XXIV]

M	Ca	x±st/vn	Sr	x±st/vn	Mg	x±st/vn	Zn	x±st/vn	Cu	x±st/vn	Ba	x±st/vn	Mn	x±st/vn	Bi	x±st/vn	Cd	x±st/vn	Cr	x±st/vn	Co	x±st/vn	Pb	x±st/vn	Li	x±st/vn	Mo	x±st/vn	Ni	x±st/vn	Tl	x±st/vn	V	x±st/vn
48	340	30	1860	110	1720	90	244	8	36	2	810	20	1150	20	0.018	0.002	3.4	0.2	18.7	0.7	7.9	0.2	110	10	1.99	0.06	1.80	0.07	42.6	0.3	0.15	0.02	50	2
49	370	60	1480	110	1620	70	162	4	17.2	0.5	580	10	235	5	0.0046	0.0003	0.32	0.02	18.9	0.4	3.12	0.04	86.5	0.5	2.46	0.07	0.95	0.03	34.01	1.2	0.029	0.003	21.3	0.7
50	280	30	1160	40	7590	300	167	3	26.2	0.9	840	10	384	5	0.188	0.003	0.35	0.02	34.4	0.7	7.53	0.14	159	4	16.84	0.14	1.14	0.04	35.03	0.8	0.234	0.005	44.9	1.4
51	270	20	1480	30	8330	240	227	5	44.5	0.7	1040	10	1520	20	0.221	0.014	2.63	0.07	36.55	1.08	13.7	0.5	140.5	1.4	18.8	0.3	1.93	0.04	48.6	0.9	0.475	0.010	72	3
52	364	3	1440	110	1440	30	162	3	34.8	0.6	620	10	146	3	0.014	0.002	0.397	0.05	14.8	0.9	2.50	0.02	189	8	3.35	0.04	1.11	0.06	36.03	1.05	0.042	0.005	22	2
53	189	2	690	10	7700	140	107.5	0.3	29.3	0.3	480	10	380	10	0.336	0.014	0.293	0.013	26.4	0.7	8.08	0.06	201	5	18.2	0.9	1.10	0.04	31.2	0.5	0.382	0.004	36.34	0.96
54	121	4	250	20	7550	510	38.1	0.5	17.1	0.3	57.4	0.5	287	2	0.344	0.039	0.154	0.013	11.9	2.2	5.4	0.9	46	5	7.51	1.13	0.27	0.05	17.5	2.9	0.27	0.03	12.8	2.6
55	380	40	1180	40	1460	40	406	15	32	2	340	90	35.03	1.3	0.0121	0.0011	1.089	0.010	20.9	1.4	2.707	0.012	115	9	4.9	0.2	1.55	0.09	46.4	0.8	0.025	0.004	10.3	0.9
56	203	8	500	40	7530	580	175	4	23.1	0.8	407	9	255	4	0.397	0.012	0.544	0.006	20.02	1.9	6.4	0.4	165.8	0.2	12.2	1.5	1.07	0.03	30.3	0.7	0.38	0.02	22.9	2.3
57	116.4	0.4	228	5	9280	230	48.7	1.2	16.7	0.3	56.7	1.3	305	4	0.44	0.06	0.26	0.07	13.11	1.10	6.2	0.6	38	5	7.9	0.5	0.26	0.02	22	2	0.34	0.06	14.5	1.3
58	400	110	1300	100	1100	40	214	4	28.3	0.7	487	8	43.03	0.6	0.0099	0.0004	1.21	0.02	13.0	2.3	2.69	0.10	48	5	3.5	0.8	0.74	0.02	46	2	0.0215	0.0006	9.5	2.0
59	300	20	1050	20	3750	260	237	4	28.3	0.7	1210	30	146	3	0.1307	0.0010	1.58	0.09	10.3	0.8	3.3	0.2	63	2	3.8	0.5	0.819	0.011	34.2	0.4	0.184	0.007	10.37	1.08
60	401	6	1060	80	1140	80	172.3	0.3	35.4	0.6	380	20	24.41	0.03	0.0105	0.0007	0.23	0.02	6.2	0.7	2.3	0.2	26	2	1.5	0.4	0.402	0.02	45	6	0.026	0.005	1.8	0.5
61	231	2	560	20	7350	250	111.95	0.3	30.78	0.14	570	3	231.3	1.2	0.295	0.004	0.28	0.04	13.7	0.2	5.5	0.2	47.9	0.8	5.669	0.005	0.6600	0.008	41.66	1.04	0.332	0.013	14.7	0.3
62	148	9	230	6	8880	260	52	3	22.7	1.5	108	2	309	5	0.386	0.005	0.43	0.04	13.8	0.5	6.6	0.5	45	2	6.12	0.12	0.28	0.03	36	3	0.35	0.04	13.7	0.6
63	400	20	1240	60	1180	80	146.7	0.4	25.22	0.08	194	6	286	2	0.0086	0.0012	0.533	0.010	5.24	0.05	2.97	0.5	108	2	0.75	0.09	0.83	0.04	50	10	0.036	0.002	6.30	0.04
64	150	10	303	9	7010	200	53	2	15	0.3	270	6	291	7	0.27	0.02	0.21	0.04	14.4	0.3	6.5	0.2	86	5	5.13	0.15	0.55	0.06	49.23	1.11	0.27	0.03	17.6	0.2
65	120	10	178	8	7330	300	34.4	0.5	11	0.2	83	5	252	6	0.28	0.03	0.103	0.014	14.01	0.6	6.8	0.2	40	2	5.42	0.13	0.29	0.02	46.9	2.9	0.271	0.014	16.0	0.7
66	370	10	1450	70	1200	70	156.3	0.4	22	0.4	240	20	20.6	0.6	0.0067	0.0006	1.11	0.03	8.3	0.3	1.59	0.07	19	2	3.5	0.2	0.62	0.05	24.6	0.9	0.04	0.04	10.0	0.2
67	199	8	590	10	7430	130	87.1	0.8	19	2	586	7	229	3	0.20	0.03	0.62	0.06	10.96	0.5	6.7	0.2	25	3	15.6	0.2	0.74	0.03	21.6	0.6	0.19	0.05	28.7	0.6
68	370	20	1380	60	1540	90	235.20	0.08	22.9	0.3	376.8	1.3	118	2	0.0032	0.0009	2.727	0.012	10.3	0.3	2.43	0.05	11.8	0.7	3.5	0.2	3.3	0.2	28.6	0.8	0.007	0.005	36.7	0.7
69	220	30	640	30	6510	310	146.7	1.4	19.82	1.07	410	10	344.01	0.8	0.164	0.005	1.67	0.05	11.7	0.2	7.00	0.06	31.9	1.1	14.96	0.2	1.708	0.07	24.6	0.7	0.200	0.005	40.8	0.3
70	120	9	178	8	7290	300	31.6	0.3	10.1	0.4	79	2	256	5	0.204	0.02	0.19	0.04	6.8	0.8	5.8	0.2	14.5	1.2	10.3	0.3	0.25	0.02	15.5	0.7	0.12	0.02	20.41	1.11
71	380	50	1880	70	1270	100	190.71	0.09	43.5	1.5	330	270	24.3	0.5	0.005	0.002	0.46	0.05	12.42	0.14	1.70	0.08	36	2	3.7	0.2	0.61	0.02	27.1	0.9	0.049	0.008	20.6	0.2
72	210	10	940	10	6240	70	102.04	0.8	25.8	0.4	749	6	197	2	0.128	0.004	0.297	0.010	10.7	0.2	4.92	0.14	34.1	0.3	12.8	0.2	0.633	0.008	20.3	0.4	0.113	0.008	28.4	0.6
73	120	3	220	10	8500	420	36.2	1.4	12.56	1.02	132	5	284	8	0.23	0.44	0.2	4.0	7.53	1.04	6.3	0.8	27	2	12	3	0.3	3.0	16.9	2.8	0.1	0.5	19.4	0.9

**B8.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de la c/ Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca en  $\text{mg/g}$ .

M	La	x±st/vn	Ce	x±st/vn	Pr	x±st/vn	Nd	x±st/vn	Sm	x±st/vn	Eu	x±st/vn	Gd	x±st/vn	Tb	x±st/vn	Dy	x±st/vn	Ho	x±st/vn	Er	x±st/vn	Tm	x±st/vn	Yb	x±st/vn	Lu	x±st/vn	Sc	x±st/vn	Y	x±st/vn
48	2.64	0.11	1.77	0.07	0.45	0.03	2.08	0.05	0.51	0.02	0.17	0.02	0.449	0.012	0.063	0.004	0.29	0.03	0.062	0.005	0.16	0.02	0.021	0.002	0.1259	0.0006	0.0207	0.0010	0.541	0.013	1.94	0.04
49	0.177	0.011	0.177	0.003	0.029	0.002	0.13	0.02	0.25	0.02	0.138	0.007	0.028	0.003	0.0071	0.0009	0.015	0.006	0.0030	0.0012	0.008	0.001	0.0011	0.0003	0.0065	0.0016	0.0027	0.0006	0.339	0.009	0.102	0.002
50	10.85	0.05	11.34	0.07	2.11	0.02	9.4	0.2	2.32	0.03	0.75	0.02	2.07	0.05	0.259	0.004	1.173	0.004	0.232	0.004	0.579	0.005	0.077	0.002	0.45529	0.00015	0.068	0.002	2.69	0.06	6.19	0.05
51	13.9	0.2	16.23	0.18	2.68	0.02	11.8	0.2	2.31	0.02	0.607	0.009	2.58	0.03	0.307	0.006	1.38	0.02	0.2700	0.006	0.681	0.005	0.090	0.002	0.54603	0.00014	0.079	0.002	3.24	0.03	6.8	0.2
52	2.11	0.03	1.49	0.04	0.345	0.014	1.55	0.03	0.44	0.04	0.166	0.014	0.34	0.02	0.048	0.006	0.213	0.007	0.0456	0.0013	0.114	0.004	0.015	0.003	0.0929	0.0011	0.016	0.002	0.600	0.03	1.28	0.07
53	16.3	0.5	21.4	0.8	3.50	0.10	15.7	0.5	3.49	0.09	1.00	0.012	3.66	0.07	0.44	0.02	2.02	0.04	0.395	0.011	0.997	0.016	0.131	0.011	0.7909	0.0005	0.117	0.005	3.22	0.03	7.46	0.08
54	18.8	1.4	26.3	1.9	4.21	0.29	18.6	1.3	3.3	0.3	0.73	0.07	4.08	0.3	0.48	0.04	2.2	0.2	0.42	0.04	1.06	0.07	0.141	0.019	0.8393	0.0007	0.125	0.013	1.84	0.3	7.3	1.2
55	1.72	0.08	1.22	0.05	0.282	0.013	1.27	0.10	0.47	0.07	0.202	0.014	0.30	0.03	0.0412	0.0008	0.17	0.02	0.036	0.004	0.094	0.006	0.012	0.003	0.076	0.002	0.013	0.003	0.54	0.03	0.98	0.05
56	16.76	0.05	21.51	0.07	3.65	0.02	16.39	0.14	3.77	0.06	1.11	0.02	4.05	0.05	0.484	0.003	2.21	0.03	0.432	0.008	1.09	0.02	0.144	0.006	0.8830	0.0002	0.131	0.003	2.4	0.2	7.85	0.05
57	22	2	32	3	5.02	0.5	22.5	2.4	4.0	0.4	0.89	0.08	5.3	0.4	0.61	0.07	2.7	0.4	0.515	0.06	1.30	0.15	0.17	0.03	1.0388	0.0012	0.15	0.02	1.94	0.06	8.02	0.9
58	1.06	0.07	0.48	0.04	0.124	0.007	0.55	0.06	0.42	0.07	0.44	0.03	0.14	0.03	0.0204	0.004	0.079	0.011	0.017	0.002	0.046	0.006	0.0061	0.0009	0.0384	0.0010	0.008	0.002	0.37	0.04	0.53	0.02
59	9.66	0.13	9.51	0.11	1.902	0.04	8.69	0.14	2.02	0.03	0.437	0.003	2.281	0.005	0.278	0.006	1.28	0.04	0.256	0.002	0.672	0.008	0.090	0.006	0.5531	0.0004	0.084	0.003	0.88	0.06	4.6	0.2
60	1.68	0.02	1.02	0.03	0.238	0.010	1.07	0.02	0.50	0.03	0.811	0.012	0.294	0.012	0.037	0.003	0.155	0.006	0.031	0.004	0.083	0.003	0.010	0.002	0.0653	0.0013	0.0116	0.0012	0.26	0.01	0.70	0.04
61	15.9	0.2	19.97	0.4	3.28	0.04	14.60	0.09	4.05	0.05	1.278	0.004	4.19	0.04	0.44	0.02	1.88	0.08	0.35	0.02	0.91	0.04	0.1197	0.0011	0.74405	0.00006	0.113	0.005	1.579	0.012	6.33	0.09
62	21.4	0.9	29.6	1.4	4.6	0.2	20.0	0.9	3.7	0.2	0.91	0.03	5.6	0.3	0.55	0.02	2.4	0.2	0.44	0.03	1.12	0.07	0.15	0.02	0.9213	0.0007	0.134	0.011	1.92	0.03	7.8	0.4
63	1.44	0.03	0.835	0.013	0.183	0.003	0.84	0.02	0.54	0.06	0.27	0.02	6.226	0.012	0.612	0.002	2.623	0.002	0.487	0.002	1.2503	0.008	0.1663	0.0008	1.0274	0.0007	0.1491	0.0004	0.26	0.04	0.61	0.03
64	15.6	0.7	20.71	1.04	3.3	0.2	14.8	1.2	3.60	0.08	1.139	0.009	4.73	0.17	0.46	0.02	1.99	0.12	0.369	0.014	0.96	0.06	0.126	0.015	0.7950	0.0007	0.116	0.006	1.86	0.02	6.8	0.3
65	17.6	1.2	24.1	1.4	3.8	0.2	16.3	1.3	3.1	0.2	0.74	0.06	5.2	0.3	0.47	0.03	2.0	0.2	0.36	0.04	0.94	0.10	0.122	0.012	0.7739	0.0006	0.114	0.011	2.01	0.06	6.7	0.4
66	1.87	0.02	0.868	0.012	0.250	0.005	1.15	0.03	0.306	0.002	0.112	0.012	0.217	0.010	0.0313	0.0014	0.148	0.008	0.031	0.003	0.081	0.008	0.0098	0.0008	0.0599	0.0015	0.0092	0.0008	0.54	0.03	1.66	0.03
67	11.3	0.4	14.5	0.6	2.36	0.11	10.5	0.5	1.98	0.11	0.48	0.02	2.02	0.17	0.26	0.02	1.19	0.11	0.23	0.02	0.57	0.05	0.074	0.007	0.43	0.03	0.060	0.005	2.52	0.05	7.81	0.07
68	0.718	0.004	0.577	0.012	0.123	0.006	0.57	0.03	0.28	0.02	0.127	0.005	0.11	0.02	0.015	0.002	0.069	0.003	0.015	0.002	0.037	0.004	0.0044	0.0008	0.0266	0.0011	0.0047	0.0003	0.505	0.02	0.661	0.012
69	10.92	0.03	14.23	0.09	2.332	0.008	10.43	0.06	2.10	0.05	0.549	0.007	1.99	0.10	0.263	0.006	1.2	0.02	0.2297	0.006	0.584	0.006	0.075	0.005	0.44	0.02	0.062	0.003	2.48	0.07	7.45	0.05
70	13.07	0.13	18.8	0.3	3.04	0.04	13.56	0.15	2.38	0.02	0.52	0.02	2.48	0.05	0.329	0.006	1.5	0.03	0.281	0.009	0.72	0.02	0.092	0.003	0.53	0.04	0.076	0.003	1.99	0.06	8.07	0.3
71	2.40	0.03	0.976	0.008	0.327	0.012	1.48	0.02	0.38	0.03	0.130	0.009	0.264	0.006	0.038	0.004	0.2	0.02	0.038	0.002	0.102	0.011	0.013	0.003	0.075	0.006	0.0121	0.0010	0.53	0.05	2.18	0.04
72	10.93	0.11	12.39	0.05	2.211	0.014	9.9	0.2	1.810	0.012	0.439	0.013	1.85	0.04	0.242	0.006	1.141	0.007	0.2199	0.003	0.568	0.013	0.072	0.002	0.43	0.02	0.0616	0.0013	2.22	0.03	7.75	0.13
73	15.09	0.38	21.5	0.3	3.48	0.32	15.5	1.3	2.84	1.09	0.7	0.6	2.9	0.9	0.4	0.3	1.74	1.11	0.32	0.29	0.8	0.8	0.1	0.3	0.6	1.2	0.1	0.3	2.2	0.6	8.9	0.5

**B9.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x\pm st/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de la c/Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ .

M	Ca	x±st/vn	Sr	x±st/vn	Mg	x±st/vn	Zn	x±st/vn	Cu	x±st/vn	Ba	x±st/vn	Mn	x±st/vn	Bi	x±st/vn	Cd	x±st/vn	Cr	x±st/vn	Co	x±st/vn	Pb	x±st/vn	Li	x±st/vn	Mo	x±st/vn	Ni	x±st/vn	Tl	x±st/vn	V	x±st/vn
74	390	20	1460	20	1310	70	223.1	0.2	19.8	0.8	320	150	19.5	0.6	0.0057	0.0009	1.01	0.02	12.4	0.3	1.63	0.04	53	5	3.78	0.09	0.55	0.06	28.8	1.4	0.055	0.003	14.09	0.14
75	200	20	640	40	7530	400	135.8	0.9	21.1	0.9	460	10	266	8	0.233	0.004	0.59	0.03	13.9	0.4	7.47	0.03	72.5	0.4	20.9	0.3	0.719	0.013	24.6	0.3	0.193	0.013	34.5	0.4
76	134	6	272	9	8910	290	58	2	16	2	154	4	350	10	0.324	0.004	0.99	0.03	10.4	0.6	8.01	0.13	51.7	1.2	17.06	0.4	0.37	0.02	20.8	0.3	0.180	0.004	25.93	0.98
77	360	20	1070	30	1310	120	157.6	0.3	11.8	0.8	170	30	58	4	0.003	0.002	0.83	0.09	9.4	0.6	1.96	0.13	34	4	4.95	0.2	0.418	0.006	32	3	0.064	0.001	15.1	0.6
78	300	20	808	8	4060	40	149.7	1.2	16.8	1.3	740	10	288	2	0.114	0.005	0.349	0.010	10.2	0.3	5.35	0.05	65.98	1.01	12.50	0.13	0.74	0.02	30.2	0.8	0.081	0.007	28.2	0.4
79	400	20	1860	110	1370	70	197.3	0.2	21	2	160	50	29	2	0.008	0.002	1.22	0.05	11.03	0.5	1.98	0.03	95.6	1.4	3.76	0.14	0.79	0.05	32.8	0.4	0.058	0.006	23.8	0.6
80	230	5	900	70	5980	20	137	2	18.6	1.2	950	30	200	6	0.181	0.006	0.71	0.02	12.02	0.5	5.4	0.2	94	2	14.5	0.4	0.84	0.02	23.8	0.5	0.16	0.02	34.2	0.7
81	139	6	190	6	8430	220	38.4	0.3	11.9	0.5	120	2	298	9	0.32	0.02	0.29	0.02	7.85	0.96	6.8	0.6	27	2	13.04	0.7	0.25	0.05	18.24	1.15	0.169	0.004	20.8	1.2
82	380	10	1320	60	1150	30	203.8	0.3	26.02	1.06	348	5	43.5	1.4	0.004	0.002	0.540	0.013	8.8	0.2	1.87	0.04	42	2	4.28	0.07	0.596	0.04	34.14	1.00	0.064	0.003	13.4	0.2
83	270	30	900	40	5760	240	176.9	1.4	29.4	1.4	780	50	250	20	0.199	0.007	0.50	0.02	11.4	1.2	6.08	0.3	82	4	16.5	0.7	0.801	0.04	28	2	0.204	0.015	32.7	1.4
84	383	8	1330	70	1170	70	150.9	0.2	32	2	200	20	54	3	0.0023	0.0014	0.49	0.03	8.03	0.9	1.92	0.05	40.9	0.5	2.9	0.2	0.61	0.02	33.97	0.9	0.069	0.003	16.7	0.7
85	249	9	710	40	6450	330	122.9	1.0	36.8	0.4	413	2	263.36	1.13	0.228	0.011	0.39	0.014	11.3	0.5	5.64	0.12	112.8	0.4	15.7	0.3	0.84	0.03	25.96	0.6	0.237	0.008	32.60	0.95
86	128	4	202	5	8650	200	52	2	33.1	0.9	51.5	1.3	310	7	0.356	0.010	0.17	0.03	9.6	0.4	7.38	0.06	129	3	14.92	0.12	0.39	0.02	22.8	0.9	0.26	0.02	26.1	0.4
87	380	30	1280	20	1090	40	123	4	31.2	1.0	181	9	117	4	0.0037	0.0009	0.35	0.01	7.6	0.7	1.9	0.10	42	2	2.5	0.2	0.55	0.04	35	2	LOQ	-	13.5	0.6
88	112	3	156	5	7650	200	31.7	1.5	13.7	0.8	38	1	316	9	0.29	0.02	0.14	0.01	7.4	0.4	6.2	0.2	40	2	11.3	0.4	0.37	0.02	22.0	0.5	0.154	0.006	19.8	0.3
89	273	9	802	9	5580	60	107	5	33.31	0.13	447	3	419	3	0.222	0.014	0.35	0.02	9.7	0.5	5.5	0.2	94	3	11.5	0.4	1.18	0.03	33	2	0.24	0.02	28.3	0.3
90	400	20	1230	10	1330	60	154	5	25.3	0.9	227	8	16.4	0.5	0.009	0.002	0.28	0.02	8.3	0.8	2.13	0.13	205	6	2.7	0.2	0.61	0.05	40	3	LOQ	-	18.4	0.9
91	390	30	1300	20	1660	40	224	6	49.04	1.5	234	17	20.6	0.5	0.018	0.003	2.28	0.07	11.6	0.4	2.41	0.15	243.6	11.11	2.22	0.15	1.03	0.02	47	4	0.053	0.003	27.7	0.5
92	142	8	230	10	8850	380	48	3	18.8	1.3	65	3	391	14	0.45	0.02	0.21	0.02	10.9	0.4	9.9	0.2	53	2	17.2	0.5	0.272	0.010	33	3	0.240	0.008	29.1	0.3
93	289	8	840	20	5720	120	131	2	30.06	1.12	1040	10	213	3	0.246	0.005	0.30	0.02	12.6	0.3	6.3	0.2	198	2	14.8	0.2	0.92	0.04	41	2	0.271	0.015	37.5	0.2
94	246	5	780	50	6820	400	147	5	36.7	0.7	715	9	233	3	0.2498	0.012	1.98	0.06	14.4	0.3	6.5	0.2	182	2	14.6	0.2	1.001	0.03	38.4	0.5	0.274	0.014	40.5	0.3
95	124.31	1.10	210	7	7600	250	44.3	1.3	17.5	0.7	51.8	0.2	299	2	0.309	0.017	0.39	0.02	8.09	0.3	7.6	0.2	50	2	11.1	0.3	0.30	0.02	30.12	0.5	0.15	0.02	21.9	0.2
96	380	20	940	20	1180	60	225	8	11.02	0.4	219	8	5.34	0.02	0.0037	0.0006	0.34	0.03	9.0	0.2	2.4	0.3	124	2	2.64	0.11	0.45	0.02	52	5	0.055	0.002	6.45	0.06
97	330	20	810	30	3950	130	342	6	22.2	0.7	397	7	138	3	0.114	0.013	0.40	0.02	9.9	0.2	4.62	0.12	227	3	6.30	0.10	0.77	0.02	54.5	0.7	0.085	0.011	17.75	0.13
98	130	10	220	10	8640	520	40.3	0.9	13.7	0.5	68	2	319	7	0.305	0.005	0.25	0.012	8.9	0.4	8.4	0.2	55	2	12.6	0.4	0.378	0.012	39.9	0.7	0.133	0.011	22.06	0.3
99	370	10	1320	80	1190	80	292	2	38	2	326	5	15.03	0.2	0.007	0.002	0.56	0.02	13.8	0.3	3.2	0.5	107	5	1.99	0.08	0.56	0.03	65	10	0.057	0.004	14.8	0.5

**B10.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de la c/ Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca en  $\text{mg/g}$ .



M	La	x±st/√n	Ce	x±st/√n	Pr	x±st/√n	Nd	x±st/√n	Sm	x±st/√n	Eu	x±st/√n	Gd	x±st/√n	Tb	x±st/√n	Dy	x±st/√n	Ho	x±st/√n	Er	x±st/√n	Tm	x±st/√n	Yb	x±st/√n	Lu	x±st/√n	Sc	x±st/√n	Y	x±st/√n
74	1.750	0.013	1.21	0.03	0.265	0.011	1.19	0.03	0.349	0.002	0.134	0.005	0.218	0.006	0.029	0.004	0.134	0.013	0.0270	0.0011	0.071	0.009	0.008	0.002	0.053	0.014	0.0078	0.0009	0.515	0.004	1.33	0.03
75	15.5	0.2	19.98	0.3	3.31	0.04	14.6	0.2	2.93	0.12	0.770	0.010	2.78	0.05	0.358	0.010	1.6	0.04	0.307	0.013	0.80	0.02	0.101	0.003	0.59	0.03	0.0835	0.0011	3.02	0.04	9.62	0.09
76	18.77	0.15	27.16	0.04	4.41	0.03	19.8	0.7	3.63	0.03	0.840	0.010	3.72	0.12	0.493	0.017	2.3	0.04	0.424	0.009	1.08	0.04	0.138	0.008	0.81	0.02	0.115	0.008	2.71	0.05	10.76	0.12
77	0.19	0.02	0.202	0.012	0.031	0.004	0.14	0.02	0.20	0.02	0.104	0.009	0.028	0.008	0.004	0.002	0.0157	0.0010	0.0031	0.0009	0.009	0.002	0.0008	0.0006	0.006	0.004	0.0011	0.0007	0.352	0.011	0.149	0.007
78	8.7	0.2	9.301	0.12	1.78	0.03	8.1	0.2	1.65	0.04	0.449	0.013	1.58	0.02	0.214	0.006	1.02	0.02	0.198	0.002	0.52	0.02	0.066	0.002	0.39	0.02	0.058	0.002	1.800	0.03	7.10	0.07
79	1.19	0.02	0.93	0.02	0.210	0.010	0.99	0.03	0.345	0.003	0.141	0.003	0.194	0.005	0.0277	0.0008	0.13	0.02	0.0269	0.0013	0.073	0.002	0.010	0.002	0.0561	0.0012	0.0083	0.0014	0.52	0.03	1.15	0.05
80	12.7	0.3	15.7	0.4	2.75	0.06	12.3	0.2	2.36	0.08	0.58	0.02	2.43	0.15	0.321	0.013	1.53	0.08	0.294	0.007	0.750	0.013	0.096	0.002	0.58	0.04	0.083	0.008	2.36	0.05	8.35	0.15
81	17.4	0.6	25.51	1.09	4.20	0.18	19.1	0.8	3.5	0.2	0.79	0.04	3.75	0.09	0.50	0.02	2.298	0.07	0.43	0.02	1.11	0.06	0.142	0.004	0.85	0.02	0.121	0.003	2.24	0.10	9.46	0.6
82	1.29	0.02	0.637	0.007	0.182	0.006	0.84	0.02	0.38	0.03	0.175	0.007	0.157	0.008	0.022	0.003	0.101	0.011	0.0209	0.0003	0.055	0.003	0.0068	0.0014	0.0400	0.006	0.0062	0.0009	0.366	0.010	0.99	0.03
83	16.4	0.3	19.7	0.3	3.45	0.10	15.4	0.3	2.85	0.13	0.71	0.02	2.91	0.16	0.37	0.03	1.696	0.05	0.324	0.002	0.84	0.03	0.105	0.005	0.63	0.02	0.091	0.002	2.61	0.06	9.08	0.3
84	0.322	0.003	0.208	0.009	0.041	0.003	0.2	0.02	0.26	0.02	0.135	0.003	0.043	0.009	0.0063	0.0006	0.031	0.004	0.008	0.002	0.0246	0.0009	0.004	0.002	0.029	0.004	0.0051	0.0013	0.325	0.014	0.306	0.003
85	16.63	0.12	19.8	0.2	3.54	0.02	16.0	0.3	3.18	0.05	0.809	0.004	3.27	0.04	0.435	0.010	2.04	0.05	0.394	0.005	1.021	0.007	0.131	0.002	0.78	0.04	0.114	0.009	2.51	0.07	9.39	0.11
86	23.21	0.14	34.1	0.5	5.30	0.06	23.6	0.4	4.16	0.09	0.916	0.012	4.71	0.07	0.561	0.014	2.52	0.06	0.469	0.013	1.21	0.02	0.152	0.004	0.92	0.05	0.130	0.007	2.87	0.04	9.81	0.09
87	0.41	0.02	0.250	0.008	0.056	0.007	0.26	0.02	0.46	0.04	0.246	0.004	0.065	0.009	0.010	0.002	0.044	0.006	0.0099	0.0007	0.034	0.002	0.0051	0.0014	0.0351	0.0005	0.0063	0.0006	0.28	0.02	0.295	0.009
88	17.6	0.6	25.6	0.4	4.08	0.07	18.16	0.14	3.34	0.04	0.76	0.03	3.8	0.2	0.466	0.008	2.12	0.10	0.393	0.009	1.01	0.03	0.128	0.003	0.78	0.03	0.113	0.004	2.12	0.04	8.396	0.09
89	13.4	0.3	16.01	0.4	2.98	0.08	13.9	0.3	2.92	0.08	0.79	0.02	3.05	0.13	0.399	0.006	1.9	0.04	0.37	0.02	0.98	0.02	0.125	0.010	0.77	0.03	0.111	0.004	1.992	0.006	7.96	0.2
90	1.01	0.03	0.66	0.04	0.150	0.007	0.69	0.04	0.56	0.02	0.282	0.011	0.151	0.018	0.022	0.003	0.092	0.009	0.0189	0.0008	0.049	0.003	0.0064	0.0010	0.0405	0.0010	0.0067	0.0015	0.326	0.010	0.531	0.015
91	4.30	0.11	2.61	0.04	0.71	0.02	3.36	0.09	1.215	0.003	0.523	0.014	0.73	0.03	0.1003	0.0007	0.48	0.03	0.096	0.007	0.26	0.02	0.033	0.003	0.202	0.013	0.0299	0.0015	0.48	0.02	2.62	0.02
92	21.4	0.6	32.7	0.9	5.16	0.11	23.45	0.02	4.43	0.10	1.01	0.05	5.3	0.4	0.63	0.02	2.87	0.03	0.52	0.02	1.35	0.04	0.170	0.006	1.04	0.03	0.146	0.007	3.18	0.04	11.4	0.2
93	15.6	0.2	19.1	0.2	3.34	0.05	15.2	0.4	3.64	0.09	1.127	0.015	3.42	0.07	0.42	0.02	1.96	0.10	0.366	0.012	0.97	0.02	0.126	0.010	0.75	0.04	0.108	0.011	2.64	0.05	8.2	0.2
94	18.05	0.3	23.5	0.2	3.84	0.06	17.3	0.9	3.47	0.03	0.93	0.02	3.797	0.09	0.44	0.02	1.96	0.09	0.362	0.010	0.94	0.03	0.122	0.007	0.73	0.03	0.105	0.005	2.77	0.10	8.3	0.2
95	17.2	0.4	25.1	0.4	4.06	0.09	18.6	0.2	3.43	0.10	0.78	0.03	4.22	0.14	0.503	0.012	2.27	0.07	0.42	0.02	1.09	0.04	0.139	0.014	0.85	0.03	0.1197	0.0010	2.37	0.04	9.40	0.11
96	0.157	0.005	0.22	0.02	0.030	0.005	0.144	0.008	0.42	0.07	0.240	0.007	0.037	0.009	0.005	0.002	0.017	0.006	0.0029	0.0007	0.0079	0.0015	0.001	0.002	0.007	0.004	0.0014	0.0005	0.31	0.02	0.092	0.004
97	8.77	0.09	10.55	0.10	1.84	0.04	8.2	0.2	1.903	0.06	0.58	0.02	1.97	0.09	0.223	0.002	1.01	0.02	0.186	0.010	0.50	0.03	0.062	0.003	0.382	0.003	0.054	0.005	1.34	0.02	4.34	0.04
98	16.3	0.2	24.05	0.48	3.86	0.11	17.3	0.4	3.29	0.14	0.77	0.04	4.2	0.3	0.47	0.02	2.15	0.11	0.39	0.03	1.02	0.05	0.131	0.002	0.81	0.03	0.113	0.008	2.54	0.02	9.51	0.11
99	1.13	0.04	0.68	0.03	0.172	0.006	0.80	0.04	0.88	0.07	0.47	0.07	0.19	0.02	0.0250	0.0012	0.111	0.003	0.0219	0.0004	0.057	0.010	0.0068	0.0006	0.047	0.009	0.0069	0.0005	0.45	0.09	0.68	0.05

**B11.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de la c/Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ .

## [XXVIII]

M	Ca	x±st/vn	Sr	x±st/vn	Mg	x±st/vn	Zn	x±st/vn	Cu	x±st/vn	Ba	x±st/vn	Mn	x±st/vn	Bi	x±st/vn	Cd	x±st/vn	Cr	x±st/vn	Co	x±st/vn	Pb	x±st/vn	Li	x±st/vn	Mo	x±st/vn	Ni	x±st/vn	Tl	x±st/vn	V	x±st/vn
100	230	9	690	20	7150	190	209	10	34.4	0.5	485	9	274	4	0.3	8	0.40	0.12	14.25	0.02	8.18	0.02	135.37	0.98	14.03	4.7	0.9	17	57.62	0.05	0.3	9.6	34.1	1.3
101	130	9	215	4	9170	150	46	3	14.7	1.2	64	3	350	4	0.33	0.02	0.152	0.013	10.8	0.5	9.9	0.2	43	2	14.5	0.2	0.57	0.02	48.3	0.9	0.219	0.010	29.2	0.8
102	370	10	1180	40	1690	40	145	3	13.78	0.13	650	10	386	7	0.014	0.002	0.09	0.04	7.56	0.13	4.42	0.08	21.6	0.5	7.3	0.2	0.95	0.03	32.8	1.3	0.186	0.003	30.54	0.07
103	305	3	1100	10	5070	170	167.4	0.5	22.95	0.2	471	5	599	6	0.076	0.006	0.254	0.014	15.7	0.3	8.42	0.09	47.3	0.5	20.3	0.8	0.76	0.03	27.1	0.3	0.064	0.013	46.0	1.5
104	365	3	2100	60	1850	50	278	4	47.3	0.8	420	100	701	7	0.006	0.003	0.91	0.05	10.5	0.2	6.18	0.08	24.08	1.4	5.4	0.3	1.37	0.07	28.19	0.12	0.177	0.004	45.2	0.3
105	191	4	750	30	8750	280	145	5	33.8	0.6	393	6	577	10	0.270	0.008	0.94	0.04	16.4	1.4	10.8	0.5	76.6	0.5	38.9	1.6	0.48	0.02	23.8	1.2	0.074	0.022	41	2
106	360	20	1040	20	1790	80	120	3	18.7	0.5	517	9	24.5	0.4	0.0035	0.0010	0.05	0.02	8.03	0.3	1.85	0.08	30.4	0.2	7.03	0.3	0.24	0.02	22.08	0.99	0.187	0.006	18.2	0.5
107	290	10	760	20	5020	110	107.77	1.13	22.2	0.5	327	6	134	2	0.0757	0.0011	0.068	0.014	10.88	0.12	4.18	0.07	62.4	0.3	16.60	0.14	0.34	0.04	20.57	0.04	0.095	0.010	26.5	0.5
108	143	5	230	10	8570	400	35.5	1.3	15.6	0.3	72.9	1.3	285	4	0.245	0.009	0.022	0.014	9.07	0.4	7.5	0.2	34.9	1.4	22.2	1.2	0.14	0.02	17.89	0.09	0.009	0.017	23.7	0.7
109	367	8	1170	20	1500	40	132	2	6.9	0.2	410	10	8.41	0.12	0.0129	0.0004	0.010	0.02	13.99	0.9	1.53	0.06	1.84	0.08	4.9	0.4	0.58	0.03	24.7	0.9	0.206	0.002	17.3	0.7
110	340	10	1090	10	3410	150	119.03	0.7	12.5	0.4	980	20	110	2	0.039	0.003	0.097	0.009	12.8	0.4	3.58	0.07	6.76	0.13	11.697	0.15	0.88	0.02	23.1	0.3	0.127	0.009	27.3	0.7
111	370	10	1240	10	1780	80	270	5	25.7	0.8	337	6	93	2	0.00996	0.0014	1.43	0.07	19.97	1.02	2.15	0.11	5.16	0.06	4.73	0.11	1.78	0.05	25.221	1.007	0.184	0.006	31.7	0.9
112	201	1	520	10	6480	130	146	2	20.04	0.12	856	9	289	3	0.191	0.005	0.25	0.04	13.5	0.3	6.37	0.08	19.7	0.2	24.76	1.08	0.88	0.07	21.1	0.4	0.011	0.018	37.1	0.4
113	148	9	203	2	8320	90	34.7	0.3	10.02	0.3	134	1	283	2	0.2402	0.011	LOQ	-	9.5	0.3	7.39	0.06	17.096	0.5	21.4	0.5	0.10	0.02	18.86	0.14	0.022	0.006	27.3	0.7
114	376	6	1180	20	1330	10	129	4	16.8	0.13	440	10	11.58	0.10	0.011	0.002	0.08	0.02	7.8	0.8	1.48	0.11	20.23	0.10	8.7	0.6	0.36	0.06	22.5	1.2	0.211	0.003	9.3	0.5
115	260	10	688	8	5960	70	92.3	0.9	20.8	0.12	606	2	179.9	0.4	0.138	0.011	0.04	0.02	10.99	0.3	5.25	0.08	44.4	0.4	23.6	0.7	0.396	0.02	20.98	0.3	0.027	0.008	26.5	0.3
116	135	4	222	5	8240	150	30.99	0.3	12.7	0.2	78.11	1.09	261	4	0.2205	0.005	0.05	0.02	9.4	0.4	7.28	0.05	25.07	0.6	21.9	0.9	0.114	0.015	19.08	0.08	0.052	0.006	23.9	0.2
117	360	10	1330	30	1230	7	254.2	1.2	30.8	0.5	353	5	39.7	0.2	LOQ	-	1.22	0.10	8.2	0.5	1.64	0.04	32.9	0.3	8.7	0.6	0.40	0.04	24.4	0.5	0.205	0.002	11.2	0.3
118	209	1	620	10	7850	160	131	3	25.6	0.6	532	5	255.0	1.5	0.2103	0.002	0.60	0.02	13.2	0.2	7.27	0.08	48.16	1.05	30.6	0.3	0.50	0.05	23.4	0.4	0.057	0.011	33.6	0.4
119	127	3	239	5	8170	150	45.6	0.6	13.15	0.12	110.6	1.5	272	3	0.243	0.009	0.38	0.08	10.49	0.05	7.598	0.04	27.01	0.3	25.3	0.6	0.16	0.02	20.6	0.5	0.043	0.004	25.9	0.7
120	396	7	1320	20	1510	30	152	4	9.6	0.4	479	9	20.7	0.4	0.009	0.005	0.23	0.03	9.3	0.8	1.64	0.09	76	2	8.03	0.3	0.71	0.05	24.9	0.8	0.042	0.007	17.0	0.8
121	340	10	1140	20	4190	80	156	7	23.8	0.4	579	7	140	2	0.125	0.007	0.33	0.05	13.2	0.4	4.69	0.10	109.314	0.998	20.8	0.5	0.95	0.03	25.8	0.4	0.17	0.02	33.2	0.6
122	118	2	153	4	7260	160	27.9	0.5	8.62	0.10	42.7	0.2	249.8	1.2	0.212	0.009	0.13	0.02	8.3	0.4	6.93	0.09	22.9	0.4	19.4	0.3	0.43	0.02	17.6	0.2	0.138	0.014	23.26	0.14
123	390	10	1720	20	1396	2	157	7	31.89	0.4	565	5	50.2	0.5	0.0103	64	0.48	0.05	12	33	1.9	42.8	90	38	5	94	1	161	29	104	0.01	58.33	24	26
124	209	7	660	10	7910	100	102	2	23.09	0.7	533	3	296	2	0.281	0.007	0.31	0.03	16.01	0.4	8.94	0.08	101.55	1.02	40.3	0.4	1.16	0.04	27.2	0.3	0.311	0.008	47.4	0.3
125	116	5	166	3	7980	110	34.49	1.06	18.5	0.2	51.1	0.3	261.34	0.09	0.223	0.002	0.14	0.02	8.9	0.4	7.27	0.12	23.5	0.5	20.2	0.6	0.38	0.06	19.9	0.5	0.137	0.004	23.9	0.3

**B12.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de la c/ Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca en  $\text{mg/g}$ .

M	La	x±st/vn	Ce	x±st/vn	Pr	x±st/vn	Nd	x±st/vn	Sm	x±st/vn	Eu	x±st/vn	Gd	x±st/vn	Tb	x±st/vn	Dy	x±st/vn	Ho	x±st/vn	Er	x±st/vn	Tm	x±st/vn	Yb	x±st/vn	Lu	x±st/vn	Sc	x±st/vn	Y	x±st/vn
100	18.971	0.011	24.57	0.13	4.02	0.18	18.1	0.3	4.4	0.3	1.42	0.07	4.60	0.05	0.486	0.011	2.17	0.06	0.397	0.02	1.04	0.02	0.133	0.015	0.81	0.03	0.12	0.02	3.021	0.009	9.39	0.08
101	22.8	0.4	32.8	0.9	5.11	0.10	22.6	0.4	4.05	0.13	0.93	0.02	5.7	0.2	0.576	0.013	2.52	0.02	0.45	0.02	1.18	0.04	0.152	0.006	0.92	0.04	0.1297	0.008	3.55	0.02	11.1	0.2
102	0.178	0.006	0.1800	0.006	0.0175	0.0013	0.130	0.008	0.153	0.006	0.077	0.005	0.021	0.003	0.001	0.001	0.01101	0.0014	0.00095	0.0002	0.0048	0.0015	0.0018	0.0003	0.0029	0.0005	0.0012	0.0007	0.255	0.011	0.128	0.005
103	13.0	0.2	13.2	0.3	2.45	0.05	11.2	0.5	1.92	0.04	0.520	0.008	1.80	0.02	0.271	0.011	1.16	0.04	0.255	0.010	0.59	0.04	0.081	0.006	0.44	0.02	0.0704	0.002	2.12	0.02	8.69	0.08
104	3.75	0.06	2.94	0.06	0.606	0.014	2.8	0.2	0.54	0.03	0.166	0.007	0.46	0.02	0.071	0.003	0.31	0.02	0.069	0.012	0.16	0.02	0.022	0.003	0.122	0.014	0.0193	0.0007	0.51	0.02	2.858	0.006
105	22.01	0.7	29.5	0.8	4.8	0.2	21.4	0.7	3.69	0.09	0.89	0.04	3.62	0.10	0.540	0.012	2.30	0.04	0.5	0.03	1.13	0.02	0.158	0.006	0.85	0.02	0.138	0.004	3.40	0.12	10.4	0.4
106	1.125	0.012	1.58	0.02	0.234	0.010	1.09	0.06	0.233	0.010	0.070	0.005	0.183	0.007	0.024	0.004	0.107	0.013	0.0202	0.002	0.049	0.003	0.0052	0.0007	0.036	0.002	0.0045	0.0003	0.44	0.03	0.612	0.014
107	10.55	0.08	12.49	0.08	2.17	0.03	9.70	0.12	1.71	0.03	0.447	0.004	1.59	0.04	0.239	0.005	1.01	0.02	0.216	0.008	0.503	0.006	0.069	0.003	0.382	0.015	0.0600	0.0007	1.590	0.012	5.15	0.05
108	16.7	0.6	24.7	0.9	3.9	0.2	17.6	0.7	2.92	0.13	0.644	0.007	3.03	0.11	0.46	0.02	1.92	0.07	0.406	0.013	0.93	0.05	0.132	0.013	0.73	0.06	0.115	0.002	2.36	0.05	7.6	0.2
109	0.121	0.011	0.172	0.007	0.0157	0.0007	0.120	0.003	0.178	0.008	0.090	0.004	0.0214	0.0005	0.0017	0.0003	0.012	0.004	0.0003	0.0009	0.0049	0.0006	0.0013	0.0005	0.003	0.003	0.0011	0.0002	0.16	0.02	0.077	0.003
110	6.64	0.06	7.54	0.11	1.351	0.005	6.3	0.2	1.039	0.015	0.255	0.014	1.05	0.03	0.161	0.007	0.69	0.02	0.151	0.007	0.348	0.004	0.048	0.002	0.263	0.007	0.041	0.003	1.08	0.02	3.69	0.07
111	0.735	0.011	0.64	0.02	0.122	0.003	0.61	0.04	0.326	0.009	0.152	0.007	0.104	0.002	0.0153	0.0009	0.073	0.010	0.015	0.002	0.039	0.005	0.0037	0.0010	0.031	0.005	0.0039	0.0011	0.218	0.014	0.49	0.02
112	13.7	0.2	19.03	0.2	3.21	0.02	14.7	0.5	3.11	0.13	0.884	0.009	2.62	0.07	0.42	0.02	1.78	0.06	0.387	0.004	0.89	0.02	0.126	0.005	0.69	0.02	0.111	0.009	2.387	0.010	7.14	0.04
113	18.1	0.3	26.8	0.4	4.29	0.09	19.4	0.4	3.24	0.09	0.73	0.04	3.33	0.11	0.508	0.015	2.12	0.08	0.448	0.013	1.02	0.02	0.147	0.002	0.78	0.02	0.126	0.009	2.54	0.06	8.66	0.06
114	0.440	0.003	0.60	0.14	0.075	0.007	0.35	0.07	0.225	0.013	0.107	0.011	0.061	0.007	0.0065	0.0010	0.032	0.011	0.005	0.002	0.015	0.006	0.00003	0.0008	0.0108	0.0005	0.0002	0.0008	0.21	0.02	0.167	0.009
115	11.7	0.5	15.99	0.9	2.60	0.10	11.7	0.5	2.25	0.06	0.607	0.005	2.06	0.06	0.3106	0.0012	1.33	0.05	0.286	0.010	0.66	0.03	0.093	0.003	0.507	0.008	0.081	0.003	2.12	0.02	5.13	0.08
116	16.26	0.09	23.7	0.3	3.78	0.04	17.1	0.2	2.85	0.04	0.623	0.005	2.96	0.05	0.442	0.014	1.86	0.07	0.398	0.02	0.91	0.04	0.1271	0.0004	0.709	0.006	0.112	0.012	2.43	0.04	7.80	0.04
117	2.03	0.05	1.21	0.05	0.280	0.014	1.33	0.08	0.40	0.03	0.156	0.006	0.222	0.015	0.034	0.003	0.146	0.011	0.033	0.004	0.077	0.009	0.009	0.002	0.059	0.008	0.0086	0.0013	0.231	0.007	0.98	0.06
118	16.7	0.2	22.38	0.11	3.70	0.02	16.78	0.05	2.99	0.03	0.732	0.012	2.97	0.07	0.455	0.014	1.95	0.02	0.416	0.004	0.96	0.02	0.136	0.005	0.736	0.014	0.121	0.005	2.98	0.10	7.94	0.05
119	16.91	0.10	24.9	0.3	3.98	0.05	18.0	0.2	3.06	0.04	0.69	0.03	3.20	0.03	0.478	0.011	2.03	0.07	0.422	0.011	0.98	0.02	0.136	0.008	0.75	0.04	0.1200	0.009	2.700	0.013	8.37	0.04
120	0.51	0.02	0.725	0.013	0.105	0.004	0.45	0.03	0.33	0.04	0.16	0.02	0.079	0.005	0.011	0.002	0.044	0.009	0.0089	0.0008	0.022	0.006	0.0036	0.0009	0.016	0.005	0.003	0.002	0.36	0.03	0.167	0.014
121	10.22	0.08	10.9	0.2	2.04	0.04	9.34	0.12	1.88	0.06	0.548	0.015	1.66	0.05	0.258	0.005	1.096	0.04	0.243	0.004	0.57	0.03	0.079	0.002	0.43	0.03	0.076	0.005	1.798	0.04	5.02	0.09
122	13.9	0.2	20.9	0.3	3.34	0.06	15.2	0.2	2.50	0.08	0.55	0.02	2.66	0.04	0.40	0.02	1.68	0.07	0.356	0.004	0.82	0.03	0.117	0.008	0.63	0.03	0.1038	0.0012	2.27	0.05	7.25	0.12
123	1.659	0.008	0.971	0.008	0.250	0.003	1.13	0.07	0.35	0.02	0.14	0.02	0.2	0.03	0.03	0.03	0.143	0.012	0.04	0.02	0.08	0.09	0.01	0.06	0.06	0.11	0.01	0.04	0.4	0.03	0.96	7.12
124	18.2	0.2	24.1	0.3	3.99	0.09	18.1	0.3	3.46	0.04	0.92	0.02	3.27	0.09	0.496	0.014	2.09	0.05	0.449	0.003	1.028	0.006	0.146	0.006	0.797	0.03	0.131	0.002	3.61	0.06	8.64	0.12
125	14.78	0.03	21.8	0.4	3.498	0.053	15.8	0.3	2.64	0.02	0.57	0.02	2.80	0.05	0.4204	0.002	1.75	0.06	0.371	0.010	0.85	0.02	0.122	0.008	0.66	0.02	0.107	0.003	2.404	0.05	7.68	0.05

**B13.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de la c/Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ .

[XXX]

M	Ca	x±st/Vn	Sr	x±st/Vn	Mg	x±st/Vn	Zn	x±st/Vn	Cu	x±st/Vn	Ba	x±st/Vn	Mn	x±st/Vn	Bi	x±st/Vn	Cd	x±st/Vn	Cr	x±st/Vn	Co	x±st/Vn	Pb	x±st/Vn	Li	x±st/Vn	Mo	x±st/Vn	Ni	x±st/Vn	Tl	x±st/Vn	V	x±st/Vn
126	370	10	1920	20	1760	30	302	11	86	4	400	20	61	2	0.022	0.003	0.69	0.07	12.10	1.14	1.92	0.08	83	3	6.9	0.6	1.06	0.04	31.05	1.76	0.0142	0.0052	27.12	1.2
127	256	5	1280	20	5580	80	194.77	1.13	62.3	0.9	1139	6	173	2	0.134	0.005	0.44	0.02	13.2	0.3	4.89	0.10	90.9	0.8	20.9	0.6	0.919	0.014	27.6	0.9	0.156	0.005	34.702	0.2
128	121	3	228.9	1.4	7840	60	41	0.2	33.9	0.5	106.6	1.4	257	2	0.202	0.006	0.12	0.02	8.6	0.2	7.15	0.12	52.85	1.14	20.98	0.7	0.38	0.02	20.4	0.3	0.128	0.006	24.04	0.4
129	380	10	1250	30	1390	40	226	4	29.7	0.8	997	9	105	2	0.008	0.002	0.82	0.06	13.5	0.8	2.56	0.07	83.3	1.3	6.95	0.4	1.77	0.07	34.6	1.2	0.023	0.004	30.31	1.05
130	262	9	850	10	4590	70	173	3	26.99	0.3	958	5	332	2	0.126	0.008	0.64	0.06	14.2	0.3	6.19	0.04	98.4	0.5	19.2	0.2	1.50	0.06	30.63	0.06	0.180	0.004	39.7	0.5
131	376	7	1506	7	1480	50	130	3	27.9	0.3	1040	30	21.2	0.3	0.013	0.002	0.62	0.04	14.4	0.6	2.06	0.06	71.9	1.3	4.94	0.15	1.00	0.08	34.4	0.9	0.004	0.007	21.7	0.5
132	180	10	418	7	9840	130	62.3	1.4	18.4	0.8	495	9	345	6	0.29	0.02	0.404	0.06	16.96	0.6	10.46	0.15	51.6	0.5	43.2	0.5	0.75	0.05	31.9	0.9	0.301	0.006	46.29	1.09
133	72	3	125	4	4300	130	21.6	0.5	5.74	0.11	76	3	147	5	0.125	0.003	0.11	0.02	6.6	0.11	5.01	0.05	14.63	0.09	17.3	0.3	0.334	0.011	14.9	0.4	0.088	0.008	18.00	0.4
134	390	20	1250	20	1600	30	150	2	11.04	0.3	481	7	33.9	0.4	0.007	0.002	0.18	0.04	8.3	0.5	2.05	0.02	44.22	1.14	8.4	0.4	0.83	0.05	37.9	0.6	0.006	0.005	20.1	0.5
135	250	10	740	20	6280	190	111	2	22.98	0.3	490	2	388.10	1.02	0.212	0.011	0.21	0.02	15.7	0.3	8.68	0.10	109.1	0.3	38.5	0.3	1.19	0.07	36.2	0.7	0.270	0.014	47.1	0.2
136	125	1	244	5	8180	150	41.43	0.11	12.64	0.14	70.1	0.5	269	2	0.22	0.02	0.48	0.05	11.6	0.4	8.24	0.08	33.3	0.6	27.7	0.6	0.40	0.02	26.89	0.13	0.164	0.009	30.04	0.2
137	390	20	1330	30	1580	40	195	0.3	20.7	0.2	1188	4	25.3	0.2	0.016	0.005	5.97	0.3	12.5	0.4	2.34	0.07	225	4	10.7	0.3	1.43	0.05	42.0	1.5	0.004	0.006	27.1	0.7
138	260	10	800	10	6660	60	145	0.8	21.3	0.5	696	9	210	3	0.202	0.003	4.02	0.12	17.4	0.4	8.12	0.17	159.8	0.9	38.78	0.11	1.22	0.04	37.9	0.4	0.235	0.003	48.2	0.8
139	138	2	249	5	8720	170	39	0.2	12.68	0.05	59.6	0.3	277	2	0.227	0.012	0.57	0.04	11.79	0.04	9.00	0.29	31.4	0.3	28.44	0.07	0.42	0.02	29.7	0.4	0.160	0.004	31.04	0.8
140	400	20	1450	20	1290	30	134	3	20.5	0.5	311	5	12.8	0.2	0.0198	0.0104	0.300	0.04	10.6	1.8	1.203	0.04	42	2	4.6	0.2	1.7	0.4	17.8	0.3	0.030	0.028	21.8	2.9
141	319	7	1100	20	4060	60	161	2	24.7	0.6	680	10	121	2	0.072	0.007	0.32	0.02	12.5	0.4	4.08	0.13	62	3	10.8	0.9	1.61	0.04	20.2	0.2	0.023	0.005	34.3	1.3
142	390	10	1690	20	1520	50	261	9	50.3	1.4	470	30	20	0.5	0.017	0.002	0.69	0.04	13.6	1.5	1.31	0.04	48	5	2.8	0.3	1.72	0.10	21.8	0.9	0.005	0.002	38.4	1.9
143	175	8	527	9	8410	160	106.02	1.5	26.5	0.7	480	4	280	2	0.153	0.003	0.32	0.04	12.9	0.6	7.6	0.2	37.9	1.4	16.1	0.9	0.97	0.02	19.5	0.2	0.0207	0.0015	37.6	0.3
144	130	3	222.4	1.4	8210	50	45.93	0.12	15.6	0.5	73.9	0.7	295	4	0.181	0.005	0.18	0.012	8.8	0.6	7.4	0.2	32.2	1.4	13.08	0.14	0.539	0.010	16.3	0.7	0.0169	0.0006	23.5	1.2
145	374	3	1170	30	1640	30	125	2	10.96	0.2	326	5	8.8	0.2	0.002	0.002	0.15	0.010	9.6	0.5	1.19	0.02	16.4	0.3	4.49	0.12	0.54	0.02	19.4	0.4	0.0013	0.0005	8.63	0.13
146	310	10	880	20	4540	100	113	4	15.7	0.3	570	6	113.3	0.5	0.0511	0.0015	0.13	0.02	8.7	0.3	3.926	0.008	31.95	0.5	10.6	0.2	0.614	0.011	18.77	1.04	0.0090	0.0004	21.1	0.7
147	250	20	1110	40	5720	170	199	3	23.5	0.9	810	20	152	3	0.083	0.002	1.29	0.10	10.9	0.3	4.74	0.03	41.02	0.4	12.4	0.4	0.64	0.011	19.07	0.8	0.0105	0.0005	26.1	0.5
148	380	20	1930	70	1590	30	220	4	21.3	0.4	200	20	10.7	0.2	0.004	0.002	2.43	0.07	8.7	0.2	1.101	0.04	25.5	0.6	2.3	0.2	0.57	0.015	19.4	0.7	0.0004	0.0002	13.6	0.2
149	640	40	1175	2	1230	20	140.5	0.8	19.6	0.2	330	10	21.7	0.2	0.0032	0.0013	0.20	0.02	6.5	0.3	1.17	0.04	12.9	0.2	3.36	0.15	0.3	0.02	16.8	0.4	0.0006	0.0002	6.5	0.2
150	41	2	642	9	7910	70	85.8	1.5	18.5	0.4	817	7	227	2	0.145	0.003	0.206	0.015	11.07	0.2	6.44	0.05	21.58	1.10	16.99	0.08	0.7	0.02	18.11	0.5	0.0153	0.0007	27.7	0.2
151	130	20	207	2	8490	70	32.3	0.7	13.04	0.2	77	2	275	2	0.199	0.002	0.13	0.03	7.4	0.3	6.43	0.11	16.96	0.4	10.9	0.7	0.3	0.02	14.6	0.2	0.01415	0.00004	17.9	0.4

**B14.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de la c/ Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca en  $\text{mg/g}$ .

[XXXI]

M	La	x±st/vn	Ce	x±st/vn	Pr	x±st/vn	Nd	x±st/vn	Sm	x±st/vn	Eu	x±st/vn	Gd	x±st/vn	Tb	x±st/vn	Dy	x±st/vn	Ho	x±st/vn	Er	x±st/vn	Tm	x±st/vn	Yb	x±st/vn	Lu	x±st/vn	Sc	x±st/vn	Y	x±st/vn
126	2.84	0.10	1.90	0.09	0.444	0.015	2.11	0.07	0.67	0.03	0.269	0.014	0.39	0.02	0.062	0.004	0.27	0.03	0.066	0.006	0.162	0.004	0.023	0.002	0.13	0.02	0.024	0.004	0.48	0.02	1.64	0.06
127	10.94	0.11	12.5	0.2	2.299	0.010	10.5	0.2	1.96	0.05	0.516	0.007	1.92	0.03	0.300	0.003	1.30	0.04	0.290	0.013	0.67	0.03	0.098	0.004	0.53	0.02	0.0905	0.002	2.07	0.02	6.09	0.13
128	13.75	0.13	20.34	0.13	3.28	0.06	14.8	0.5	2.49	0.03	0.546	0.012	2.64	0.09	0.399	0.014	1.64	0.05	0.35	0.02	0.80	0.03	0.117	0.008	0.62	0.03	0.10301	0.0014	2.31	0.02	7.28	0.12
129	0.96	0.04	0.653	0.014	0.151	0.008	0.69	0.06	0.328	0.012	0.15	0.02	0.125	0.009	0.020	0.003	0.09	0.02	0.022	0.002	0.047	0.010	0.0068	0.0011	0.039	0.009	0.008	0.003	0.36	0.02	0.531	0.013
130	11.27	0.08	13.79	0.10	2.38	0.03	10.8	0.2	2.13	0.04	0.61	0.02	1.94	0.05	0.292	0.008	1.25	0.03	0.268	0.006	0.627	0.014	0.092	0.007	0.49	0.02	0.082	0.003	2.04	0.04	5.52	0.13
131	4.06	0.05	2.198	0.04	0.657	0.008	3.14	0.08	0.67	0.03	0.220	0.012	0.58	0.02	0.099	0.003	0.46	0.04	0.113	0.007	0.275	0.010	0.039	0.002	0.220	0.014	0.039	0.002	0.49	0.02	3.19	0.05
132	23.0	0.2	32.61	0.11	5.11	0.08	22.8	0.3	4.12	0.06	1.05	0.02	4.05	0.05	0.580	0.010	2.40	0.03	0.511	0.011	1.17	0.02	0.167	0.005	0.899	0.011	0.145	0.010	4.23	0.11	10.5	0.3
133	8.76	0.14	12.87	0.13	2.003	0.011	8.86	0.05	1.49	0.05	0.342	0.011	1.590	0.010	0.229	0.004	0.94	0.02	0.197	0.008	0.45	0.02	0.064	0.002	0.35	0.04	0.0557	0.0005	1.72	0.02	4.31	0.05
134	0.54	0.02	0.574	0.015	0.095	0.005	0.423	0.012	0.34	0.02	0.17209	0.0003	0.078	0.013	0.013	0.003	0.044	0.004	0.0100	0.0007	0.023	0.003	0.003695	0.00014	0.018	0.004	0.004	0.002	0.41	0.04	0.24	0.02
135	15.71	0.08	19.9	0.2	3.33	0.02	15.02	0.2	2.88	0.03	0.81	0.02	2.71	0.09	0.398	0.011	1.67	0.05	0.355	0.003	0.82	0.02	0.117	0.007	0.63	0.03	0.104	0.010	3.34	0.02	7.41	0.07
136	16.2	0.2	23.9	0.2	3.71	0.03	16.59	0.16	2.75	0.03	0.60	0.02	2.97	0.07	0.426	0.015	1.74	0.06	0.370	0.012	0.837	0.011	0.119	0.002	0.641	0.011	0.103	0.004	2.95	0.03	7.74	0.03
137	2.03	0.04	1.34	0.03	0.31	0.02	1.46	0.06	0.45	0.02	0.184	0.007	0.273	0.008	0.045	0.002	0.185	0.014	0.044	0.002	0.108	0.017	0.0153	0.0011	0.09	0.02	0.015	0.002	0.536	0.007	1.25	0.04
138	14.59	0.08	18.89	0.15	3.15	0.04	14.38	0.013	3.06	0.04	0.923	0.009	2.66	0.08	0.393	0.010	1.67	0.07	0.361	0.010	0.83	0.04	0.119	0.005	0.644	0.004	0.108	0.003	3.38	0.06	7.63	0.07
139	16.7	0.2	25.16	0.06	3.98	0.05	17.82	0.07	2.95	0.03	0.639	0.015	3.22	0.04	0.452	0.004	1.866	0.015	0.392	0.014	0.895	0.011	0.127	0.003	0.69	0.03	0.111	0.003	3.14	0.06	8.4	0.2
140	0.19	0.03	0.19	0.04	0.06	0.02	0.12	0.02	0.186	0.011	0.096	0.011	0.024	0.005	0.009	0.004	0.017	0.004	0.009	0.003	0.011	0.004	0.007	0.003	0.010	0.004	0.007	0.004	0.26	0.02	0.093	0.013
141	6.8	0.2	8.07	0.2	1.39	0.05	4.96	0.2	1.13	0.05	0.296	0.024	0.99	0.04	0.144	0.007	0.62	0.02	0.130	0.004	0.30	0.03	0.040	0.004	0.22	0.03	0.036	0.005	1.49	0.06	3.9997	0.013
142	1.84	0.09	1.09	0.06	0.31	0.02	1.17	0.08	0.321	0.009	0.104	0.004	0.234	0.012	0.037	0.004	0.169	0.013	0.038	0.003	0.090	0.009	0.0123	0.0011	0.068	0.010	0.0122	0.0015	0.392	0.015	1.600	0.03
143	17.0	0.2	24.1	0.2	3.72	0.09	13.13	0.15	2.77	0.06	0.65	0.02	2.42	0.02	0.333	0.015	1.378	0.006	0.282	0.007	0.648	0.012	0.089	0.003	0.47	0.04	0.0735	0.0005	2.60	0.03	7.91	0.05
144	16.5	0.2	23.7	0.5	3.84	0.06	13.9	0.4	2.90	0.14	0.63	0.03	2.74	0.02	0.400	0.016	1.70	0.03	0.3505	0.007	0.82	0.02	0.111	0.007	0.592	0.008	0.0909	0.0014	2.23	0.05	8.6	0.2
145	0.281	0.011	0.2503	0.003	0.045	0.004	0.157	0.010	0.105	0.002	0.0476	0.0014	0.031	0.004	0.0051	0.0011	0.018	0.005	0.0040	0.0011	0.0096	0.004	0.0014	0.0006	0.0068	0.0012	0.0011	0.0003	0.3202	0.011	0.172	0.008
146	8.07	0.10	8.88	0.05	1.60	0.02	5.8	0.2	1.159	0.009	0.271	0.003	1.11	0.05	0.158	0.006	0.69	0.02	0.146	0.008	0.338	0.006	0.0459	0.0010	0.249	0.010	0.037	0.003	1.48	0.04	5.09	0.06
147	9.1	0.3	11.14	0.19	1.95	0.02	7.08	0.14	1.491	0.008	0.346	0.002	1.408	0.015	0.211	0.009	0.915	0.007	0.188	0.004	0.44	0.02	0.0603	0.004	0.32	0.02	0.052	0.006	1.82	0.04	5.85	0.10
148	0.616	0.009	0.4803	0.008	0.1003	0.004	0.360	0.014	0.158	0.007	0.065	0.006	0.08	0.02	0.011	0.003	0.050	0.006	0.0119	0.0014	0.028	0.002	0.0036	0.0004	0.018	0.004	0.0036	0.0013	0.250	0.012	0.468	0.008
149	2.09	0.04	1.0103	0.008	0.31	0.02	1.15	0.03	0.267	0.006	0.081	0.005	0.223	0.010	0.037	0.005	0.16	0.02	0.037	0.003	0.086	0.007	0.0114	0.0015	0.062	0.002	0.0101	0.0010	0.28	0.02	1.695	0.010
150	13.9	0.3	17.8	0.5	3.21	0.11	11.8	0.5	2.9	0.2	0.78	0.04	2.35	0.12	0.36	0.02	1.59	0.04	0.33	0.02	0.78	0.02	0.107	0.004	0.57	0.05	0.088	0.009	2.403	0.02	8.76	0.03
151	14.95	0.4	22.6	0.5	3.81	0.07	14.05	0.4	3.00	0.12	0.65	0.02	2.88	0.04	0.44	0.02	1.917	0.014	0.397	0.012	0.929	0.010	0.129	0.007	0.70	0.02	0.108	0.005	1.91	0.03	8.31	0.08

**B15.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de la c/Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ .

## [XXXII]

M	Ca	x±st/vn	Sr	x±st/vn	Mg	x±st/vn	Zn	x±st/vn	Cu	x±st/vn	Ba	x±st/vn	Mn	x±st/vn	Bi	x±st/vn	Cd	x±st/vn	Cr	x±st/vn	Co	x±st/vn	Pb	x±st/vn	Li	x±st/vn	Mo	x±st/vn	Ni	x±st/vn	Tl	x±st/vn	V	x±st/vn
152	390	30	1180	30	1300	50	139.2	1.4	15.2	0.2	548	4	8.56	0.07	0.0006	0.002	0.16	0.014	7.96	0.4	1.26	0.04	43.11	1.3	2.89	0.14	0.345	0.007	19.6	0.3	0.0004	0.0005	13.8	0.3
153	370	40	1460	40	1340	60	180	2	25.096	0.2	128	4	43.45	0.11	0.003	0.002	0.32	0.03	9.8	0.5	1.376	0.010	48	2	2.36	0.11	0.51	0.03	20.04	0.9	0.0011	0.0003	15.1	0.4
154	243	11	690	20	5950	110	95	3	16.8	0.3	190	2	170	3	0.096	0.005	0.18	0.02	10.15	0.09	4.8	0.09	55.3	0.2	12.3	0.3	0.596	0.04	17.56	0.07	0.0160	0.0007	29.8	0.6
155	249	7	770	30	6490	190	134	0.4	21.7	0.5	581	8	230	3	0.121	0.002	0.31	0.02	12.3	0.8	5.7	0.09	86	2	14.4	0.2	0.77	0.02	19.7	0.3	0.0186	0.0003	33.2	0.4
156	130	20	170	170	7880	80	31	0.2	9.53	0.09	94	2	261	3	0.209	0.010	0.25	0.010	7.3	0.6	6.02	0.2	28.08	1.13	10.4	0.7	0.298	0.02	14.3	0.5	0.0159	0.0015	19.3	0.7
157	389.6	0.7	1300	30	1340	50	138	4	18.09	0.4	397	6	8.92	0.13	0.002	0.002	0.33	0.012	10.2	0.3	1.259	0.005	47.7	0.8	4.02	0.08	0.394	0.008	21.2	0.2	0.00040	0.00009	13.0	0.2
158	285	6	880	10	5370	100	125	4	23.52	0.13	636	4	176.98	1.2	0.117	0.004	0.29	0.03	11.8	0.5	5.12	0.04	73	3	15.3	0.2	0.63	0.012	20.6	0.3	0.0151	0.0003	29.5	0.7
159	371	7	1610	30	1450	20	177.05	0.98	119	2	140	20	25	0.2	0.007	0.001	3.94	0.09	8.6	0.2	1.34	0.02	59	3	3.9	0.2	0.74	0.012	20.7	0.3	0.0006	0.0003	17.5	0.3
160	242	9	880	20	7410	150	137	3	88.58	1.04	930	5	257.7	1.2	0.185	0.010	2.76	0.10	12.6	0.2	6.44	0.09	100	3	18.2	0.5	0.86	0.04	20.11	0.2	0.0232	0.0014	35.6	0.3
161	130	20	210	30	8960	80	39	0.5	37.2	0.4	172.7	0.2	317	3	0.283	0.014	0.196	0.04	9.2	0.3	7.5	0.3	41.05	1.3	15.6	1.2	0.32	0.03	17.5	0.6	0.0223	0.0012	22.8	0.6
162	130	3	246	4	10500	150	76	3	21.3	0.9	131	2	456	5	0.701	0.005	0.22	0.02	19.96	0.5	14.2	0.2	37.8	0.4	46	2	0.41	0.02	30.08	0.06	0.077	0.011	44.9	1.3
163	380	10	1730	50	1580	50	176	5	27.12	1.13	166	8	44.8	1.4	0.016	0.004	1.503	0.12	11.2	1.4	1.32	0.09	69	2	3.05	0.2	0.99	0.14	18.9	1.7	0.0050	0.0011	11.2	0.7
164	251	2	850	20	8240	180	104	3	22.2	0.9	885	9	265	3	0.24	0.02	1.001	0.06	13.9	0.4	6.583	0.108	71.2	0.4	20.1	0.4	1.06	0.07	21.5	0.8	0.0359	0.0007	33.2	0.5
165	390	20	1160	20	1440	20	100	4	11.3	0.4	238	3	7.9	0.3	0.003	0.003	0.1698	0.009	8.9	1.07	1.14	0.10	7.2	0.2	3.4	0.2	0.33	0.02	20.5	1.4	0.0031	0.0007	9.2	0.5
166	390	20	760	40	2700	10	86	2	9.6	0.5	500	20	55	2	0.0455	0.0007	0.23	0.02	6.2	0.2	2.33	0.06	13.05	0.13	5.8	0.2	0.34	0.02	20.9	0.4	0.01022	0.00014	12.71	0.13
167	155	2	260	10	9560	400	43.11	0.9	14.4	0.2	106	4	325	10	0.299	0.009	0.325	0.004	10.8	0.3	7.9	0.2	30.3	0.9	18.6	0.6	0.39	0.02	20.5	0.3	0.028	0.002	27.03	0.5
168	400	20	1250	30	1530	60	125	6	13.0	0.8	440	40	5.5	0.3	0.002	0.002	1.21	0.06	11.09	0.88	1.26	0.09	19.3	0.2	4.1	0.2	0.34	0.02	22.7	1.2	0.00187	0.00015	9.1	0.4
169	330	10	1010	40	4150	130	117	6	17.9	0.4	637	6	127.8	0.8	0.096	0.009	0.25	0.06	10.13	0.2	3.61	0.03	29.14	0.2	9.6	0.5	0.56	0.06	22.6	0.4	0.0150	0.0013	20.08	0.2
170	380	20	1290	50	1340	40	195	2	41.2	0.6	250	80	24.8	0.4	0.0129	0.0010	0.46	0.09	9.6	0.2	1.55	0.09	28.2	0.2	4.59	0.10	0.585	0.009	23.8	0.8	0.00201	0.00017	10.3	0.12
171	230	10	662	3	8750	60	133	5	32.5	0.5	628	8	294	4	0.253	0.007	0.276	0.014	13.32	0.12	7.4	0.11	44.65	0.15	21.3	0.7	0.75	0.04	23.9	0.2	0.0333	0.0013	36.5	0.14
172	152	6	359	9	7950	200	60.99	0.5	24.7	0.4	248	4	286	4	0.301	0.011	0.16	0.02	11.5	0.2	8.1	0.14	75.7	0.4	22.0	0.4	0.62	0.06	22.4	0.7	0.0278	0.0008	34.5	0.14
173	380	20	1680	30	1380	70	242	9	28.91	1.00	250	120	56	2	0.0098	0.0011	0.51	0.04	7.5	0.3	1.78	0.06	62.9	0.7	4.8	0.3	1.11	0.04	26.2	1.2	0.0022	0.0006	25.5	0.5
174	250	10	980	20	7270	180	157	2	33.1	0.8	760	10	296	5	0.259	0.008	0.30	0.05	15.4	0.2	8.07	0.07	94.99	0.3	25.95	0.97	1.31	0.08	28.7	1.2	0.036	0.002	49.7	0.8
175	380	20	2010	70	1520	30	304	2	61.7	1.3	130	30	56.5	0.7	0.0023	0.0006	0.26	0.09	8.13	0.2	1.14	0.06	39.8	0.4	1.96	0.01	0.43	0.02	16.6	0.5	0.0009	0.0002	12.5	0.4
176	238	4	1016	8	6450	40	191	5	51.2	0.5	1000	4	216	2	0.189	0.008	1.83	0.07	12.98	0.2	6.21	0.05	102.7	0.7	17.4	0.4	1.37	0.02	25.8	0.4	0.0229	0.0005	41.6	0.3
177	390	20	1233	8	1430	40	102	4	14.2	0.4	220	20	25.6	0.5	0.003	0.001	0.24	0.02	10.2	0.5	1.73	0.08	12.5	0.4	2.99	0.2	0.914	0.02	30.3	1.4	0.0038	0.0003	19.2	0.6

**B16.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de la c/ Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca en  $\text{mg/g}$ .

M	La	x±st/√n	Ce	x±st/√n	Pr	x±st/√n	Nd	x±st/√n	Sm	x±st/√n	Eu	x±st/√n	Gd	x±st/√n	Tb	x±st/√n	Dy	x±st/√n	Ho	x±st/√n	Er	x±st/√n	Tm	x±st/√n	Yb	x±st/√n	Lu	x±st/√n	Sc	x±st/√n	Y	x±st/√n
152	0.218	0.011	0.214	0.002	0.039	0.003	0.14	0.02	0.113	0.005	0.054	0.002	0.03	0.02	0.0046	0.0014	0.02	0.002	0.0038	0.0014	0.009	0.002	0.00102	0.0007	0.0069	0.0007	0.0014	0.0004	0.27	0.02	0.142	0.005
153	1.59	0.02	0.7101	0.009	0.225	0.006	0.86	0.04	0.273	0.010	0.097	0.004	0.169	0.011	0.027	0.002	0.122	0.010	0.029	0.003	0.071	0.007	0.0093	0.0010	0.053	0.012	0.0089	0.0011	0.30	0.02	1.29	0.03
154	13.5	0.4	17.7	0.6	3.04	0.10	10.9	0.4	2.26	0.12	0.52	0.02	2.06	0.04	0.30	0.02	1.303	0.011	0.272	0.011	0.635	0.012	0.085	0.004	0.468	0.011	0.075	0.002	2.14	0.06	6.70	0.09
155	16.2	0.5	18.83	0.14	3.53	0.05	13.12	0.15	2.779	0.005	0.664	0.011	2.63	0.02	0.399	0.009	1.79	0.03	0.384	0.014	0.901	0.04	0.122	0.004	0.66	0.02	0.104	0.002	2.46	0.04	9.59	0.16
156	16.7	0.3	25.07	0.3	4.15	0.13	15.3	0.6	3.20	0.08	0.68	0.03	3.09	0.07	0.47	0.02	2.04	0.08	0.420	0.009	1.00	0.03	0.137	0.002	0.75	0.02	0.1163	0.0012	1.90	0.03	8.19	0.16
157	0.46	0.02	0.375	0.005	0.070	0.004	0.26	0.02	0.120	0.009	0.050	0.004	0.0502	0.008	0.00796	0.0003	0.0299	0.005	0.007	0.002	0.0160	0.0015	0.0020	0.0005	0.0103	0.0006	0.0019	0.0005	0.269	0.013	0.224	0.004
158	11.70	0.09	14.3	0.2	2.64	0.04	9.8	0.2	2.25	0.12	0.577	0.014	2.01	0.03	0.308	0.009	1.36	0.05	0.288	0.009	0.681	0.010	0.093	0.002	0.51	0.03	0.078	0.004	2.04	0.03	6.88	0.08
159	3.22	0.05	1.81	0.03	0.526	0.005	2.01	0.08	0.540	0.012	0.174	0.010	0.40	0.04	0.064	0.004	0.30	0.02	0.066	0.004	0.160	0.007	0.021	0.002	0.116	0.005	0.0194	0.0007	0.312	0.008	2.329	0.010
160	16.49	0.13	20.7	0.3	3.84	0.04	14.3	0.5	3.16	0.14	0.75	0.02	2.99	0.04	0.467	0.010	2.098	0.010	0.441	0.008	1.05	0.03	0.143	0.007	0.79	0.02	0.127	0.002	2.55	0.08	9.8	0.2
161	20.8	0.4	31.3	0.6	5.19	0.13	18.9	0.5	4.07	0.16	0.88	0.05	3.89	0.07	0.59	0.02	2.56	0.02	0.531	0.011	1.25	0.05	0.173	0.012	0.95	0.04	0.149	0.010	2.44	0.08	9.7	0.2
162	39.6	0.7	61.4	0.8	9.59	0.12	34.7	0.7	7.24	0.08	1.55	0.03	6.86	0.04	0.98	0.02	4.18	0.03	0.85	0.03	2.02	0.05	0.282	0.008	1.54	0.06	0.238	0.004	5.01	0.07	14.59	0.10
163	5.5	0.2	3.25	0.15	0.98	0.06	3.8	0.2	0.97	0.07	0.282	0.004	0.86	0.08	0.151	0.002	0.74	0.02	0.181	0.015	0.44	0.03	0.063	0.009	0.348	0.011	0.059	0.002	0.40	0.04	4.49	0.3
164	19.60	0.11	25.6	0.2	4.53	0.06	16.7	0.4	4.27	0.08	1.17	0.02	3.60	0.08	0.561	0.005	2.50	0.10	0.537	0.012	1.29	0.03	0.1767	0.0015	0.98	0.02	0.159	0.002	2.86	0.10	9.83	0.08
165	0.83	0.07	0.53	0.04	0.1303	0.007	0.51	0.02	0.31	0.03	0.140	0.007	0.111	0.004	0.0180	0.0014	0.077	0.015	0.018	0.003	0.044	0.002	0.0058	0.0012	0.031	0.004	0.0059	0.0015	0.18	0.02	0.51	0.03
166	5.28	0.07	5.46	0.05	1.17	0.03	4.46	0.07	1.16	0.04	0.33	0.02	0.98	0.03	0.159	0.005	0.736	0.006	0.1635	0.0008	0.396	0.012	0.054	0.003	0.30	0.03	0.0487	0.0009	0.761	0.012	3.39	0.05
167	20.4	0.3	30.4	0.4	5.02	0.12	18.4	0.7	4.00	0.10	0.88	0.02	3.95	0.04	0.593	0.008	2.61	0.06	0.542	0.004	1.29	0.08	0.179	0.007	0.98	0.08	0.152	0.007	2.83	0.02	9.76	0.15
168	0.31	0.02	0.199	0.015	0.043	0.006	0.164	0.010	0.158	0.008	0.077	0.004	0.033	0.004	0.0061	0.0012	0.023	0.005	0.0055	0.0005	0.013	0.004	0.00188	0.00006	0.0099	0.0009	0.0021	0.0014	0.171	0.012	0.163	0.012
169	14.2	0.4	12.4	0.4	2.96	0.08	11.2	0.2	2.50	0.06	0.62	0.02	2.45	0.03	0.399	0.010	1.85	0.11	0.417	0.014	1.010	0.004	0.139	0.006	0.766	0.010	0.125	0.004	1.50	0.04	9.2	0.2
170	2.33	0.05	1.67	0.03	0.405	0.002	1.55	0.02	0.48	0.03	0.169	0.005	0.34	0.02	0.055	0.002	0.252	0.010	0.055	0.002	0.139	0.005	0.019	0.005	0.103	0.011	0.017	0.002	0.31	0.02	1.384	0.009
171	23.48	0.11	32.6	0.2	5.51	0.03	19.9	0.3	4.59	0.10	1.17	0.03	4.08	0.15	0.58	0.02	2.52	0.05	0.527	0.005	1.25	0.05	0.174	0.002	0.95	0.04	0.1500	0.008	3.24	0.06	10.013	0.003
172	18.5	0.3	27.4	0.4	4.45	0.08	16.4	0.2	3.73	0.04	0.876	0.015	3.55	0.05	0.518	0.014	2.28	0.02	0.471	0.013	1.109	0.04	0.153	0.011	0.844	0.004	0.131	0.009	2.93	0.07	8.8	0.2
173	0.74	0.02	0.73	0.02	0.137	0.004	0.529	0.014	0.387	0.013	0.184	0.008	0.123	0.004	0.018	0.002	0.083	0.005	0.018	0.003	0.045	0.005	0.0060	0.0007	0.037	0.011	0.0063	0.0011	0.306	0.013	0.397	0.008
174	19.3	0.2	27.2	0.4	4.46	0.10	16.2	0.4	4.08	0.03	1.13	0.02	3.41	0.09	0.480	0.004	2.09	0.05	0.433	0.004	1.014	0.012	0.1397	0.005	0.77	0.04	0.1206	0.0013	3.35	0.06	7.98	0.11
175	1.32	0.04	0.59	0.02	0.187	0.010	0.71	0.02	0.227	0.013	0.080	0.002	0.140	0.014	0.022	0.004	0.10	0.02	0.0239	0.0003	0.059	0.008	0.0077	0.0013	0.044	0.002	0.0074	0.0014	0.246	0.009	1.07	0.03
176	13.1	0.2	17.5	0.4	3.14	0.07	11.78	0.07	3.41	0.04	1.046	0.013	2.664	0.010	0.410	0.009	1.83	0.03	0.388	0.011	0.935	0.017	0.1279	0.0012	0.71	0.04	0.115	0.007	2.50	0.04	7.48	0.10
177	0.28	0.02	0.315	0.010	0.052	0.005	0.191	0.006	0.38	0.03	0.198	0.006	0.046	0.005	0.007	0.002	0.030	0.011	0.0065	0.0011	0.016	0.005	0.0025	0.0003	0.013	0.003	0.0029	0.0012	0.28	0.02	0.152	0.012

**B17.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de la c/Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ .

M	Ca	x±st/vn	Sr	x±st/vn	Mg	x±st/vn	Zn	x±st/vn	Cu	x±st/vn	Ba	x±st/vn	Mn	x±st/vn	Bi	x±st/vn	Cd	x±st/vn	Cr	x±st/vn	Co	x±st/vn	Pb	x±st/vn	Li	x±st/vn	Mo	x±st/vn	Ni	x±st/vn	Tl	x±st/vn	V	x±st/vn
178	390	20	1220	40	1860	70	107	2	16	0.4	500	20	58.626	0.998	0.026	0.002	0.398	0.06	9.5	0.2	2.41	0.04	30.6	0.2	4.305	0.12	1.12	0.06	32	0.8	0.0073	0.0007	22.8	0.3
180	349	4	1780	30	3840	50	193	2	27.6	1.0	370	20	127	2	0.093	0.002	0.44	0.03	12.9	0.2	4.46	0.05	231	2	10.62	0.09	0.69	0.03	32.64	1.12	0.0163	0.0010	36.0	0.3
181	391	4	1340	10	1430	50	164	9	19.4	0.8	190	20	18.6	0.8	0.0076	0.0007	0.34	0.03	9.7	0.6	1.901	0.04	49.6	0.8	5.02	0.04	1.03	0.09	33.8	2.07	0.0027	0.0009	23.8	0.5
182	350	20	1290	50	2790	100	202	3	28.3	0.8	570	10	75.8	1.2	0.058	0.006	0.38	0.02	11.2	0.3	3.29	0.08	69.054	1.003	9.303	0.04	1.32	0.04	35.2	0.6	0.0119	0.0004	33.3	0.5
183	410	20	1760	50	1440	30	212	5	29.3	0.8	330	130	24.3	0.4	0.0064	0.0007	0.74	0.12	12.7	0.5	2.009	0.07	57.6	0.3	3.19	0.10	0.96	0.03	37.99	1.9	0.0016	0.0005	22.7	0.3
184	360	30	1500	20	3790	100	257	6	36.3	1.0	390	10	106	2	0.106	0.004	0.80	0.06	15.2	0.4	4.47	0.12	89.9	0.8	11.7	0.6	1.11	0.07	39.3	0.2	0.0204	0.0014	37.0	0.4
185	161	5	201	5	7100	140	29.8	0.5	9	0.2	55.01	0.6	256	4	0.214	0.014	0.119	0.004	7.01	0.8	6.3	0.2	19.03	0.6	11.8	0.2	0.7	0.2	13.96	0.5	0.6	0.4	19.5	1.6
186	356	5	1100	10	1274	9	120	2	8.02	0.12	530	30	8.50	0.06	0.0032	0.0015	0.13	0.02	6.6	1.9	1.03	0.13	28.4	1.5	3.98	0.3	0.71	0.14	15.8	1.6	0.16	0.05	11.2	1.6
187	330	10	980	20	2140	40	145.2	1.2	12.7	0.09	818.54	1.08	63.1	0.3	0.0325	0.0012	0.124	0.014	6.95	0.7	2.12	0.09	42.5	0.6	6.9	0.2	0.72	0.04	17.72	0.11	0.14	0.02	15.3	0.6
188	247	9	810	30	5320	180	183	3	18.9	0.5	695	9	195	3	0.122	0.006	1.31	0.06	13.7	0.5	5.29	0.06	47.3	1.3	15.2	0.2	0.94	0.05	19.62	0.14	0.35	0.02	28.8	0.5
189	339	3	1170	20	1190	20	227.3	1.3	18.7	0.3	338	8	46.1	0.4	0.0081	0.0004	1.96	0.10	12.0	0.7	1.499	0.03	51.7	0.8	4.17	0.05	0.88	0.07	21.8	0.6	0.057	0.008	15.6	0.4
190	355	5	820	20	1390	30	128.9	1.3	8.8	0.2	231	4	5.348	0.013	0.0007	0.0009	0.227	0.006	12.00	0.03	1.43	0.02	4.25	0.11	3.9	0.2	0.433	0.006	23.2	0.8	0.063	0.004	12.59	0.14
191	339	10	730	20	2020	50	151.9	1.3	11.85	0.09	499	5	54.8	0.5	0.031	0.003	0.17	0.02	9.7	0.6	2.41	0.08	9.4	0.2	5.3	0.3	0.60	0.03	22.5	0.5	0.094	0.008	17.1	0.2
192	340	10	790	20	1270	60	112	4	32.9	1.3	420	10	22.9	0.8	0.0041	0.0005	0.28	0.02	10.11	0.2	2.23	0.04	4.55	0.12	2.71	0.03	0.892	0.013	25.5	0.4	0.040	0.005	23.2	0.3
193	221	4	534	5	4430	50	105	5	22.013	0.5	880	20	156	3	0.110	0.008	0.219	0.015	8.74	0.09	5.91	0.11	14.9	0.3	8.7	0.2	0.755	0.008	19.8	0.3	0.162	0.004	24.3	0.4
194	110	2	167	5	7400	210	27.44	1.09	16.3	0.2	47.82	0.95	212.2	0.6	0.263	0.012	0.202	0.005	7.9	0.9	5.9	0.2	27.6	0.7	10.8	0.9	0.36	0.02	14.8	0.4	0.262	0.007	19.4	1.2
195	120.1	1.4	251	7	9190	250	68.7	0.9	30.7	0.5	85	2	390	6	0.87	0.03	0.16	0.03	15.15	0.7	11.7	0.2	118	6	26.0	0.4	0.785	0.008	23.74	0.04	0.44	0.02	35.0	0.4
196	340	4	1350	10	1320	10	187	0.2	15.9	0.2	280	5	22.33	0.03	0.005	0.004	0.23	0.04	11.82	0.15	1.56	0.04	64	3	4.4	0.2	1.63	0.05	26.11	1.05	0.018	0.002	16.54	0.08
197	295	7	1110	30	4110	120	191	3	32.8	0.3	720	10	276	4	0.201	0.006	0.29	0.02	15.8	0.5	6.35	0.04	123	3	18.3	0.7	2.17	0.06	28.4	0.04	0.233	0.010	37.0	0.5
198	330	20	1020	30	1090	30	228	5	36.2	0.6	130	8	19.3	0.5	0.022	0.002	0.84	0.04	13.2	0.2	1.67	0.08	164	3	4.7	0.2	0.73	0.04	28.9	0.8	0.022	0.002	14.72	0.07
199	198	3	580	10	8080	150	174	2	33.3	0.9	670	10	298	6	0.407	0.007	0.64	0.02	21.02	0.5	11.09	0.2	199	8	31.5	0.5	1.32	0.03	29.96	0.3	0.46	0.02	48.6	0.8
200	360	20	910	20	1640	60	132	2	10.2	0.2	386	8	4.76	0.06	0.0024	0.0010	0.51	0.03	16.0	0.5	1.80	0.07	154	2	5.6	0.2	0.42	0.02	28.4	0.6	0.015	0.002	14.7	0.2
201	421	9	700	20	2320	70	126	3	12.1	0.3	574	9	52.6	0.9	0.053	0.004	0.49	0.01	10.4	0.2	3.26	0.05	884	28	9.5	0.2	0.557	0.006	29.5	0.6	0.083	0.008	20.1	0.2
202	356	3	1290	30	1370	50	164	4	10.4	0.4	203	6	85	3	0.004	0.002	0.17	0.05	5.64	0.08	1.99	0.03	150.98	1.02	3.71	0.05	0.55	0.02	29.2	0.6	0.026	0.002	13.36	0.08
203	320	3	1300	10	2060	100	198	2	21.8	0.5	482	7	464	6	0.050	0.006	0.269	0.014	7.14	0.3	5.61	0.09	194	3	6	0.2	0.99	0.08	30.6	0.8	0.110	0.011	19.16	0.07
204	320	8	1400	20	1030	10	193.13	0.2	19.3	0.5	228	3	12.4	0.2	0.005	0.003	0.48	0.05	10.7	0.5	1.48	0.05	198	3	3.13	0.05	0.55	0.11	24.3	0.4	0.011	0.004	19.1	0.5

**B18.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/vn$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de la c/ Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca en  $\text{mg/g}$ .



M	La	x±st/√n	Ce	x±st/√n	Pr	x±st/√n	Nd	x±st/√n	Sm	x±st/√n	Eu	x±st/√n	Gd	x±st/√n	Tb	x±st/√n	Dy	x±st/√n	Ho	x±st/√n	Er	x±st/√n	Tm	x±st/√n	Yb	x±st/√n	Lu	x±st/√n	Sc	x±st/√n	Y	x±st/√n
178	4.29	0.02	3.36	0.08	0.841	0.010	3.25	0.06	0.890	0.005	0.281	0.004	0.74	0.04	0.121	0.003	0.56	0.05	0.127	0.003	0.31	0.02	0.044	0.003	0.24	0.02	0.041	0.005	0.649	0.008	3.08	0.03
180	11.27	0.11	12.4	0.2	2.49	0.06	9.38	0.15	2.16	0.06	0.53	0.04	2.08	0.04	0.316	0.012	1.42	0.03	0.31	0.02	0.74	0.03	0.102	0.007	0.56	0.04	0.091	0.004	1.81	0.04	6.58	0.09
181	0.578	0.008	0.641	0.012	0.117	0.009	0.42	0.03	0.37	0.02	0.180	0.005	0.099	0.009	0.0155	0.0008	0.066	0.012	0.0136	0.0003	0.034	0.004	0.0045	0.0012	0.026	0.003	0.005	0.002	0.37	0.02	0.32	0.02
182	5.8	0.2	6.04	0.08	1.257	0.008	4.72	0.08	1.19	0.05	0.323	0.008	1.10	0.04	0.172	0.004	0.77	0.06	0.172	0.008	0.401	0.015	0.055	0.005	0.31	0.03	0.0505	0.004	1.28	0.03	3.67	0.03
183	1.99	0.05	1.06	0.02	0.338	0.011	1.30	0.08	0.64	0.02	0.271	0.013	0.30	0.02	0.049	0.006	0.231	0.012	0.0533	0.0013	0.131	0.004	0.018	0.003	0.10	0.02	0.0174	0.0010	0.42	0.02	1.43	0.02
184	11.71	0.05	11.11	0.08	2.55	0.02	9.60	0.08	2.31	0.06	0.608	0.005	2.22	0.06	0.349	0.013	1.597	0.011	0.345	0.011	0.83	0.03	0.117	0.007	0.636	0.012	0.101	0.010	2.06	0.04	7.6	0.2
185	11.99	0.19	16.96	0.4	2.68	0.07	11.8	0.3	1.81	0.04	0.395	0.005	1.88	0.03	0.277	0.010	1.08	0.03	0.235	0.005	0.512	0.006	0.079	0.007	0.387	0.012	0.068	0.005	1.92	0.06	8.4	0.3
186	0.253	0.011	0.35	0.02	0.051	0.005	0.22	0.03	0.1916	0.0004	0.0954	0.0011	0.0356	0.0008	0.0053	0.0003	0.017	0.002	0.0038	0.0004	0.008	0.002	0.0013	0.0004	0.0062	0.0006	0.0012	0.0004	0.234	0.012	0.17	0.03
187	4.1	0.2	4.03	0.15	0.76	0.04	3.39	0.13	0.60	0.02	0.167	0.003	0.540	0.005	0.080	0.003	0.319	0.010	0.0718	0.0007	0.156	0.003	0.023	0.003	0.1138	0.0013	0.0193	0.0010	0.743	0.011	2.9	0.2
188	12.2	0.2	13.6	0.2	2.44	0.05	11.08	0.2	1.79	0.04	0.432	0.005	1.83	0.03	0.272	0.004	1.092	0.010	0.242	0.006	0.53	0.02	0.0791	0.0015	0.39	0.02	0.0649	0.0009	2.22	0.06	8.34	0.12
189	3.5	0.2	1.93	0.12	0.54	0.03	2.51	0.13	0.43	0.04	0.121	0.002	0.427	0.015	0.069	0.004	0.29	0.02	0.069	0.002	0.155	0.014	0.0230	0.0005	0.116	0.007	0.0201	0.0009	0.560	0.011	2.91	0.08
190	0.162	0.009	0.120	0.012	0.0235	0.0012	0.108	0.014	0.166	0.004	0.085	0.007	0.019	0.003	0.0031	0.0004	0.0104	0.0010	0.0025	0.0006	0.005	0.002	0.0007	0.0005	0.0043	0.0004	0.0010	0.0004	0.32	0.02	0.100	0.003
191	7.401	0.097	4.59	0.06	1.24	0.03	5.68	0.04	0.933	0.009	0.244	0.012	0.951	0.003	0.151	0.005	0.631	0.014	0.152	0.002	0.340	0.005	0.050	0.003	0.26	0.03	0.044	0.005	0.88	0.02	5.99	0.08
192	0.337	0.006	0.149	0.009	0.033	0.002	0.152	0.011	0.21	0.02	0.112	0.003	0.026	0.004	0.004	0.002	0.013	0.002	0.0031	0.0003	0.008	0.002	0.0011	0.0005	0.006	0.002	0.0015	0.0002	0.324	0.005	0.164	0.006
193	9.76	0.11	10.68	0.10	1.96	0.02	8.95	0.16	1.92	0.02	0.604	0.004	1.47	0.02	0.227	0.004	0.925	0.014	0.210	0.008	0.465	0.008	0.0696	0.002	0.35	0.02	0.059	0.005	1.67	0.05	6.81	0.22
194	18.2	0.3	26.2	0.3	4.19	0.11	18.60	0.13	2.77	0.05	0.589	0.013	2.85	0.05	0.411	0.003	1.62	0.04	0.352	0.012	0.78	0.02	0.118	0.007	0.61	0.03	0.102	0.002	2.20	0.14	8.76	0.23
195	24.5	0.6	35.6	1.2	5.54	0.25	24.8	0.5	3.80	0.14	0.84	0.03	3.96	0.13	0.58	0.03	2.25	0.09	0.49	0.02	1.07	0.07	0.158	0.007	0.81	0.04	0.136	0.011	3.80	0.04	12.09	0.03
196	0.284	0.002	0.268	0.004	0.043	0.006	0.19	0.02	0.101	0.004	0.045	0.003	0.034	0.005	0.0049	0.0012	0.017	0.004	0.00397	0.0008	0.009	0.002	0.0011	0.0004	0.0066	0.0013	0.0013	0.0004	0.370	0.006	0.167	0.008
197	10.93	0.13	13.991	0.203	2.20	0.05	9.6	0.2	1.56	0.07	0.395	0.011	1.499	0.02	0.200	0.003	0.78	0.05	0.169	0.012	0.37	0.03	0.0539	0.0012	0.28	0.03	0.048	0.004	2.72	0.03	5.50	0.11
198	4.31	0.12	3.077	0.06	0.74	0.02	3.44	0.06	0.65	0.03	0.199	0.002	0.593	0.004	0.095	0.003	0.403	0.005	0.096	0.006	0.217	0.012	0.0318	0.0006	0.165	0.006	0.028	0.002	0.65	0.003	4.01	0.12
199	19.9	0.5	27.4	0.8	4.37	0.11	19.9	0.7	3.36	0.13	0.84	0.02	3.26	0.13	0.485	0.014	1.93	0.08	0.42	0.02	0.92	0.04	0.136	0.010	0.700	0.014	0.117	0.009	4.54	0.09	11.68	0.08
200	0.0905	0.003	0.103	0.006	0.015	0.003	0.070	0.004	0.082	0.006	0.043	0.003	0.012	0.002	0.0023	0.0011	0.0065	0.0014	0.0016	0.0007	0.0035	0.0014	0.0006	0.0003	0.0024	0.0012	0.0006	0.0004	0.316	0.012	0.069	0.003
201	4.14	0.07	3.92	0.05	0.782	0.011	3.60	0.07	0.634	0.005	0.175	0.003	0.599	0.015	0.092	0.005	0.38	0.02	0.0886	0.0014	0.200	0.007	0.028	0.003	0.149	0.007	0.026	0.002	1.06	0.03	3.30	0.05
202	0.204	0.02	0.274	0.008	0.036	0.002	0.17	0.02	0.165	0.005	0.084	0.005	0.031	0.008	0.0050	0.0002	0.017	0.002	0.0039	0.0009	0.008	0.002	0.0011	0.0008	0.006	0.003	0.0016	0.0004	0.35	0.003	0.132	0.013
203	4.36	0.10	4.41	0.10	0.87	0.03	4.04	0.09	0.731	0.008	0.207	0.007	0.69	0.03	0.109	0.007	0.454	0.013	0.106	0.004	0.233	0.009	0.034	0.002	0.182	0.014	0.031	0.003	0.91	0.002	3.46	0.08
204	0.45	0.03	0.336	0.010	0.072	0.007	0.34	0.03	0.24	0.02	0.117	0.003	0.057	0.009	0.010	0.002	0.038	0.008	0.0099	0.0005	0.022	0.002	0.00303	0.0011	0.019	0.004	0.0032	0.0007	0.2545	0.0007	0.303	0.004

**B19.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de la c/Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ .

[XXXVI]

M	Ca	x±st/vn	Sr	x±st/vn	Mg	x±st/vn	Zn	x±st/vn	Cu	x±st/vn	Ba	x±st/vn	Mn	x±st/vn	Bi	x±st/vn	Cd	x±st/vn	Cr	x±st/vn	Co	x±st/vn	Pb	x±st/vn	Li	x±st/vn	Mo	x±st/vn	Ni	x±st/vn	Tl	x±st/vn	V	x±st/vn
205	311	6	1364	6	2720	40	256.6	1.4	29.8	0.5	407	4	95.131	1.015	0.079	0.002	0.55	0.03	12.9	0.4	3.96	0.04	204	6	8.50	0.13	0.77	0.02	26.9	0.2	0.130	0.005	31.0	0.3
179	340	5	1680	40	1220	60	169	2	19.8	0.4	230	6	19.8	0.2	0.008	0.002	0.27	0.02	12.5	0.2	1.81	0.06	209	5	3.16	0.06	0.61	0.05	27.5	0.7	0.010	0.005	25.7	0.5
206	340	10	1090	30	1240	40	136	4	4.3	0.3	215	6	5.52	0.08	0.007	0.002	0.15	0.014	5.5	1.2	1.2	0.2	40.3	1.2	4.8	0.4	0.51	0.05	22.1	2.9	0.2	0.2	10.01	0.6
207	324	6	1190	80	2260	50	211	3	12.5	0.3	169	4	64.90	1.19	0.070	0.006	0.33	0.04	7.03	0.3	2.51	0.09	76.6	0.8	9.7	0.5	0.82	0.04	25.1	0.7	0.23	0.02	18.7	0.2
208	350	10	1520	40	1220	10	151	2	18.0	0.5	106	3	17.6	0.2	0.0104	0.0008	0.64	0.05	8.39	1.14	1.5	0.2	42.7	0.5	3.68	0.14	0.66	0.06	27.8	2.8	0.082	0.011	17.15	0.96
209	354	8	1040	10	7890	90	145	4	22.9	0.5	246.9	1.5	228.02	0.9	0.35	0.02	0.61	0.02	14.13	0.8	7.2	0.3	83.83	1.11	30.6	0.8	0.98	0.09	27.53	1.07	0.58	0.03	41.9	1.4
210	125	3	212	6	9430	240	73	3	16.0	0.3	99.5	1.5	20.2	0.2	0.54	0.02	0.13	0.02	14.05	0.3	10.87	0.08	53.7	0.9	33.9	0.8	0.44	0.02	24.5	0.6	0.51	0.03	33.2	0.3
211	360	20	1300	50	1238	7	148.0	0.9	15.0	0.3	260	2	202.2	0.15	0.005	0.002	0.24	0.03	8.2	0.8	1.68	0.12	199	2	4.02	0.2	0.53	0.02	29	2	0.044	0.011	23.6	1.3
212	282	7	1080	20	2030	90	118.1	0.6	17.0	0.4	445	2	78.9	0.6	0.085	0.008	0.198	0.014	9.008	0.2	2.9	0.07	201	2	9.6	0.5	0.57	0.04	26.4	0.4	0.180	0.005	29.4	0.4
213	370	20	1340	40	1080	30	177	5	43.4	0.8	293	5	68.4	1.3	0.006	0.004	3.37	0.13	14.7	0.7	1.8	0.04	199.6	0.8	3.74	0.07	1.05	0.08	31.8	0.6	0.006	0.008	40.3	0.8
214	278	7	1350	30	3330	90	183	3	43.0	0.3	114.2	1.3	182	2	0.152	0.003	0.96	0.02	14.69	1.10	4.36	0.13	192	2	14.5	0.6	1.26	0.10	29.11	0.8	0.239	0.005	48.6	1.9
215	330	20	1040	30	1192	9	136.6	1.4	9.3	0.3	106	8	6.1	0.2	0.006	0.002	0.29	0.02	9.8	0.8	1.6	0.09	69.7	0.7	4.7	0.4	0.56	0.04	29.8	1.9	0.034	0.002	9.8	0.4
216	290	10	930	30	3040	20	149	2	15.5	0.5	93	11	80.3	1.3	0.109	0.004	0.86	0.03	9.63	1.07	3.39	0.12	102.9	0.7	12.4	0.4	0.66	0.05	29.1	0.8	0.205	0.007	19.3	0.4
217	320	10	1100	30	1050	20	141	3	32.8	0.8	270	10	17.2	0.3	0.015	0.003	0.85	0.04	8.6	0.5	1.78	0.11	86.6	0.3	5.3	0.2	0.73	0.04	34.2	1.8	0.008	0.002	9.3	0.5
218	208	9	610	10	6870	160	107.7	0.5	27.8	0.3	493	5	238	2	0.35	0.03	0.55	0.05	13.8	0.4	7.9	0.2	100	5	28.4	2.8	0.88	0.09	30.3	1.2	0.40	0.02	34.95	0.4
219	112	7	208	5	8960	200	34.9	0.2	14.2	0.2	66.4	1.0	325	4	0.433	0.007	0.17	0.04	12.7	0.7	9.7	0.2	47	2	28.2	1.7	0.36	0.03	25.7	0.7	0.41	0.02	31.2	0.7
220	355	2	1308	8	1120	30	156	3	13.6	0.4	217	4	8.3	0.2	0.0036	0.0015	0.27	0.03	8.3	0.3	2.07	0.12	175.4	0.6	7.5	0.2	0.62	0.02	36.12	1.7	0.025	0.002	11.41	0.14
221	280	10	910	30	5510	180	130	5	18.5	0.7	290	3	168	2	0.271	0.007	0.25	0.04	13.8	1.5	7.46	0.10	172	4	34.3	0.5	0.88	0.04	35.4	1.4	0.361	0.009	35.3	0.6
222	337	7	940	40	1050	8	163.7	1.4	24.87	0.09	140	30	21.2	0.2	0.015	0.002	0.66	0.06	8.16	1.12	2.6	0.2	97.5	1.4	9.19	1.13	0.57	0.05	41.81	4.08	0.015	0.003	10.9	0.8
223	177	4	480	480	8050	60	109	4	20.4	0.7	667	4	256.3	1.3	0.338	0.006	0.50	0.02	13.7	0.4	8.99	0.07	93.6	0.5	36	0.2	0.82	0.03	32.4	0.5	0.354	0.014	34.9	0.5
224	114	7	183	6	8360	270	37.68	1.02	11.5	0.5	72.2	0.4	283.6	0.8	0.341	0.010	0.27	0.05	10.2	0.2	8.67	0.06	36.7	0.6	25.00	0.13	0.35	0.05	25.13	0.6	0.275	0.004	25.7	0.3
225	176	3	404	2	6870	20	80	4	17.3	0.7	372	9	216	5	0.265	0.010	0.36	0.03	11.20	0.08	7.19	0.07	65.2	0.6	24.7	0.3	0.6455	0.0013	29.7	0.3	0.313	0.014	28.5	0.2
226	327	6	2400	30	1230	50	71	2	14.4	0.6	119	7	5.82	0.14	0.005	0.004	0.20	0.02	18.22	0.08	2.59	0.14	5.6	0.2	7.8	0.2	0.547	0.008	42.9	1.7	0.032	0.010	18.2	0.2
227	327	3	2300	20	1670	50	73.4	1.2	14.9	0.8	117	5	61	2	0.048	0.003	0.23	0.02	13.05	1.00	3.82	0.05	19.5	0.5	10.6	0.6	0.69	0.07	44.02	0.2	0.56	0.02	21.8	0.8
228	349	6	950	30	1560	40	132	3	13.9	0.2	177	2	14.1	0.3	0.002	0.003	0.08	0.02	6.4	1.4	0.95	0.07	6.8	0.3	5.2	0.6	0.43	0.08	12.6	0.2	0.17	0.06	7.4	1.4
229	273	7	775	7	4870	30	112	3	18.23	0.14	470	10	145.1	1.5	0.067	0.002	0.09	0.013	6.95	0.12	3.54	0.04	17.42	0.10	11.2	0.3	0.57	0.02	14.9	0.4	0.19	0.03	17.6	0.5

**B20.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de la c/ Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca en  $\text{mg/g}$ .

M	La	x±st/√n	Ce	x±st/√n	Pr	x±st/√n	Nd	x±st/√n	Sm	x±st/√n	Eu	x±st/√n	Gd	x±st/√n	Tb	x±st/√n	Dy	x±st/√n	Ho	x±st/√n	Er	x±st/√n	Tm	x±st/√n	Yb	x±st/√n	Lu	x±st/√n	Sc	x±st/√n	Y	x±st/√n
205	8.31	0.03	7.85	0.03	1.650	0.002	7.61	0.22	1.27	0.02	0.328	0.008	1.25	0.03	0.199	0.003	0.82	0.03	0.187	0.005	0.424	0.013	0.063	0.004	0.319	0.004	0.056	0.005	1.51	0.03	6.06	0.04
179	1.23	0.04	0.83	0.04	0.205	0.006	0.96	0.06	0.34	0.02	0.142	0.003	0.160	0.005	0.0260	0.0012	0.109	0.004	0.026	0.002	0.059	0.003	0.0087	0.0014	0.045	0.004	0.0083	0.0012	0.344	0.013	0.96	0.01
206	0.232	0.004	0.32	0.02	0.052	0.003	0.24	0.05	0.23	0.02	0.118	0.005	0.039	0.006	0.0067	0.0013	0.023	0.002	0.0049	0.0005	0.011	0.003	0.0021	0.0009	0.010	0.004	0.0023	0.0009	0.26	0.03	0.107	0.009
207	6.73	0.03	5.89	0.10	1.294	0.010	5.97	0.04	1.28	0.04	0.416	0.006	1.00	0.02	0.161	0.005	0.68	0.02	0.158	0.004	0.359	0.014	0.0519	0.0004	0.28	0.02	0.049	0.004	1.02	0.08	3.90	0.02
208	1.389	0.004	0.88	0.02	0.211	0.002	0.98	0.03	0.26	0.02	0.101	0.010	0.167	0.009	0.026	0.002	0.110	0.004	0.0264	0.0007	0.061	0.004	0.0091	0.0011	0.048	0.003	0.009	0.0015	0.33	0.02	0.821	0.008
209	21.7	0.5	24.37	0.66	4.66	0.08	21.6	0.5	3.96	0.09	1.061	0.010	3.67	0.05	0.59	0.02	2.43	0.03	0.55	0.02	1.224	0.011	0.184	0.005	0.961	0.006	0.168	0.005	3.71	0.18	12.0	0.5
210	26.01	0.2	39.2	0.6	6.17	0.19	27.7	0.9	4.36	0.03	0.96	0.03	4.56	0.09	0.67	0.02	2.700	0.07	0.59	0.02	1.32	0.03	0.199	0.008	1.040	0.011	0.177	0.005	4.40	0.07	11.94	0.14
211	0.247	0.009	0.36	0.02	0.051	0.004	0.22	0.02	0.263	0.011	0.135	0.002	0.039	0.005	0.0058	0.0007	0.018	0.004	0.0048	0.0013	0.010	0.002	0.0014	0.0006	0.0074	0.0004	0.0014	0.0011	0.30	0.03	0.108	0.003
212	5.28	0.04	6.25	0.07	1.14	0.011	5.2	0.2	1.300	0.04	0.457	0.003	0.889	0.008	0.137	0.005	0.57	0.02	0.128	0.002	0.2903	0.005	0.043	0.004	0.225	0.008	0.039	0.002	1.17	0.03	2.83	0.04
213	1.517	0.013	0.62	0.02	0.204	0.014	0.97	0.04	0.41	0.02	0.19	0.02	0.16	0.04	0.029	0.003	0.12	0.02	0.0301	0.003	0.0698	0.003	0.012	0.002	0.054	0.008	0.0099	0.0006	0.339	0.012	1.16	0.03
214	10.85	0.11	10.8	0.2	2.25	0.04	10.56	0.05	1.93	0.04	0.525	0.005	1.84	0.03	0.294	0.003	1.247	0.014	0.292	0.005	0.6503	0.007	0.0984	0.0011	0.52	0.04	0.0901	0.003	1.99	0.11	6.8	0.3
215	0.310	0.006	0.370	0.005	0.062	0.004	0.278	0.011	0.219	0.008	0.1078	0.0014	0.0491	0.0012	0.007	0.002	0.027	0.002	0.006	0.002	0.014	0.003	0.0019	0.0006	0.011	0.004	0.0022	0.0004	0.327	0.011	0.151	0.006
216	10.52	0.12	9.47	0.05	2.09	0.02	9.8	0.2	1.698	0.007	0.46	0.02	1.67	0.05	0.267	0.011	1.13	0.02	0.262	0.007	0.600	0.008	0.089	0.003	0.47	0.03	0.085	0.005	1.65	0.06	6.48	0.07
217	3.19	0.04	1.19	0.03	0.379	0.009	1.78	0.05	0.759	0.009	0.36	0.02	0.304	0.013	0.046	0.003	0.205	0.011	0.051	0.004	0.12	0.02	0.017	0.003	0.094	0.009	0.017	0.003	0.41	0.02	1.84	0.04
218	19.4	1.2	24	2	4.34	0.28	20.1	1.3	3.8	0.2	1.04	0.06	3.5	0.2	0.546	0.008	2.25	0.11	0.506	0.014	1.13	0.08	0.169	0.008	0.89	0.08	0.153	0.011	3.80	0.04	11.0	0.3
219	24.9	0.9	37.2	1.3	5.96	0.23	26.8	1.5	4.14	0.08	0.88	0.03	4.32	0.12	0.61	0.03	2.45	0.08	0.53	0.02	1.19	0.07	0.180	0.005	0.94	0.05	0.161	0.005	4.05	0.08	11.3	0.2
220	0.35	0.02	0.1503	0.005	0.037	0.002	0.166	0.009	0.284	0.006	0.154	0.005	0.031	0.004	0.005	0.002	0.019	0.007	0.00468	0.00014	0.0110	0.0007	0.0018	0.0011	0.008	0.002	0.0017	0.0003	0.36	0.004	0.196	0.005
221	14.6	0.2	18.3	0.2	3.25	0.05	14.9	0.3	3.11	0.04	0.93	0.02	2.65	0.08	0.403	0.005	1.65	0.05	0.370	0.012	0.83	0.03	0.125	0.004	0.64	0.02	0.108	0.004	3.45	0.06	8.205	0.07
222	4.91	0.03	1.83	0.03	0.678	0.011	3.22	0.10	0.904	0.05	0.360	0.005	0.55	0.02	0.089	0.003	0.394	0.003	0.100	0.006	0.23	0.02	0.033	0.003	0.176	0.009	0.032	0.006	0.61	0.08	3.303	0.03
223	18.02	0.12	23.3	0.2	4.27	0.03	19.7	0.3	4.07	0.02	1.21	0.02	3.52	0.09	0.556	0.009	2.29	0.06	0.517	0.011	1.158	0.008	0.173	0.004	0.91	0.02	0.157	0.005	4.07	0.08	11.5	0.2
224	18.4	0.4	28.1	0.4	4.57	0.03	20.8	0.4	3.34	0.07	0.72	0.04	3.54	0.04	0.519	0.009	2.08	0.05	0.458	0.006	1.015	0.010	0.153	0.003	0.80	0.05	0.136	0.004	3.38	0.13	10.1	0.2
225	16.97	0.12	24.24	0.13	3.989	0.008	17.97	0.3	3.27	0.02	0.87	0.03	3.07	0.10	0.441	0.004	1.76	0.07	0.383	0.009	0.866	0.014	0.130	0.002	0.680	0.008	0.116	0.007	3.31	0.07	8.54	0.12
226	0.279	0.008	0.239	0.005	0.042	0.005	0.214	0.012	0.300	0.005	0.160	0.002	0.044	0.002	0.0059	0.0003	0.027	0.002	0.0065	0.0005	0.016	0.005	0.0028	0.0007	0.014	0.005	0.0028	0.0004	0.45	0.009	0.229	0.011
227	6.499	0.02	4.35	0.02	1.20	0.02	5.76	0.12	1.173	0.008	0.366	0.008	1.06	0.03	0.173	0.004	0.75	0.02	0.187	0.004	0.43	0.02	0.064	0.004	0.339	0.004	0.062	0.003	1.049	0.010	4.96	0.06
228	0.199	0.004	0.163	0.003	0.0307	0.002	0.135	0.007	0.105	0.003	0.0506	0.0008	0.021	0.002	0.0032	0.0012	0.0124	0.0009	0.0027	0.0003	0.0060	0.0003	0.0009	0.0006	0.005	0.003	0.0012	0.0004	0.134	0.008	0.13	0.02
229	7.13	0.04	8.63	0.08	1.498	0.008	6.79	0.03	1.23	0.02	0.320	0.004	1.116	0.015	0.166	0.002	0.684	0.013	0.147	0.004	0.328	0.005	0.0471	0.0009	0.236	0.010	0.039	0.003	1.22	0.05	4.66	0.07

B21. Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de la c/Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ .

## [XXXVIII]

M	Ca	x±st/Vn	Sr	x±st/Vn	Mg	x±st/Vn	Zn	x±st/Vn	Cu	x±st/Vn	Ba	x±st/Vn	Mn	x±st/Vn	Bi	x±st/Vn	Cd	x±st/Vn	Cr	x±st/Vn	Co	x±st/Vn	Pb	x±st/Vn	Li	x±st/Vn	Mo	x±st/Vn	Ni	x±st/Vn	Tl	x±st/Vn	V	x±st/Vn
230	342	3	1300	10	1359	4	179.18	0.13	24.47	0.14	85	3	17.81	0.06	0.003	0.002	0.75	0.03	8.3	0.9	1.08	0.03	8.4	0.3	3.6	0.2	0.54	0.04	15.8	0.5	0.074	0.005	11.3	0.8
231	248	7	904	7	4490	30	154	0.3	24.39	0.10	412	4	117.2	0.5	0.068	0.006	0.68	0.03	8.64	0.09	3.19	0.02	19.2	0.3	9.1	0.2	0.61	0.02	15.7	0.3	0.173	0.012	19.9	0.3
232	153	8	364	7	8240	170	56.61	1.13	19.1	0.2	175.5	0.5	253.35	1.14	0.161	0.004	0.093	0.004	8.9	0.8	5.7	0.2	25.3	0.4	14.1	0.6	0.52	0.03	16.7	0.4	0.204	0.008	20.61	1.09
233	119	4	250	9	8780	270	35.46	0.03	15.95	0.03	101.4	0.3	282	3	0.2066	0.0004	0.065	0.006	8.1	0.7	6.6	0.2	47.3	1.2	13.8	0.4	0.303	0.011	16.7	0.5	0.22	0.03	19.4	0.9
234	323	2	1220	10	1281	5	157	2	53.3	0.5	290	20	45.2	0.6	0.007	0.004	0.35	0.07	55.3	0.2	1.016	0.006	20.7	0.6	5.77	0.12	0.58	0.02	17.9	0.3	0.359	0.020	20.63	0.08
235	227	6	899	6	5520	30	111.4	0.6	36	2	140	6	203	9	0.096	0.007	0.24	0.02	14.1	0.2	4.41	0.06	15.7	0.4	12.5	0.5	0.65	0.04	16.4	0.5	0.176	0.004	27.1	0.2
236	125	4	298.78	0.08	8635.3	0.2	46.6	0.4	20.2	0.3	201.5	0.9	309	5	0.221	0.005	0.082	0.007	11.4	0.8	7.193	0.099	23.06	0.18	15.7	0.4	0.48	0.02	19.2	0.5	0.331	0.009	28.31	1.02
237	352	3	1100	30	1080	50	150.8	1.4	19.053	0.009	140	20	11.9	0.09	0.004	0.002	0.14	0.02	12.1	0.8	1.39	0.05	15.5	0.09	7.19	0.09	0.53	0.04	18.97	0.4	0.042	0.005	19.5	0.6
238	250	20	772	5	4940	30	137	2	20.2	0.8	143	2	146	3	0.115	0.005	0.117	0.012	12.8	0.4	5.06	0.14	24.3	0.6	17.4	0.6	0.81	0.03	18.29	0.10	0.224	0.006	36.225	1.103
239	96	6	176.3	0.4	8280	50	49	2	15.4	0.5	76.7	0.7	295	6	0.28	0.02	0.17	0.03	10.3	0.4	8.6	0.2	32.4	0.3	19.21	1.07	0.38	0.02	18.02	0.4	0.257	0.006	28.4	0.6
240	333	8	878	5	1248	6	107	5	12.78	0.07	127	2	6.9	0.3	0.002	0.002	0.130	0.008	8.6	0.3	1.18	0.02	28.58	0.11	4.6	0.3	0.39	0.02	18.9	0.2	0.366	0.010	13.2	0.2
241	294	4	830	30	2190	50	142.9	0.8	14.7	0.2	365	3	70.09	0.6	0.062	0.003	0.201	0.011	7.2	0.7	2.64	0.11	66	3	7.03	0.2	0.54	0.04	18.9	0.5	0.0865	0.0012	18.5	0.7
242	321.1	0.4	1130	8	1293	5	133	6	19.9	0.3	103.39	1.11	33.4	0.9	0.0068	0.0006	2.13	0.08	10.5	0.4	1.27	0.03	31.9	0.2	4.45	0.11	0.64	0.02	19.5	0.5	0.024	0.003	13.12	0.15
243	298	6	1068	4	3260	10	158	3	24.4	0.4	622	3	137.9	0.5	0.073	0.003	5.20	0.13	13.25	1.15	3.54	0.08	59	2	11.8	0.2	0.85	0.06	20.7	0.6	0.143	0.006	25.4	0.8
244	327	6	1201	4	1350	40	123.2	1.2	28.1	0.6	151	9	7.98	0.05	0.007	0.002	0.26	0.02	15.15	0.10	1.234	0.015	12.74	0.04	2.81	0.05	0.58	0.02	20.2	0.3	0.042	0.006	15.4	0.2
245	283	3	953	4	4520	20	126	2	39.4	0.3	150	10	124	2	0.165	0.007	0.25	0.02	13.2	0.8	4.42	0.11	26.6	0.8	13.5	0.4	0.72	0.03	21.4	0.6	0.192	0.003	29.00	1.07
246	331	4	1750	20	1580	20	155	5	42.8	1.2	101	4	29.7	0.8	0.018	0.002	0.323	0.011	12.6	0.4	1.71	0.03	49.3	0.9	5.19	0.14	0.47	0.02	22.9	0.5	0.041	0.003	23.7	0.2
247	231	7	1010	20	6390	140	116	3	37.0	0.4	150	50	199.46	0.95	0.170	0.007	0.304	0.009	12.9	0.7	6.2	0.2	70.9	0.6	20.4	0.4	0.61	0.04	21.9	0.8	0.223	0.006	34.9	0.3
248	320	10	1310	40	1430	20	152.6	0.3	32.3	0.9	1390	30	19.6	0.4	0.023	0.002	0.677	0.012	13.8	0.3	1.57	0.02	87	2	4.55	0.14	0.49	0.06	20.2	0.5	0.021	0.006	18.2	0.4
249	155.20	0.12	500	10	6330	110	67.3	1.4	17.3	0.5	497	9	184	3	0.192	0.004	0.28	0.03	10.5	0.4	4.87	0.12	48.8	0.7	12.7	0.3	0.457	0.008	16.4	0.9	0.227	0.013	25.1	0.2
250	111	1	189	5	8000	170	29.14	1.07	14.18	0.14	86.08	1.3	270	2	0.264	0.008	0.101	0.012	7.9	0.8	6.8	0.3	59	3	15.3	1.5	0.24	0.02	16.4	0.7	0.210	0.013	19.8	1.3
251	352	9	1040	20	1650	20	138	2	4.2	0.2	260	3	50.8	0.5	0.0014	0.0004	0.215	0.009	9.2	0.4	1.77	0.04	88.2	0.5	4.3	0.2	0.599	0.013	22.2	1.8	0.07	0.02	12.7	0.7
252	300	10	930	10	3960	60	187	2	10.44	0.12	930	8	228	2	0.099	0.004	0.49	0.05	10.7	0.2	4.697	0.11	99	2	12.0	0.3	0.872	0.012	22.3	0.4	0.22	0.02	25.8	0.4
253	490	20	1060	30	1630	50	261	6	16.96	0.4	229	5	19.04	0.8	0.0040	0.0009	1.71	0.05	19.7	0.6	1.27	0.06	81.98	0.95	4.8	0.2	0.56	0.03	23.29	1.07	0.032	0.004	15.2	0.3
254	261	6	740	10	6910	70	206	4	21.1	0.5	575	7	237	3	0.235	0.012	1.44	0.05	16.3	0.5	7.24	0.08	126.8	0.9	22.8	0.4	0.82	0.03	25.1	0.4	0.372	0.012	34.48	1.09
255	360	60	1780	30	1285	8	174	5	45.0	1.0	327	5	328	8	0.0309	0.0005	0.403	0.05	6.13	0.2	2.23	0.03	105.98	1.3	5.7	0.2	1.229	0.009	25.12	1.04	0.046	0.005	19.5	0.2
256	206	8	970	20	7240	130	117	5	38.7	0.3	835	8	480	5	0.311	0.006	0.350	0.005	12.2	0.2	8.1	0.2	172	2	24.4	0.6	1.27	0.08	25.5	0.2	0.389	0.004	37.4	0.4

**B22.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de la c/ Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca en  $\text{mg/g}$ .

M	La	x±st/√n	Ce	x±st/√n	Pr	x±st/√n	Nd	x±st/√n	Sm	x±st/√n	Eu	x±st/√n	Gd	x±st/√n	Tb	x±st/√n	Dy	x±st/√n	Ho	x±st/√n	Er	x±st/√n	Tm	x±st/√n	Yb	x±st/√n	Lu	x±st/√n	Sc	x±st/√n	Y	x±st/√n
230	0.42	0.03	0.34	0.02	0.0599	0.003	0.28	0.02	0.231	0.003	0.112	0.004	0.049	0.002	0.0072	0.0003	0.028	0.004	0.0067	0.0007	0.0146	0.0003	0.0021	0.0004	0.011	0.002	0.0021	0.0004	0.18	0.04	0.221	0.011
231	9.64	0.02	11.56	0.04	1.95	0.03	8.72	0.09	1.52	0.03	0.381	0.006	1.385	0.003	0.199	0.007	0.81	0.03	0.174	0.002	0.391	0.002	0.054	0.004	0.281	0.007	0.046	0.003	1.35	0.02	5.04	0.02
232	13.2	0.4	18.1	0.4	2.88	0.07	12.9	0.3	2.22	0.03	0.51	0.02	2.16	0.05	0.316	0.009	1.29	0.04	0.273	0.008	0.61	0.02	0.086	0.002	0.446	0.015	0.071	0.003	2.05	0.09	7.0	0.3
233	16.1	0.5	22.96	0.95	3.56	0.11	15.8	0.2	2.65	0.07	0.58	0.02	2.67	0.05	0.379	0.013	1.56	0.06	0.324	0.014	0.73	0.02	0.103	0.003	0.54	0.02	0.087	0.005	2.28	0.10	7.9	0.3
234	1.46	0.02	0.428	0.009	0.129	0.002	0.586	0.013	0.287	0.009	0.131	0.001	0.092	0.007	0.01334	0.00012	0.056	0.004	0.0137	0.0010	0.033	0.004	0.0044	0.0007	0.024	0.002	0.00423	0.00004	0.25	0.08	0.77	0.02
235	11.137	0.104	12.76	0.13	2.29	0.03	10.4	0.2	1.86	0.03	0.461	0.007	1.772	0.010	0.268	0.003	1.14	0.03	0.245	0.003	0.559	0.007	0.080	0.004	0.409	0.005	0.067	0.002	1.762	0.011	6.83	0.06
236	17.54	0.04	25.2	0.4	3.91	0.05	17.51	0.14	2.95	0.05	0.652	0.008	2.85	0.05	0.409	0.003	1.67	0.03	0.343	0.012	0.78	0.03	0.1111	0.0012	0.577	0.015	0.093	0.002	2.75	0.06	8.15	0.03
237	0.49	0.02	0.450	0.010	0.076	0.002	0.332	0.013	0.298	0.011	0.146	0.004	0.059	0.003	0.0087	0.0012	0.0337	0.0006	0.0080	0.0011	0.0186	0.0005	0.0029	0.0017	0.015	0.002	0.0028	0.0006	0.279	0.010	0.26	0.02
238	10.7	0.2	12.7	0.2	2.17	0.04	9.89	0.11	1.88	0.02	0.499	0.02	1.67	0.04	0.25099	0.0012	1.05	0.03	0.2259	0.0013	0.52	0.02	0.072	0.007	0.38	0.02	0.062	0.002	2.14	0.07	6.27	0.03
239	17.9	0.2	25.7	0.6	4.14	0.09	19.1	0.2	3.19	0.06	0.692	0.007	3.18	0.02	0.47	0.02	1.96	0.04	0.410	0.003	0.93	0.04	0.131	0.002	0.694	0.015	0.110	0.002	3.09	0.08	9.7	0.2
240	0.45	0.02	0.324	0.011	0.063	0.004	0.29	0.03	0.225	0.005	0.108	0.002	0.048	0.002	0.007	0.002	0.027	0.005	0.007	0.002	0.015	0.005	0.0021	0.0003	0.011	0.003	0.0019	0.0006	0.237	0.008	0.251	0.007
241	10.7	0.3	8.12	0.09	2.03	0.06	9.56	0.12	1.75	0.06	0.47	0.02	1.63	0.13	0.266	0.012	1.18	0.06	0.277	0.007	0.643	0.015	0.090	0.002	0.47	0.02	0.079	0.005	1.26	0.04	8.4	0.4
242	1.580	0.013	1.101	0.003	0.258	0.005	1.2	0.05	0.391	0.005	0.156	0.009	0.211	0.006	0.033	0.002	0.146	0.007	0.032	0.002	0.077	0.005	0.0102	0.0003	0.056	0.005	0.0097	0.0007	0.345	0.006	1.121	0.014
243	14.12	0.12	11.80	0.14	2.64	0.06	12.2	0.3	2.11	0.08	0.54	0.03	2.01	0.07	0.314	0.003	1.35	0.06	0.301	0.004	0.70	0.02	0.1001	0.006	0.522	0.013	0.087	0.007	2.00	0.09	9.269	0.099
244	1.63	0.02	0.8362	0.0098	0.224	0.006	1.08	0.03	0.456	0.013	0.20	0.02	0.19	0.02	0.029	0.002	0.134	0.007	0.0323	0.0008	0.079	0.004	0.0116	0.0014	0.063	0.004	0.0109	0.0014	0.282	0.004	1.33	0.02
245	9.50	0.14	10.31	0.12	1.96	0.03	9.13	0.04	1.76	0.05	0.48	0.02	1.57	0.07	0.244	0.008	1.06	0.06	0.237	0.008	0.55	0.03	0.077	0.003	0.415	0.012	0.068	0.003	2.15	0.08	6.9	0.2
246	2.653	0.015	1.900	0.009	0.420	0.008	1.97	0.06	0.52	0.03	0.194	0.011	0.335	0.015	0.0518	0.0006	0.223	0.005	0.053	0.002	0.1196	0.006	0.0170	0.0013	0.092	0.003	0.0156	0.0004	0.506	0.009	1.808	0.004
247	13.36	0.15	16.0	0.5	2.88	0.11	13.307	0.006	2.50	0.12	0.641	0.011	2.26	0.03	0.3497	0.007	1.49	0.08	0.323	0.009	0.74	0.02	0.106	0.003	0.56	0.02	0.093	0.006	2.88	0.03	8.43	0.10
248	3.8	0.09	2.43	0.14	0.67	0.02	3.22	0.12	1.59	0.03	0.71	0.02	0.56	0.02	0.093	0.007	0.420	0.012	0.100	0.004	0.24	0.02	0.0342	0.0007	0.187	0.003	0.032	0.005	0.44	0.03	3.04	0.11
249	14.8	0.3	19.4	0.5	3.26	0.06	14.8	0.5	2.78	0.05	0.68	0.02	2.41	0.11	0.369	0.007	1.58	0.06	0.34	0.02	0.78	0.03	0.113	0.005	0.61	0.03	0.098	0.007	2.30	0.11	7.6	0.2
250	16.5	0.3	23	4	3.90	0.07	18	2	3.02	0.17	0.661	0.012	2.98	0.10	0.460	0.012	1.94	0.09	0.41	0.02	0.94	0.03	0.135	0.005	0.72	0.03	0.116	0.007	2.53	0.14	8.8	0.3
251	0.089	0.005	0.116	0.008	0.019	0.003	0.080	0.007	0.21	0.02	0.115	0.012	0.0151	0.0013	0.0026	0.0006	0.008	0.003	0.00197	0.0011	0.0046	0.0010	0.0008	0.0003	0.004	0.004	0.0014	0.0003	0.266	0.007	0.056	0.004
252	7.22	0.10	9.05	0.14	1.613	0.013	7.47	0.04	1.92	0.02	0.65	0.02	1.23	0.02	0.191	0.008	0.822	0.014	0.176	0.008	0.408	0.002	0.0595	0.003	0.306	0.010	0.053	0.002	1.70	0.03	4.14	0.03
253	0.426	0.014	0.2562	0.0012	0.068	0.003	0.321	0.006	0.225	0.005	0.117	0.002	0.057	0.006	0.0097	0.0014	0.0421	0.0010	0.0098	0.0011	0.023	0.003	0.004	0.002	0.018	0.004	0.0036	0.0006	0.257	0.012	0.322	0.005
254	18.2	0.2	24.9	0.3	4.16	0.03	18.98	0.5	3.54	0.07	0.93	0.02	3.05	0.06	0.4500	0.005	1.897	0.02	0.404	0.017	0.93	0.03	0.1305	0.003	0.70	0.03	0.117	0.003	3.09	0.06	8.67	0.03
255	3.97	0.03	3.41	0.03	0.693	0.007	3.4	0.2	0.733	0.012	0.216	0.005	0.613	0.004	0.099	0.005	0.445	0.011	0.104	0.011	0.246	0.006	0.0368	0.0010	0.198	0.006	0.035	0.003	0.52	0.02	3.03	0.05
256	19.95	0.11	25.03	0.07	4.54	0.02	21.3	0.4	4.34	0.05	1.213	0.009	3.702	0.03	0.593	0.006	2.58	0.06	0.568	0.005	1.3170	0.0003	0.1900	0.004	1.021	0.013	0.168	0.016	3.42	0.06	11.98	0.08

**B23.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de la c/Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ .

[XL]

M	Ca	x±st/vn	Sr	x±st/vn	Mg	x±st/vn	Zn	x±st/vn	Cu	x±st/vn	Ba	x±st/vn	Mn	x±st/vn	Bi	x±st/vn	Cd	x±st/vn	Cr	x±st/vn	Co	x±st/vn	Pb	x±st/vn	Li	x±st/vn	Mo	x±st/vn	Ni	x±st/vn	Tl	x±st/vn	V	x±st/vn
257	310	10	1520	30	1580	60	129	2	22.9	0.4	170	10	17.86	1.04	0.0131	0.0012	0.591	0.012	17.97	0.2	1.64	0.05	8.489	0.001	3.00	0.08	0.65	0.03	23.8	0.9	0.0332	0.0007	11.68	0.04
258	208	9	770	20	7620	170	94	2	20.8	0.3	724	8	229	2	0.296	0.005	0.401	0.009	13.5	0.4	7.3	0.2	35.8	0.3	21.77	1.07	0.87	0.02	23.07	0.4	0.376	0.003	28.9	0.7
259	123	7	302	6	9500	200	43.56	0.09	13.02	0.2	321	2	287	2	0.428	0.004	0.245	0.005	9.8	0.4	7.72	0.14	33.02	0.04	19.9	0.6	0.544	0.007	19.8	0.5	0.374	0.012	23.4	0.5
260	310	20	1000	130	1200	130	118.90	1.10	11.6	0.3	320	8	55.59	1.07	0.0064	0.0012	0.219	0.003	11.06	1.09	1.41	0.09	91	2	7.9	0.4	0.24	0.03	23.447	1.006	0.041	0.006	9.3	0.4
261	305	3	870	20	2960	70	120	2	14.3	0.3	670	10	101.9	1.3	0.0450	0.0002	0.383	0.005	7.6	0.3	2.67	0.06	111.9	1.5	8.0	0.3	0.305	0.012	22.75	0.10	0.178	0.004	11.15	0.07
262	325	8	1930	20	1530	50	138	5	8.1	0.4	240	8	6.05	0.3	0.00099	0.0009	0.221	0.007	15.7	1.5	1.29	0.07	101.99	0.5	5.9	0.4	0.89	0.03	26	2	0.030	0.002	15.8	0.9
263	305	3	1880	50	1750	120	148	3	11.2	0.3	159	5	32.3	0.5	0.021	0.004	0.293	0.014	11.2	0.2	1.701	0.03	98	4	6.2	0.3	1.12	0.04	25.23	1.10	0.053	0.004	19.4	0.3
264	343	7	950	40	1410	40	129	3	12.98	0.4	570	10	24.3	0.4	0.0029	0.0007	0.261	0.012	7.08	0.98	1.301	0.11	20.9	0.4	4.2	0.2	0.44	0.06	24	2	0.024	0.002	8.3	0.5
265	287	6	860	70	3640	280	122	7	17	3	710	10	114	3	0.105	0.004	0.29	0.03	7	0.05	3.01	0.02	62.21	0.10	9.4	0.4	0.60	0.03	23.27	0.15	0.1546	0.0007	16.23	0.03
266	320	20	1050	30	1330	50	165	2	24.16	1.07	284	3	20.97	0.5	0.008	0.002	0.69	0.02	8.4	0.7	1.31	0.11	45.98	0.97	4.8	0.3	0.61	0.05	25	2	0.030	0.002	8.9	0.3
267	200	20	568	5	6150	330	111.6	1.2	19.3	0.2	479	3	170.97	1.3	0.213	0.009	0.51	0.04	8.8	0.4	4.87	0.12	83	2	15.7	0.3	0.63	0.02	21.9	0.2	0.259	0.020	21.3	0.4
268	110	6	213	6	9300	260	27.8	0.3	10.3	0.2	48.5	0.7	255	2	0.38	0.02	0.15	0.02	8.5	0.100	7.43	0.14	33	0.2	21.1	0.2	0.22	0.02	20.2	0.3	0.291	0.007	19.1	0.3
269	330	20	1280	30	1360	40	103	5	19.03	0.5	227	8	17.8	0.6	0.005	0.002	0.24	0.03	7.3	0.8	1.38	0.15	56.6	1.5	4.4	0.4	0.43	0.05	25.9	2.7	0.019	0.002	10.3	0.7
270	290	20	1232	9	2060	20	118	2	21.9	0.3	371	7	71.04	1.14	0.048	0.002	0.36	0.05	7.4	0.3	2.21	0.07	98.8	0.5	6.66	0.10	0.61	0.05	25.96	0.7	0.091	0.002	15.58	0.08
271	100	3	198	4	8100	180	24.80	0.07	11.99	0.2	55.6	1.5	238	3	0.299	0.007	0.144	0.011	7.06	0.3	6.5	0.2	26.6	0.6	15.2	0.4	0.246	0.006	18.46	0.6	0.236	0.004	18.04	0.2
272	368	8	838	4	1310	1530	168	17	8.9	0.8	360	40	12.3	1.3	0.03	0.05	0.11	0.06	8.98	1.04	1.05	0.07	3.3	0.3	5.98	0.2	0.8	0.2	16	2	0.16	0.04	12.4	1.2
273	360	50	990	50	2000	90	258	35	25	4	650	80	97	13	0.04	0.03	0.17	0.04	11.5	0.3	2.33	0.08	22.88	0.10	9.75	0.11	0.83	0.04	16.3	0.2	0.05	0.02	21.3	0.7
274	360	30	1330	120	1070	70	336	33	38	4	410	30	36	3	0.008	0.02	1.53	0.04	9.8	0.4	1.29	0.03	10	0.2	5.84	0.05	0.62	0.02	19.51	0.04	0.016	0.014	15.4	0.4
275	290	10	990	130	4790	580	307	15	42	2	1050	50	202	10	0.095	0.012	1.278	0.003	18.6	0.8	7.89	0.13	16.93	0.14	31.5	0.6	0.94	0.02	25.9	0.2	0.160	0.013	47.78	1.10
276	340	30	630	20	1210	80	124	11	11.39	1.12	320	20	9.8	0.8	0.003	0.006	0.10	0.02	13.04	0.8	1.29	0.02	36.7	0.8	5.43	0.10	0.506	0.009	16.6	0.3	0.013	0.008	14.7	0.5
277	240	10	509	70	4310	560	94	2	13.9	0.6	510	20	129	5	0.050	0.007	0.122	0.007	12.3	0.4	4.72	0.06	39.8	0.3	14.5	0.5	0.681	0.005	17.5	0.2	0.089	0.008	29.0	0.7
278	350	10	920	140	1320	90	144	9	22.8	1.5	380	30	22.9	1.3	0.008	0.004	0.270	0.014	9.0	0.6	1.280	0.010	44.5	1.3	4.99	0.2	0.44	0.02	16.7	0.3	0.012	0.003	12.9	0.4
279	168	2	383	5	7160	100	76	6	15.9	1.5	330	10	237	6	0.118	0.007	0.16	0.02	12.02	0.3	7.60	0.14	41.6	0.3	23.7	0.9	0.57	0.05	19.2	0.2	0.122	0.007	32.3	0.4
280	106	7	155	6	7750	290	28	4	8.01	0.9	75	6	255	14	0.142	0.008	0.083	0.015	10.84	0.12	7.77	0.11	13.40	0.11	20.11	0.9	0.33	0.03	17.0	0.4	0.127	0.005	25.83	0.13
281	350	10	1310	70	1540	190	133	6	21.03	0.9	260	10	394	15	0.0008	0.002	0.16	0.02	10.4	0.6	3.49	0.12	14.095	0.6	5.7	0.2	1.23	0.04	26	2	0.028	0.005	24.7	0.7
282	300	10	1140	100	4800	400	161	25	42	2	310	20	653	38	0.079	0.007	0.18	0.02	17.06	0.97	9.72	0.14	68.5	0.7	20.8	1.3	1.11	0.03	22.5	0.5	0.114	0.004	52	2

**B24.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de la c/ Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca en  $\text{mg/g}$ .

[XLI]

M	La	x±st/√n	Ce	x±st/√n	Pr	x±st/√n	Nd	x±st/√n	Sm	x±st/√n	Eu	x±st/√n	Gd	x±st/√n	Tb	x±st/√n	Dy	x±st/√n	Ho	x±st/√n	Er	x±st/√n	Tm	x±st/√n	Yb	x±st/√n	Lu	x±st/√n	Sc	x±st/√n	Y	x±st/√n
257	4.67	0.10	1.92	0.05	0.716	0.013	3.5	0.2	0.72	0.02	0.235	0.012	0.60	0.04	0.100	0.005	0.46	0.02	0.113	0.005	0.265	0.002	0.037	0.002	0.195	0.009	0.0347	0.0011	0.519	0.003	4.19	0.03
258	17.48	0.06	21.56	0.09	3.97	0.05	18.7	0.3	3.85	0.06	1.07	0.04	3.25	0.08	0.53	0.02	2.300	0.009	0.5073	0.0012	1.17	0.03	0.170	0.005	0.90	0.05	0.1532	0.0011	3.08	0.02	10.71	0.17
259	19.2	0.4	28.4	0.7	4.76	0.11	22.2	0.5	4.18	0.05	1.01	0.03	3.86	0.09	0.617	0.011	2.65	0.12	0.577	0.007	1.32	0.06	0.192	0.004	1.03	0.05	0.171	0.006	2.90	0.06	10.3	0.2
260	0.819	0.012	0.404	0.013	0.103	0.002	0.49	0.03	0.343	0.013	0.173	0.003	0.092	0.006	0.0148	0.0011	0.07	0.002	0.019	0.002	0.045	0.003	0.007	0.002	0.035	0.005	0.0067	0.0011	0.27	0.02	0.79	0.02
261	5.10	0.11	4.78	0.09	1.09	0.02	5.24	0.02	1.19	0.03	0.386	0.010	0.93	0.02	0.155	0.006	0.704	0.006	0.163	0.004	0.389	0.009	0.056	0.005	0.30	0.02	0.052	0.003	0.8049	0.0013	4.02	0.10
262	0.074	0.006	0.058	0.006	0.0106	0.0009	0.051	0.002	0.223	0.013	0.128	0.004	0.0093	0.0008	0.002	0.001	0.0065	0.0014	0.0015	0.0009	0.0041	0.0002	0.00096	0.0004	0.0041	0.0003	0.0010	0.0003	0.216	0.011	0.071	0.006
263	3.39	0.04	2.97	0.04	0.66	0.02	3.13	0.04	0.69	0.03	0.220	0.007	0.563	0.006	0.0921	0.0014	0.417	0.022	0.099	0.006	0.23	0.02	0.033	0.002	0.180	0.007	0.032	0.003	0.50	0.03	2.62	0.02
264	0.184	0.015	0.134	0.003	0.027	0.002	0.1213	0.0004	0.52	0.05	0.289	0.007	0.026	0.008	0.0039	0.0007	0.017	0.002	0.0038	0.0007	0.009	0.004	0.0016	0.0006	0.0072	0.0009	0.0019	0.0010	0.23	0.03	0.095	0.014
265	7.64	0.05	8.15	0.14	1.64	0.03	7.83	0.09	2.05	0.03	0.72	0.02	1.38	0.03	0.226	0.009	1.00	0.02	0.228	0.008	0.528	0.016	0.0753	0.0009	0.414	0.006	0.072	0.003	1.26	0.04	4.51	0.02
266	1.28	0.03	0.673	0.008	0.179	0.006	0.87	0.02	0.42	0.02	0.19	0.02	0.150	0.004	0.0229	0.0005	0.100	0.007	0.0250	0.0012	0.059	0.007	0.008	0.002	0.045	0.003	0.009	0.002	0.270	0.015	0.67	0.04
267	14.02	0.14	17.06	0.11	3.27	0.04	15.4	0.4	3.19	0.07	0.9047	0.0007	2.73	0.02	0.444	0.016	1.96	0.07	0.433	0.013	1.002	0.03	0.144	0.007	0.77	0.02	0.131	0.007	2.28	0.05	8.04	0.14
268	16.47	0.23	24.97	0.5	4.13	0.08	19.3	0.5	3.38	0.02	0.75	0.03	3.40	0.08	0.533	0.007	2.26	0.08	0.489	0.009	1.11	0.03	0.164	0.003	0.88	0.05	0.144	0.008	2.83	0.07	8.58	0.15
269	0.261	0.003	0.168	0.006	0.035	0.008	0.151	0.007	0.30	0.02	0.163	0.007	0.0292	0.0009	0.0047	0.0011	0.019	0.006	0.0047	0.0011	0.0108	0.0004	0.0018	0.0006	0.009	0.003	0.0023	0.0008	0.24	0.003	0.129	0.009
270	9.68	0.06	6.22	0.07	1.85	0.02	8.9	0.2	1.91	0.03	0.59	0.02	1.61	0.03	0.268	0.004	1.23	0.06	0.289	0.009	0.68	0.07	0.097	0.007	0.53	0.03	0.093	0.005	0.95	0.04	6.64	0.09
271	15.55	0.23	23.5	0.6	3.97	0.09	18.5	0.5	3.25	0.05	0.71	0.05	3.29	0.11	0.517	0.018	2.20	0.09	0.475	0.017	1.102	0.04	0.158	0.011	0.87	0.03	0.142	0.011	2.57	0.08	8.61	0.17
272	0.13	0.07	0.14	0.07	0.06	0.07	0.10	0.06	0.0957	0.0002	0.041	0.008	0.018	0.012	0.010	0.013	0.012	0.011	0.009	0.011	0.0096	0.009	0.008	0.011	0.008	0.008	0.007	0.011	0.29	0.04	0.059	0.014
273	3.85	0.07	2.97	0.04	0.65	0.06	2.91	0.04	0.489	0.006	0.126	0.009	0.50	0.02	0.073	0.008	0.315	0.008	0.068	0.011	0.167	0.010	0.024	0.009	0.120	0.015	0.021	0.007	1.04	0.05	3.85	0.05
274	0.418	0.012	0.250	0.015	0.05	0.02	0.20	0.03	0.072	0.006	0.031	0.005	0.0373	0.0015	0.006	0.005	0.021	0.005	0.006	0.004	0.013	0.004	0.003	0.003	0.010	0.003	0.003	0.003	0.293	0.007	0.3199	0.003
275	10.24	0.15	11.95	0.10	1.95	0.03	8.54	0.05	1.45	0.03	0.331	0.013	1.48	0.03	0.196	0.005	0.856	0.010	0.1689	0.0007	0.411	0.006	0.054	0.003	0.31	0.02	0.046	0.003	4.11	0.06	7.714	0.109
276	0.192	0.012	0.156	0.009	0.028	0.007	0.119	0.009	0.068	0.006	0.033	0.004	0.022	0.004	0.0032	0.0012	0.012	0.004	0.003	0.002	0.007	0.003	0.001	0.002	0.005	0.003	0.0013	0.0014	0.293	0.008	0.151	0.003
277	8.45	0.04	8.70	0.09	1.57	0.03	6.94	0.09	1.16	0.02	0.271	0.006	1.200	0.03	0.162	0.006	0.73	0.03	0.1500	0.0010	0.375	0.003	0.0491	0.0009	0.278	0.009	0.043	0.004	2.30	0.07	7.05	0.14
278	2.84	0.07	1.37	0.03	0.420	0.004	1.898	0.05	0.370	0.010	0.100	0.003	0.330	0.003	0.049	0.004	0.22	0.02	0.047	0.002	0.117	0.010	0.0156	0.0019	0.084	0.006	0.014	0.002	0.502	0.012	2.76	0.07
279	9.87	0.11	12.44	0.10	2.08	0.02	9.3	0.2	1.74	0.03	0.417	0.007	1.68	0.04	0.2342	0.0014	1.055	0.002	0.211	0.002	0.514	0.015	0.0686	0.0012	0.379	0.010	0.058	0.002	3.26	0.05	7.90	0.09
280	10.87	0.16	15.57	0.19	2.39	0.02	10.42	0.03	1.80	0.02	0.385	0.010	1.82	0.05	0.244	0.002	1.078	0.005	0.2106	0.0007	0.519	0.014	0.0695	0.0011	0.390	0.011	0.0586	0.0013	3.049	0.009	7.23	0.04
281	0.053	0.005	0.045	0.009	0.008	0.005	0.032	0.002	0.082	0.008	0.040	0.003	0.007	0.002	0.0012	0.0005	0.0040	0.0011	0.0008	0.0006	0.0022	0.0008	0.0005	0.0007	0.002	0.002	0.0003	0.0007	0.230	0.006	0.049	0.003
282	6.58	0.11	7.63	0.06	1.30	0.03	5.87	0.06	1.11	0.02	0.282	0.012	1.077	0.010	0.149	0.005	0.67	0.02	0.136	0.003	0.335	0.004	0.044	0.003	0.247	0.014	0.038	0.003	2.57	0.07	5.52	0.05

**B25.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x\pm st/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de la c/Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ .

## [XLII]

M	Ca	$x \pm st/vn$	Sr	$x \pm st/vn$	Mg	$x \pm st/vn$	Zn	$x \pm st/vn$	Cu	$x \pm st/vn$	Ba	$x \pm st/vn$	Mn	$x \pm st/vn$	Bi	$x \pm st/vn$	Cd	$x \pm st/vn$	Cr	$x \pm st/vn$	Co	$x \pm st/vn$	Pb	$x \pm st/vn$	Li	$x \pm st/vn$	Mo	$x \pm st/vn$	Ni	$x \pm st/vn$	Tl	$x \pm st/vn$	V	$x \pm st/vn$
283	330	20	1170	40	1460	130	629	22	32.3	0.9	330	20	203	6	0.0071	0.0008	3.93	0.08	17.03	1.4	2.39	0.06	28.4	0.2	7.07	0.2	2.28	0.09	21.6	0.7	0.029	0.002	29.24	1.12
284	260	30	900	30	5110	180	560	24	43.7	1.2	450	20	617	20	0.0914	0.0013	4.74	0.12	21.6	0.8	8.905	0.06	70.4	0.3	27.6	1.2	2.49	0.07	31.9	0.6	0.169	0.006	49.3	0.8
285	134	6	220	20	9110	780	60	2	21.6	1.0	113	5	357	14	0.254	0.015	0.160	0.010	15.7	0.6	12.6	0.5	37	3	37.5	1.3	0.45	0.05	25.69	1.02	0.196	0.02	38.03	0.8
286	340	20	1040	40	1300	40	141	17	10.2	1.2	530	60	23	2	0.0006	0.0005	0.11	0.02	15.5	0.9	1.53	0.05	40.8	0.5	5.4	0.2	1.17	0.05	20.96	0.05	0.00705	0.0011	25.2	0.7
287	350	40	1070	50	1660	130	176	7	15.2	0.4	1220	50	92	3	0.020	0.003	0.17	0.02	12.94	0.98	2.43	0.07	92.8	0.9	7.7	0.2	1.38	0.03	20.7	0.7	0.039	0.002	31.02	1.2
288	340	20	1600	70	1460	30	212	11	26	2	1000	40	388	22	0.0029	0.0002	1.06	0.07	13.6	0.5	2.98	0.05	59.8	0.7	4.16	0.15	2.63	0.03	28.4	0.4	0.0561	0.0010	56.2	1.7
289	310	50	1390	60	1540	90	212	10	27.4	1.4	1390	70	744	34	0.037	0.003	1.13	0.02	13.6	0.7	5.8	0.2	103.6	0.8	11.3	0.7	2.90	0.11	34.3	0.4	0.148	0.008	61.2	1.5
290	340	10	1043	3	1230	1220	108	18	11	2	470	20	6.27	1.06	0.0008	0.0011	0.085	0.006	10.05	0.6	1.146	0.014	33.8	0.6	8.5	0.4	0.621	0.006	19.4	0.6	0.007	0.002	15.3	0.3
291	380	20	960	40	1880	140	750	72	87	7	4010	200	224	12	0.0154	0.0013	0.103	0.02	9.5	0.7	1.84	0.03	47.64	1.07	10.9	0.4	0.69	0.04	18.9	0.3	0.027	0.002	18.99	0.9
292	330	30	1200	30	1170	60	179	27	19.9	0.9	222	9	36.4	1.3	0.006	0.002	0.78	0.06	10.14	0.5	1.42	0.05	56.5	0.3	8.9	0.5	0.673	0.013	20.03	0.3	0.005	0.003	13.2	0.2
293	220	20	700	60	6280	480	128	8	20.1	0.8	630	30	201.8	1.3	0.129	0.004	0.577	0.010	12.8	0.7	6.78	0.05	49.5	0.4	25.37	1.02	0.827	0.010	21.5	0.3	0.146	0.002	31.4	0.5
294	379	9	1770	30	1220	100	314	13	30.20	1.07	420	20	32.39	1.13	0.0105	0.004	0.68	0.13	8.7	0.2	1.18	0.04	167	4	4.4	0.5	1.05	0.02	19.66	1.04	0.06	0.05	22.4	0.2
295	410	20	2040	80	1150	80	147	4	49	2	680	20	59.5	1.4	0.014	0.002	1.22	0.05	15.5	0.3	1.62	0.07	56.928	1.002	3.9	0.03	1.047	0.014	21.38	1.12	0.036	0.010	25.8	0.5
296	320	30	1610	70	4840	200	159.1	0.8	51.5	0.6	970	10	201	2	0.138	0.008	0.29	0.03	15.9	0.4	6.5	0.2	66.4	0.3	23.3	0.9	1.38	0.06	24.6	0.8	0.282	0.014	43.98	0.9
297	430	30	1350	120	1420	50	156	3	16.7	0.4	540	10	22.7	0.5	0.011	0.002	0.38	0.04	4.6	0.2	1.28	0.03	103	2	4.9	0.3	0.40	0.02	18.5	0.5	0.0253	0.0008	10.76	0.02
298	220	20	720	40	6820	350	107.5	1.4	16.2	0.3	354	7	201	4	0.142	0.005	0.30	0.03	10.6	0.2	6.28	0.11	86	2	23.3	1.7	0.63	0.03	19.5	0.2	0.186	0.004	29.3	0.6
299	380	30	1460	50	1430	80	135	3	21.0	0.9	490	8	12.6	0.2	0.0029	0.0005	0.165	0.014	7.3	0.3	1.17	0.08	76.4	1.4	7.1	0.4	0.32	0.02	18.3	0.7	0.010	0.002	11.15	0.15
300	340	20	1200	60	4900	230	129	3	30.7	0.8	660	20	140	4	0.085	0.008	0.209	0.012	9.9	0.6	4.15	0.09	168.4	0.5	14.8	0.7	0.54	0.02	19.74	0.12	0.133	0.008	25.3	0.7
301	136.9	1.3	237	6	8880	230	33.90	1.02	15.1	0.6	67	2	265	15	0.209	0.004	0.12	0.02	9.5	0.5	7.36	0.06	28.95	0.5	20.8	1.6	0.43	0.04	17.8	0.4	0.174	0.011	23.7	0.4
302	390	20	1090	40	1100	20	212	5	22.2	0.4	1600	50	37	2	0.011	0.004	0.64	0.08	7.09	0.4	1.25	0.04	76.4	0.3	6.5	0.4	0.59	0.05	19.6	1.2	0.018	0.004	10.98	0.2
303	280	10	890	30	6890	170	222	14	40	2	820	10	238	9	0.178	0.007	0.59	0.04	15.7	0.7	7.68	0.13	69.4	1.4	30.4	0.9	0.94	0.02	25.4	0.2	0.234	0.007	41.81	1.08
304	400	40	1100	40	1550	80	135	7	11.6	0.7	460	20	19.9	0.5	0.0099	0.002	0.119	0.006	8.6	0.2	1.55	0.04	88.8	0.9	5.9	0.5	0.55	0.02	19.3	0.6	0.025	0.003	16.81	0.12
305	370	10	980	30	2250	110	126	8	15.4	0.3	690	20	65.7	1.4	0.044	0.006	0.18	0.03	8.6	0.4	2.57	0.02	102.5	0.8	9.5	0.2	0.61	0.02	19.1	0.4	0.071	0.005	20.4	0.4
306	360	40	1890	50	1300	120	145	2	25.1	0.9	190	90	137	3	0.0066	0.0006	0.26	0.03	6.72	0.08	2.22	0.04	45.05	0.5	5.9	0.2	0.96	0.05	22.0	0.2	0.028	0.002	23.6	0.3
307	169	7	450	20	6000	270	51	2	14.6	0.8	290	10	194	7	0.155	0.004	0.11	0.02	8.6	0.2	5.26	0.09	40.73	0.95	14.8	0.5	0.57	0.02	16.6	0.7	0.21	0.05	27.4	0.4
308	115	6	179	6	5360	200	41.90	1.08	11.9	0.7	238	2	158	5	0.144	0.007	0.091	0.014	6.34	0.03	4.73	0.12	24.6	0.6	13.4	1.4	0.26	0.03	13.2	0.2	0.126	0.004	18.4	0.2

**B26.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/vn$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de la c/ Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca en  $\text{mg/g}$ .



## [XLIII]

M	La	$x \pm t/\sqrt{n}$	Ce	$x \pm t/\sqrt{n}$	Pr	$x \pm t/\sqrt{n}$	Nd	$x \pm t/\sqrt{n}$	Sm	$x \pm t/\sqrt{n}$	Eu	$x \pm t/\sqrt{n}$	Gd	$x \pm t/\sqrt{n}$	Tb	$x \pm t/\sqrt{n}$	Dy	$x \pm t/\sqrt{n}$	Ho	$x \pm t/\sqrt{n}$	Er	$x \pm t/\sqrt{n}$	Tm	$x \pm t/\sqrt{n}$	Yb	$x \pm t/\sqrt{n}$	Lu	$x \pm t/\sqrt{n}$	Sc	$x \pm t/\sqrt{n}$	Y	$x \pm t/\sqrt{n}$
283	1.02	0.03	0.90	0.02	0.175	0.004	0.78	0.04	0.18	0.02	0.055	0.002	0.137	0.005	0.019	0.002	0.086	0.004	0.0178	0.0003	0.045	0.002	0.0059	0.0013	0.034	0.004	0.0053	0.0010	0.46	0.02	0.85	0.02
284	10.66	0.04	11.38	0.07	2.001	0.011	8.93	0.13	1.55	0.02	0.364	0.008	1.61	0.02	0.220	0.005	0.997	0.009	0.205	0.002	0.51	0.02	0.0660	0.0011	0.376	0.011	0.057	0.002	3.59	0.08	8.402	0.03
285	14.28	0.95	21.0	1.3	3.2	0.2	14.20	0.99	2.53	0.18	0.56	0.02	2.58	0.19	0.35	0.03	1.54	0.14	0.30	0.02	0.74	0.08	0.097	0.007	0.55	0.05	0.082	0.008	4.59	0.08	9.60	0.57
286	0.099	0.004	0.067	0.004	0.0138	0.0005	0.062	0.010	0.0558	0.0010	0.027	0.002	0.012	0.002	0.0019	0.0008	0.007	0.002	0.0012	0.0002	0.0042	0.0008	0.0005	0.0002	0.00297	0.0007	0.00054	0.00003	0.253	0.010	0.092	0.004
287	4.49	0.02	2.99	0.02	0.766	0.009	3.54	0.02	0.64	0.02	0.168	0.006	0.64	0.02	0.093	0.007	0.437	0.007	0.093	0.003	0.233	0.007	0.030	0.002	0.175	0.003	0.027	0.002	0.98	0.03	4.22	0.08
288	0.318	0.008	0.272	0.010	0.049	0.002	0.239	0.007	0.132	0.010	0.058	0.004	0.048	0.006	0.0072	0.0005	0.033	0.002	0.0073	0.0007	0.019	0.003	0.0026	0.0006	0.017	0.003	0.00275	0.00103	0.33	0.02	0.365	0.006
289	5.57	0.10	5.096	0.04	1.022	0.012	4.697	0.04	0.85	0.03	0.213	0.004	0.87	0.02	0.123	0.004	0.5804	0.012	0.1224	0.0014	0.312	0.010	0.041	0.002	0.239	0.012	0.037	0.003	1.74	0.07	5.01	0.03
290	0.085	0.009	0.093	0.004	0.014	0.002	0.062	0.006	0.147	0.004	0.076	0.006	0.0131	0.0015	0.0018	0.0005	0.0076	0.0015	0.0018	0.0005	0.0043	0.0014	0.0006	0.0004	0.0028	0.0010	0.0007	0.0002	0.248	0.009	0.067	0.010
291	2.27	0.02	1.930	0.009	0.416	0.008	1.89	0.06	0.38	0.02	0.102	0.008	0.35	0.02	0.050	0.002	0.237	0.014	0.048	0.004	0.122	0.010	0.0158	0.0009	0.090	0.003	0.014	0.003	0.69	0.03	1.935	0.012
292	2.05	0.05	0.87	0.03	0.271	0.002	1.27	0.06	0.30	0.02	0.101	0.006	0.241	0.011	0.035	0.005	0.1694	0.0015	0.037	0.002	0.093	0.002	0.0123	0.0008	0.071	0.008	0.0108	0.0010	0.360	0.009	1.78	0.04
293	10.75	0.07	12.57	0.11	2.28	0.02	10.3	0.3	1.91	0.05	0.45	0.02	1.99	0.06	0.283	0.002	1.291	0.013	0.2600	0.003	0.646	0.015	0.0848	0.0006	0.482	0.014	0.075	0.007	3.24	0.03	8.56	0.05
294	1.061	0.014	0.44	0.02	0.128	0.002	0.59	0.03	0.35	0.02	0.159	0.006	0.117	0.009	0.017	0.003	0.085	0.010	0.0197	0.0011	0.051	0.009	0.0076	0.0004	0.038	0.005	0.0075	0.0015	0.41	0.04	0.89	0.02
295	1.13	0.04	0.585	0.008	0.130	0.006	0.61	0.05	0.44	0.03	0.216	0.013	0.11	0.02	0.0148	0.0014	0.076	0.010	0.018	0.002	0.045	0.004	0.007	0.002	0.037	0.010	0.007	0.002	0.50	0.02	0.808	0.006
296	11.2	0.3	12.1	0.3	2.18	0.04	9.9	0.3	1.84	0.06	0.462	0.014	1.804	0.03	0.250	0.015	1.15	0.03	0.234	0.009	0.58	0.03	0.076	0.004	0.443	0.015	0.067	0.003	3.29	0.06	7.19	0.09
297	1.39	0.05	0.91	0.03	0.22	0.02	0.99	0.02	0.44	0.03	0.194	0.003	0.186	0.010	0.0273	0.0005	0.126	0.007	0.0275	0.0012	0.069	0.007	0.009	0.002	0.051	0.006	0.009	0.002	0.430	0.014	1.07	0.04
298	10.51	0.06	13.66	0.18	2.24	0.05	10.09	0.10	1.93	0.05	0.48	0.02	1.83	0.08	0.256	0.006	1.16	0.03	0.228	0.006	0.57	0.03	0.075	0.003	0.429	0.012	0.065	0.002	3.03	0.11	6.45	0.02
299	0.244	0.006	0.150	0.012	0.035	0.002	0.17	0.03	0.101	0.012	0.043	0.004	0.0319	0.0009	0.0049	0.0002	0.02	0.004	0.0047	0.0014	0.012	0.002	0.0017	0.0005	0.0100	0.0012	0.0017	0.0009	0.314	0.007	0.196	0.011
300	10.55	0.08	10.76	0.09	2.07	0.04	9.27	0.03	1.73	0.02	0.443	0.008	1.67	0.04	0.233	0.004	1.08	0.03	0.224	0.011	0.564	0.011	0.074	0.005	0.426	0.020	0.067	0.007	2.19	0.05	7.16	0.05
301	13.6	0.4	19.83	0.49	3.07	0.06	13.7	0.5	2.42	0.07	0.519	0.012	2.47	0.07	0.338	0.002	1.52	0.06	0.298	0.007	0.740	0.014	0.097	0.006	0.565	0.015	0.085	0.003	2.90	0.03	7.58	0.28
302	1.064	0.006	0.44	0.03	0.104	0.007	0.47	0.04	0.96	0.04	0.52	0.03	0.0901	0.012	0.0123	0.0003	0.057	0.012	0.013	0.005	0.031	0.012	0.004	0.003	0.026	0.006	0.0051	0.0011	0.41	0.04	0.679	0.010
303	15.360	0.012	17.65	0.13	3.08	0.04	13.65	0.07	2.43	0.07	0.567	0.003	2.48	0.03	0.338	0.007	1.54	0.08	0.315	0.006	0.77	0.03	0.101	0.003	0.583	0.013	0.091	0.006	4.13	0.13	9.45	0.05
304	0.426	0.009	0.61	0.02	0.0901	0.005	0.409	0.014	0.217	0.006	0.072	0.005	0.077	0.007	0.0106	0.0008	0.047	0.007	0.0096	0.0010	0.023	0.003	0.0033	0.0003	0.017	0.004	0.0029	0.0013	0.401	0.006	0.2716	0.0005
305	3.70	0.02	3.405	0.04	0.71	0.02	3.29	0.08	0.72	0.03	0.214	0.007	0.62	0.04	0.089	0.004	0.42	0.02	0.089	0.005	0.224	0.008	0.030	0.002	0.172	0.007	0.0271	0.0006	1.09	0.03	2.855	0.007
306	0.51	0.03	0.603	0.007	0.094	0.002	0.43	0.02	0.274	0.008	0.129	0.009	0.082	0.002	0.0105	0.0014	0.047	0.003	0.0097	0.002	0.024	0.002	0.0034	0.0006	0.02	0.02	0.0026	0.0004	0.35	0.02	0.28	0.004
307	10.36	0.15	14.10	0.26	2.29	0.07	10.2	0.2	1.96	0.08	0.482	0.008	1.88	0.04	0.257	0.009	1.18	0.02	0.233	0.004	0.583	0.002	0.0771	0.0015	0.450	0.011	0.067	0.003	2.33	0.05	5.89	0.12
308	9.27	0.07	13.14	0.26	2.13	0.06	9.7	0.3	1.72	0.05	0.37	0.02	1.74	0.06	0.241	0.007	1.10	0.05	0.215	0.009	0.53	0.02	0.070	0.003	0.41	0.02	0.0609	0.0012	1.99	0.05	5.48	0.06

B27. Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm t/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de la c/Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ .

[XLIV]

M	Ca	x±st/vn	Sr	x±st/vn	Mg	x±st/vn	Zn	x±st/vn	Cu	x±st/vn	Ba	x±st/vn	Mn	x±st/vn	Bi	x±st/vn	Cd	x±st/vn	Cr	x±st/vn	Co	x±st/vn	Pb	x±st/vn	Li	x±st/vn	Mo	x±st/vn	Ni	x±st/vn	Tl	x±st/vn	V	x±st/vn
309	390	70	1520	60	1185	60	402	9	71	2	210	10	26.5	0.6	0.013	0.005	10.50	0.09	11.3	0.2	1.53	0.03	43.6	0.9	4.33	0.11	1.96	0.09	19.7	0.3	0.026	0.005	16.3	0.2
310	220	10	676	8	6790	72	167	2	45	2	900	30	208	6	0.161	0.008	3.55	0.03	11.8	0.3	5.96	0.12	53.73	1.03	17.9	0.3	0.98	0.02	19.2	0.6	0.199	0.012	29.2	0.2
311	380	20	1080	10	1127	47	100	3	29.4	0.6	395	5	22.96	0.3	0.005	0.002	0.27	0.03	5.14	0.12	1.34	0.02	12.95	0.2	4.9	0.2	0.37	0.02	19.2	0.4	0.023	0.003	10.6	0.2
312	300	20	900	40	3604	68	98	5	33.02	0.9	660	10	139	3	0.072	0.007	0.29	0.03	7.4	0.3	3.54	0.05	40.5	0.4	9.8	0.2	0.55	0.05	20.05	0.15	0.166	0.004	20.71	0.04
313	130	4	220	9	9136	347	35	3	18	2	88	3	274	13	0.242	0.017	0.557	0.011	9.3	0.6	7.7	0.3	31.08	0.6	19	2	0.418	0.011	19.6	0.9	0.178	0.002	23.5	0.7
314	390	10	870	30	1316	15	280	20	29	2	110	2	58	4	0.0084	0.0007	0.37	0.02	21	2	1.67	0.07	13.9	0.4	14	2	0.74	0.05	18.7	0.7	0.0214	0.0006	47.5	1.5
315	220	10	490	50	8202	834	151	4	25.7	0.2	640	30	367	15	0.116	0.007	0.250	0.013	27	4	17	2	18.2	0.6	120	20	1.23	0.13	38	4	0.191	0.010	110	10
316	146	2	237	7	9473	369	60	7	19	2	48	5	332	5	0.153	0.034	0.202	0.015	21.99	1.2	20.5	1.3	20	5	150	30	0.40	0.08	40	3	0.12	0.03	80	2
317	340	50	1190	70	1256	85	320	20	23.4	1.4	490	30	32	2	0.0057	0.0007	1.01	0.09	15	3	2.8	0.3	20.8	0.7	25	3	0.82	0.10	28	3	0.014	0.003	29	3
318	250	60	680	40	7105	369	267	8	21.8	0.4	670	10	228	5	0.092	0.002	0.78	0.09	23	3	14.2	0.9	28.3	0.7	137	4	0.98	0.05	36.5	1.2	0.126	0.006	84	5
319	360	50	1380	60	1246	113	111	3	10.2	0.3	329.73	0.08	8.2	0.2	0.0010	0.0010	0.202	0.006	24	2	2.31	0.07	18.8	0.7	31	2	0.39	0.03	29.83	1.03	0.0063	0.0011	28.2	0.9
320	270	10	900	30	6067	192	96	9	14	2	430	20	182	7	0.065	0.004	0.276	0.016	22.6	0.6	11.1	0.2	26	2	114	7	0.65	0.02	34	2	0.102	0.017	76.05	0.3
321	120	20	242	4	9283	140	38	2	10.7	0.6	64.4	1.2	335	6	0.139	0.009	0.163	0.010	20	2	18.8	0.7	10.9	0.8	168.4	1.3	0.308	0.05	38.5	0.4	0.116	0.012	72	3
322	340.3	0.2	1470	1470	1423	30	190	9	34	2	380	30	14.3	0.6	0.003	0.001	10.79	0.98	22.94	1.00	2.82	0.14	51	7	35	3	0.908	0.08	35	3	0.0059	0.0012	42.99	0.3
323	310	30	1460	70	3932	560	214	3	38.9	0.4	450	10	129	2	0.043	0.002	11.8	0.2	26.6	0.7	9.03	0.3	47.98	1.05	104	2	1.11	0.04	37	3	0.070	0.003	81	3
324	370	80	1440	10	1554	77	104	5	11.3	0.8	360	10	5.1	0.3	0.0006	0.0007	0.149	0.014	14.9	1.2	2.26	0.06	31.12	0.7	38	2	0.59	0.05	30	2	0.003	0.002	32.65	1.12
325	350	70	1560	100	1989	89	126	5	16.8	0.6	440	20	30.05	1.2	0.00815	0.00014	0.228	0.009	15.6	0.3	3.51	0.04	43	3	47	4	0.713	0.013	32	2	0.0135	0.003	43.07	1.02
326	350	20	1010	50	1623	73	139	5	9.4	0.7	260	7	5.35	0.13	0.0009	0.0002	0.56	0.05	15.5	0.5	2.42	0.02	1.75	0.04	41	2	0.37	0.02	31	2	0.0104	0.002	19.4	0.3
327	347	8	920	20	2904	196	137	8	10.0	0.6	360	20	40	3	0.0180	0.0013	0.61	0.03	13.7	0.6	4.55	0.09	4.5	0.2	61	3	0.46	0.03	34.96	1.09	0.0397	0.004	29.8	0.7
328	350	40	1270	80	1303	84	177	5	17.3	0.6	380	10	24.4	0.9	0.0039	0.0005	0.83	0.05	18.8	1.6	2.38	0.03	14.9	0.8	37	5	1.06	0.09	32	2	0.0070	0.002	21.7	0.4
329	250	20	810	30	6442	242	169	5	19.1	0.2	545	4	209	2	0.125	0.009	0.78	0.02	30	2	15.5	0.6	23.5	0.8	205	6	1.21	0.06	43	2	0.184	0.011	99	2
330	320	20	1090	80	3371	128	186	4	76	2	750	20	526	9	0.0432	0.0015	0.81	0.05	30	2	11.09	0.4	65	6	75	4	2.6	0.2	41	3	0.071	0.014	101	3
331	200	30	500	30	7112	428	120	120	50	50	390	20	507	7	0.137	0.007	0.49	0.03	27.7	0.8	17.8	0.3	82	3	134	3	1.64	0.03	39.6	0.9	0.157	0.007	104	2
332	126	8	200	10	9107	448	35	4	17	2	70	2	395	9	0.18	0.02	0.13	0.02	21	2	21.04	1.14	17.5	1.3	146	3	0.49	0.02	40	3	0.162	0.013	77	3
333	400	50	1740	120	1257	38	480	20	55	2	180	10	267	9	0.007	0.002	6.2	0.4	12.7	0.2	4.103	0.07	30	2	17.4	1.3	1.75	0.14	31	2	0.04	0.03	56.03	0.5
334	230	20	880	30	7444	240	360	20	44	3	930	50	490	20	0.1846	0.0013	5.07	0.08	27.16	1.15	16.7	0.5	56	2	131	3	1.89	0.02	43.1	1.4	0.221	0.010	107	2
335	390	30	1120	70	1289	76	130.3	0.6	8.69	0.07	365	9	7.08	0.4	0.003	0.002	0.087	0.010	9.07	0.2	1.91	0.08	30	3	16.99	0.9	0.57	0.06	29	3	0.0141	0.0006	32.4	0.5
336	350	30	1050	80	3266	224	159	2	22.1	0.4	950	40	132.1	1.4	0.088	0.002	0.168	0.006	14.7	0.4	7	0.11	43	3	52	4	0.790	0.003	31.5	1.4	0.080	0.010	59.00	0.99
337	136	3	210	20	7418	574	31.5	1.2	16.9	0.7	63	2	274	11	0.15	0.02	0.105	0.005	12.6	0.5	13	0.12	22	3	66	10	0.29	0.05	28.3	0.5	0.109	0.015	49.21	1.02
22	365	52	1664	122	1968	90	168	3	15	0.7	517	5	17	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
23	373	30	1512	106	2127	104	179	3	36	0.2	120	2	32	0.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**B28.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de elementos mayoritarios y traza en las muestras de la c/ Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ . Ca en  $\text{mg/g}$ . No determinado (ND).

[XLV]

M	La	x±st/√n	Ce	x±st/√n	Pr	x±st/√n	Nd	x±st/√n	Sm	x±st/√n	Eu	x±st/√n	Gd	x±st/√n	Tb	x±st/√n	Dy	x±st/√n	Ho	x±st/√n	Er	x±st/√n	Tm	x±st/√n	Yb	x±st/√n	Lu	x±st/√n	Sc	x±st/√n	Y	x±st/√n
309	2.14	0.03	1.50	0.02	0.332	0.003	1.56	0.10	0.47	0.03	0.183	0.004	0.300	0.012	0.044	0.004	0.207	0.010	0.045	0.002	0.117	0.009	0.0151	0.0015	0.091	0.005	0.014	0.004	0.43	0.04	1.60	0.02
310	11.49	0.08	15.09	0.3	2.47	0.04	11.2	0.2	2.53	0.04	0.737	0.007	2.06	0.06	0.287	0.008	1.31	0.03	0.265	0.014	0.652	0.044	0.089	0.005	0.50	0.02	0.076	0.002	2.867	0.010	6.90	0.11
311	0.209	0.009	0.237	0.007	0.038	0.004	0.17	0.02	0.10	0.02	0.045	0.003	0.033	0.005	0.0050	0.0004	0.0199	0.002	0.0042	0.0006	0.010	0.002	0.0015	0.0009	0.008	0.003	0.0013	0.0004	0.26	0.02	0.1258	0.0006
312	6.69	0.02	8.42	0.09	1.39	0.04	6.18	0.14	1.23	0.04	0.344	0.012	1.087	0.013	0.145	0.007	0.65	0.02	0.129	0.003	0.322	0.005	0.04303	0.00008	0.2542	0.0099	0.039	0.002	1.55	0.03	3.55	0.03
313	15.0	0.4	21.6	0.3	3.40	0.06	15.38	0.06	2.70	0.09	0.58	0.02	2.81	0.06	0.3776	0.0015	1.71	0.04	0.336	0.013	0.84	0.05	0.1102	0.006	0.639	0.010	0.096	0.002	2.96	0.09	8.29	0.13
314	3.22	0.19	1.67	0.11	0.45	0.02	2.03	0.09	0.41	0.04	0.1200	0.005	0.35	0.04	0.051	0.002	0.231	0.015	0.051	0.004	0.125	0.012	0.0164	0.0004	0.090	0.002	0.0142	0.0009	0.94	0.11	3.85	0.08
315	14.30	1.08	17.7	1.4	2.7	0.2	11.7	0.9	1.97	0.16	0.46	0.05	1.90	0.14	0.24	0.02	1.03	0.08	0.20	0.02	0.48	0.04	0.063	0.003	0.34	0.02	0.051	0.003	9.7	1.2	11.902	1.08
316	13	2	19	4	2.8	0.6	12	2	2.0	0.4	0.427	0.104	2.02	0.4	0.26	0.06	1.1	0.3	0.21	0.05	0.50	0.13	0.065	0.016	0.36	0.09	0.053	0.014	11.3	0.4	11.6	1.8
317	1.44	0.10	0.83	0.05	0.190	0.006	0.85	0.08	0.17	0.02	0.047	0.002	0.142	0.008	0.019	0.003	0.078	0.003	0.0163	0.0011	0.039	0.003	0.0049	0.0005	0.027	0.002	0.0042	0.0004	1.6	0.2	1.40	0.10
318	12.6	0.7	13.8	0.7	2.31	0.13	9.9	0.5	1.91	0.06	0.51	0.02	1.67	0.03	0.219	0.007	0.92	0.03	0.185	0.006	0.44	0.03	0.058	0.002	0.316	0.014	0.0472	0.0012	9.9	0.5	11.52	0.98
319	0.204	0.009	0.119	0.003	0.0224	0.0004	0.094	0.015	0.051	0.008	0.022	0.001	0.016	0.004	0.0026	0.0002	0.008	0.002	0.0018	0.0002	0.005	0.001	0.00059	0.00013	0.0032	0.0009	0.0007	0.0004	1.47	0.10	0.166	0.007
320	10.7	0.5	12.2	0.8	1.99	0.12	8.4	0.6	1.53	0.10	0.397	0.015	1.38	0.10	0.173	0.014	0.73	0.07	0.144	0.006	0.342	0.014	0.045	0.004	0.248	0.015	0.037	0.003	8.7	0.2	8.7	0.2
321	13.1	0.8	18.6	1.2	2.72	0.19	11.6	0.7	1.93	0.16	0.42	0.02	2.01	0.11	0.26	0.02	1.07	0.06	0.21	0.02	0.490	0.030	0.066	0.004	0.36	0.03	0.053	0.002	11.03	0.3	10.3	0.9
322	0.75	0.07	0.32	0.02	0.072	0.007	0.32	0.04	0.25	0.04	0.11	0.02	0.0580	0.0007	0.0075	0.0009	0.033	0.002	0.0073	0.0009	0.019	0.005	0.0027	0.0010	0.014	0.008	0.0027	0.0013	1.90	0.10	0.77	0.04
323	7.4	0.2	8.19	0.13	1.35	0.04	5.8	0.2	1.05	0.03	0.269	0.011	0.98	0.05	0.124	0.006	0.53	0.02	0.1058	0.0014	0.258	0.010	0.0328	0.0012	0.187	0.006	0.028	0.002	7.24	0.3	6.61	0.04
324	0.0400	0.0005	0.0584	0.0014	0.0074	0.0006	0.034	0.009	0.061	0.006	0.031	0.003	0.006	0.002	0.0011	0.0003	0.0036	0.0015	0.00062	0.00012	0.0020	0.0010	0.0002	0.0002	0.0017	0.0008	0.0004	0.0004	1.19	0.12	0.0567	0.0014
325	1.86	0.05	1.42	0.04	0.298	0.008	1.32	0.06	0.25	0.02	0.068	0.007	0.23	0.02	0.032	0.003	0.141	0.011	0.031	0.003	0.075	0.006	0.0100	0.0012	0.054	0.009	0.009	0.002	2.00	0.2	2.07	0.05
326	0.122	0.003	0.148	0.011	0.0206	0.0013	0.086	0.005	0.0499	0.0008	0.022	0.004	0.015	0.003	0.0027	0.0002	0.0082	0.0005	0.0014	0.0010	0.0043	0.0009	0.0005	0.0004	0.0027	0.0005	0.0005	0.0003	1.23	0.04	0.103	0.006
327	2.57	0.08	2.51	0.06	0.436	0.009	1.93	0.04	0.35	0.02	0.090	0.007	0.347	0.010	0.045	0.004	0.200	0.013	0.041	0.002	0.0984	0.0008	0.0135	0.0012	0.073	0.015	0.0113	0.0009	2.97	0.10	2.57	0.07
328	1.27	0.04	0.617	0.014	0.172	0.006	0.77	0.04	0.17	0.02	0.057	0.004	0.133	0.008	0.019	0.003	0.082	0.008	0.0177	0.0003	0.044	0.003	0.0057	0.0005	0.032	0.005	0.0052	0.0012	1.44	0.07	1.390	0.014
329	14.8	0.5	18.4	0.6	2.82	0.09	11.8	0.4	2.14	0.12	0.54	0.02	1.93	0.12	0.244	0.010	1.02	0.06	0.201	0.005	0.484	0.009	0.062	0.005	0.35	0.04	0.053	0.002	12.2	0.3	10.6	0.2
330	7.4	0.5	7.8	0.5	1.441	0.109	6.3	0.5	1.11	0.09	0.27	0.03	1.12	0.11	0.155	0.013	0.69	0.07	0.139	0.013	0.34	0.05	0.044	0.005	0.24	0.03	0.037	0.004	6.10	0.12	7.90	0.3
331	15.3	0.4	18.5	0.5	3.15	0.10	13.9	0.6	2.57	0.12	0.64	0.02	2.48	0.10	0.344	0.014	1.52	0.06	0.31	0.02	0.739	0.015	0.099	0.004	0.540	0.014	0.0814	0.0014	11.03	0.2	15.07	0.5
332	17.8	1.3	26.05	2	3.8	0.3	15.96	1.4	2.6	0.3	0.55	0.07	2.63	0.25	0.33	0.02	1.38	0.17	0.27	0.02	0.645	0.070	0.085	0.006	0.47	0.04	0.071	0.007	11.2	0.5	11.98	0.9
333	1.03	0.06	0.61	0.06	0.15	0.02	0.65	0.04	0.27	0.04	0.12	0.02	0.117	0.007	0.017	0.002	0.08	0.02	0.017	0.002	0.041	0.006	0.0058	0.0012	0.032	0.003	0.006	0.003	1.21	0.07	0.99	0.05
334	14.5	0.4	17.8	0.6	2.95	0.09	13.0	0.3	2.64	0.07	0.73	0.04	2.28	0.11	0.315	0.009	1.37	0.07	0.272	0.014	0.66	0.04	0.087	0.005	0.49	0.03	0.076	0.008	10.8	0.3	12.3	0.3
335	0.116	0.004	0.154	0.006	0.021	0.003	0.092	0.006	0.14	0.02	0.073	0.009	0.016	0.002	0.0027	0.0008	0.0087	0.0006	0.0017	0.0003	0.0040	0.0010	0.00055	0.00010	0.003	0.002	0.00086	0.00007	0.97	0.02	0.094	0.006
336	5.9	0.3	5.92	0.30	1.12	0.05	4.9	0.4	1.05	0.10	0.32	0.02	0.86	0.06	0.119	0.002	0.54	0.06	0.110	0.010	0.27	0.02	0.0359	0.0014	0.20	0.02	0.032	0.003	4.54	0.09	5.5	0.2
337	11.73	0.99	17.3	1.5	2.67	0.26	11.70	1.10	2.0	0.2	0.43	0.05	2.0	0.2	0.28	0.03	1.21	0.11	0.241	0.030	0.58	0.06	0.079	0.007	0.44	0.04	0.065	0.008	6.8	0.3	9.9	0.8

**B29.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de las tierras raras (REEs) en las muestras de la c/Virgen de la Misericordia. Numero de muestras (M). Valores en  $\mu\text{g/g}$ .

[XLVI]

M	Ca	x±st/Vn	Sr	x±st/Vn	Mg	x±st/Vn	Zn	x±st/Vn	Cu	x±st/Vn	Ba	x±st/Vn	V	x±st/Vn	Mn	x±st/Vn	Cd	x±st/Vn	Pb	x±st/Vn	Cr	x±st/Vn	Co	x±st/Vn	Ni	x±st/Vn
2	383	8	1150	40	1010	40	241	2	21.3	0.3	162	3	5.5	0.3	622	9	0.6	0.3	194	7	19.01	0.5	LOQ	-	8.8	0.6
3	122	2	117.3	1.4	6020	70	54.9	1.5	19.7	0.7	70.6	0.9	31.1	0.9	231	3	LOQ	-	22	2	21.8	0.3	LOQ	-	17.6	0.5
4	112	2	204	4	1700	40	57.6	1.2	7.77	0.10	120	2	9.2	0.2	221	4	LOQ	-	45	2	7.89	0.04	LOQ	-	5.8	0.2
5	360	20	1150	40	1120	20	366.8	1.2	33.1	0.5	237	9	4.7	0.2	159	2	2.48	0.11	167	5	19.7	0.2	LOQ	-	2.6	0.9
6	132	5	116.2	1.4	5980	80	67.8	0.9	21.1	0.4	94.4	0.3	29.9	0.5	391	4	LOQ	-	13.37	1.06	19.8	0.4	LOQ	-	18.87	1.07
7	219.0	1.2	378	9	5630	90	213	4	34.7	0.9	723	3	36.8	0.5	698	4	LOQ	-	116	3	29.02	0.6	LOQ	-	23.5	1.3
8	360	7	1232	5	1430	20	193.7	0.3	21.5	0.7	806	6	11.5	0.3	1334	5	0.01	0.5	16	6	24.5	0.5	LOQ	-	10.5	0.2
9	350	10	1410	2	1560	40	197	3	29.5	0.7	620	14	12.8	0.3	1050	20	0.529	0.099	23.1	1.2	21.07	0.08	LOQ	-	9.1	0.7
10	340	30	760	20	3270	80	202.9	0.4	35.65	1.10	850	18	26.91	0.02	1100	20	LOQ	-	80	6	30.3	0.3	LOQ	-	15.7	0.4
11	123	4	121.6	1.5	6580	90	56	2	24.1	0.9	100.6	1.2	35.4	0.5	401	5	LOQ	-	22	5	26.6	0.3	LOQ	-	23.7	0.7
12	98	4	94	2	5470	100	52.9	0.5	20.3	0.2	68.94	1.14	29.7	0.6	309	4	LOQ	-	13	3	20.4	0.6	LOQ	-	19.26	0.14
13	107	2	105.2	1.5	5860	80	57.4	0.5	24.7	0.8	122.9	0.8	32.4	0.8	420	2	LOQ	-	15	2	23.6	0.3	LOQ	-	21.82	1.10
14	164	3	284	2	4800	30	78.93	1.03	25.2	0.2	402	4	27.70	0.09	732	7	LOQ	-	23	2	71.6	1.3	LOQ	-	42.05	0.3
15	421	8	1349	20	1640	30	188	2	35.1	0.9	619	6	18.8	0.6	824	6	0.7	0.2	16	9	24.7	0.5	LOQ	-	11.4	0.9
17	119	2	130	2	6190	120	49.3	0.7	27.48	0.13	130.65	0.14	37.6	0.2	451.23	0.02	LOQ	-	20	4	25.53	0.09	LOQ	-	24.2	0.5
18	272	8	709	8	4310	40	171.2	0.4	49.2	0.9	1004	4	34.98	0.4	721	4	LOQ	-	57	5	28.8	0.4	LOQ	-	18.42	1.06
19	116	4	125.8	0.9	5280	50	49.56	1.05	22.4	0.7	104	2	28.8	0.6	420	4	0.02	0.12	29	2	21.1	0.5	LOQ	-	16.3	0.5
20	172	9	263	6	5270	110	97	2	40.1	0.5	375	3	34.7	0.7	839	6	0.2	0.2	63	2	27.1	0.2	LOQ	-	21.2	0.6
25	333	7	1140	30	2300	30	148.7	1.3	37.6	1.4	700	20	16.6	1.2	570	10	0.8	0.2	76	4	23.1	0.3	LOQ	-	13.48	1.07
26	352	3	1100	20	1920	20	206	7	85	3	500	10	24.1	0.6	110	3	0.66	0.05	32	2	31.1	1.4	LOQ	-	5.18	0.07
27	347	7	1090	40	2070	90	143.7	1.5	45.97	0.4	737	5	21.4	0.5	1440	30	0.6	0.2	47	4	21.36	0.11	LOQ	-	9.1	0.2
29	385	9	1200	40	1240	40	134	2	43.08	1.04	229	4	10.2	0.3	397	5	0.3	0.2	60.2	0.5	20.6	0.4	LOQ	-	6.9	0.2
30	130	2	102.3	0.6	5690	50	1.52	0.02	0.60	0.02	1.99	0.05	0.79	0.02	8.1	0.2	LOQ	-	0.596	0.06	0.605	0.010	LOQ	-	0.459	0.003
32	135.4	0.4	100	4	5510	170	40	40	20	20	50	50	20	20	260	260	LOQ	-	16	15	15	15	LOQ	-	12	12
33	112.0	1.3	350	10	5620	130	69.7	0.6	22.3	0.6	520	6	26.6	0.4	317	5	0.08	0.2	36.8	0.8	21.5	0.3	LOQ	-	14.5	0.3
34	130	7	121	4	5620	160	41.1	0.7	18.8	0.9	105.8	1.3	22.5	0.7	257.5	1.5	LOQ	-	15	2	15.5	0.6	LOQ	-	13.1	0.4
35	120	7	360	20	5300	280	97.27	0.10	40.173	0.005	691.3	0.2	31.73	0.04	236.09	0.05	0.168	0.009	26.16	0.02	23.70	0.02	LOQ	-	13.328	0.009
36	119	2	121	2	5400	80	39	2	18.9	0.8	88.63	1.11	20.7	0.7	235	3	LOQ	-	14.1	1.2	14.8	0.6	LOQ	-	12.07	0.3
28	374	6	730	40	1070	20	127.6	0.9	32.8	0.6	510	10	11.77	0.12	720	20	0.22	0.02	41.2	1.3	17.8	0.3	LOQ	-	7.7	0.2
31	330	20	668	5	4160	20	80.2	1.2	33.2	0.7	465	5	19.96	0.2	287	3	0.11	0.11	64	2	18.9	0.3	LOQ	-	9.3	0.5
37	220	3	320	10	5570	180	53.3	0.4	20.1	0.4	242.323	0.996	21.5	0.3	870	20	0.18	0.09	26	2	16.74	0.11	LOQ	-	12.7	0.4
38	470	10	157	3	5950	100	34.0	0.5	17.1	0.3	72.8	0.4	19.11	0.10	206.519	1.004	LOQ	-	28	2	14.9	0.2	LOQ	-	10.4	0.4
39	365	5	700	20	3100	70	110	2	33.8	0.5	784	8	19.8	0.4	698	5	0.3	0.2	68	2	18.2	0.4	LOQ	-	11.7	0.2
40	150	6	130.0	0.9	6140	20	30.6	0.5	14.2	0.3	53.073	1.006	18.2	0.2	306.9	0.8	0.05	0.03	15.05	0.7	14.35	0.14	LOQ	-	11.55	0.09

**B30.** Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de elementos mayoritarios y traça en las muestras de la c/ en Gil. Numero de muestras (M). Valores en µg/g. Ca en mg/g.

[XLVII]

M	La	x±st/√n	Ce	x±st/√n	Pr	x±st/√n	Nd	x±st/√n	Sm	x±st/√n	Eu	x±st/√n	Gd	x±st/√n	Tb	x±st/√n	Dy	x±st/√n	Ho	x±st/√n	Er	x±st/√n	Tm	x±st/√n	Yb	x±st/√n	Lu	x±st/√n	Sc	x±st/√n	Y	x±st/√n
2	0.70	0.09	LOQ	-	LOQ	-	3.8	0.3	LOQ	-	LOQ	-	0.34	0.12	0.7	0.3	2.88	0.21	0.53	0.13	1.44	0.06	LOQ	-	0.23	0.02	LOQ	-	0.05	0.05	0.07	0.03
3	13.0	0.3	5	0.7	3.9	0.4	14.05	0.50	2.78	0.14	LOQ	-	4.36	0.12	0.4	0.2	2.02	0.05	LOQ	-	109	3	LOQ	-	0.70	0.02	0.42	0.14	3.36	0.09	7.4	0.2
4	2.63	0.04	LOQ	-	0.4	0.3	3.73	0.03	0.2	0.3	LOQ	-	0.95	0.06	0.07	0.12	1.15	0.05	LOQ	-	55.4	0.9	LOQ	-	0.230	0.010	0.088	0.009	0.82	0.03	1.89	0.02
5	3.04	0.08	LOQ	-	LOQ	-	4.7	1.2	LOQ	-	0.02	0.06	0.46	0.03	0.50	0.05	0.785	0.014	0.51	0.04	4.24	0.10	LOQ	-	0.293	0.008	0.05	0.03	0.152	0.013	2.69	0.08
6	13.1	0.2	5.3	0.3	3.8	0.2	14.1	0.6	2.85	0.03	LOQ	-	4.30	0.11	0.6	0.2	2.87	0.02	LOQ	-	83.9	0.7	LOQ	-	0.74	0.03	0.5	0.2	3.26	0.04	8.07	0.08
7	13.06	0.11	1.6	0.7	2.68	0.10	13.29	0.95	2.13	0.12	LOQ	-	4.41	0.07	0.77	0.08	4.36	0.11	LOQ	-	204	2	LOQ	-	0.79	0.03	0.40	0.09	3.66	0.03	9.48	0.08
8	1.4	0.2	LOQ	-	LOQ	-	3.97	0.28	LOQ	-	LOQ	-	1.42	0.02	0.55	0.09	6.55	0.11	0.47	0.05	15.7	0.5	LOQ	-	0.27	0.03	0.05	0.09	0.21	0.02	0.56	0.03
9	3.5	0.2	LOQ	-	LOQ	-	5.04	0.33	LOQ	-	LOQ	-	1.18	0.05	0.57	0.05	5.28	0.11	0.41	0.09	20.2	0.5	LOQ	-	0.34	0.02	0.06	0.02	0.43	0.02	2.70	0.04
10	15.1	0.4	2.4	0.7	2.7	0.8	14.3	0.6	1.2	0.5	LOQ	-	3.20	0.03	1.03	0.15	6.9	0.3	LOQ	-	144.5	3.3	LOQ	-	0.92	0.02	0.33	0.04	2.48	0.07	14.5	0.3
11	14.3	0.2	5.6	0.6	3.9	0.3	14.8	0.8	3.4	0.4	LOQ	-	5.34	0.06	0.56	0.08	2.9	0.2	0.01	0.11	71.09	1.5	LOQ	-	0.80	0.02	0.42	0.08	4.04	0.06	8.6	0.2
12	12.04	0.05	5.6	0.4	3.8	0.5	13.3	0.3	3.03	0.2	LOQ	-	4.30	0.05	0.41	0.10	2.40	0.07	LOQ	-	78.09	0.7	LOQ	-	0.727	0.010	0.4	0.2	3.21	0.03	7.91	0.08
13	13.3	0.3	5.9	0.6	4.0	0.4	14.6	0.6	3.41	0.09	LOQ	-	4.99	0.10	0.4	0.2	3.01	0.12	LOQ	-	78.4	0.9	LOQ	-	0.784	0.013	0.4	0.3	3.61	0.04	8.60	0.09
14	11.1	0.2	3.0	0.4	1.6	0.4	9.9	0.4	2.45	0.15	LOQ	-	4.95	0.14	0.53	0.03	4.54	0.08	LOQ	-	150.09	1.74	LOQ	-	0.600	0.006	0.37	0.03	2.92	0.05	7.53	0.09
15	1.5	0.2	LOQ	-	LOQ	-	3.3	0.9	LOQ	-	LOQ	-	0.7	0.2	0.5	0.3	4.03	0.2	0.45	0.13	17.5	0.4	LOQ	-	0.28	0.02	LOQ	-	0.265	0.013	0.37	0.02
17	16.01	0.03	7.8	0.7	4.5	0.3	16.2	0.5	3.4	0.3	LOQ	-	5.37	0.02	0.47	0.14	3.31	0.06	LOQ	-	95.43	0.08	LOQ	-	0.840	0.006	0.53	0.02	4.047	0.007	9.30	0.04
18	10.7	0.3	1.0	1.3	1.43	1.10	10.2	0.4	0.7	0.8	LOQ	-	3.01	0.09	0.87	0.10	4.41	0.07	LOQ	-	180.9	1.7	LOQ	-	0.63	0.02	0.2	0.2	2.707	0.012	7.44	0.12
19	14.60	0.14	13.91	0.11	LOQ	-	11.1	0.3	2.8	0.3	LOQ	-	8.3	0.2	LOQ	-	2.97	0.03	LOQ	-	121.63	1.12	LOQ	-	0.607	0.007	0.31	0.09	3.42	0.08	7.90	0.02
20	13.99	0.12	11.4	0.3	LOQ	-	9.58	0.08	2.32	0.06	LOQ	-	9.21	0.11	LOQ	-	5.27	0.10	LOQ	-	233	2	LOQ	-	0.686	0.011	0.331	0.014	3.84	0.08	9.45	0.08
25	4.797	0.015	5.5	0.3	LOQ	-	1.4	0.3	LOQ	-	LOQ	-	2.34	0.02	LOQ	-	3.11	0.12	LOQ	-	78.8	1.9	LOQ	-	0.24	0.02	0.06	0.05	1.03	0.02	3.73	0.05
26	4.45	0.11	5.0	0.3	LOQ	-	1.2	0.4	LOQ	-	LOQ	-	1.51	0.05	LOQ	-	0.76	0.07	0.15	0.04	46.2	0.8	LOQ	-	0.239	0.005	0.03	0.04	0.67	0.02	3.57	0.04
27	4.44	0.13	3.5	0.2	LOQ	-	1.3	0.2	LOQ	-	LOQ	-	2.98	0.17	LOQ	-	8.16	0.05	LOQ	-	58.3	0.4	LOQ	-	0.251	0.012	0.088	0.002	0.776	0.010	3.79	0.05
29	1.44	0.11	2.8	0.4	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	1.08	0.09	LOQ	-	2.03	0.04	0.32	0.02	12.9	0.2	LOQ	-	0.054	0.009	0.002	0.009	0.09	0.02	0.52	0.02
30	0.406	0.008	0.354	0.008	LOQ	-	0.329	0.003	0.112	0.005	LOQ	-	0.266	0.006	0.0003	0.0015	0.073	0.002	LOQ	-	3.04	0.06	LOQ	-	0.0197	0.0003	0.010	0.003	0.100	0.002	0.269	0.005
32	10	10	9	10	LOQ	-	8	8	2.7	1.3	LOQ	-	7	7	LOQ	-	2	2	LOQ	-	94	94	LOQ	-	0.5	0.5	0.2	0.2	2	2	6	6
33	10.9	0.2	8.0	0.4	LOQ	-	7.2	0.2	2.36	0.08	LOQ	-	6.8	0.2	0.02	0.04	2.41	0.08	LOQ	-	183.8	3.2	LOQ	-	0.542	0.012	0.27	0.05	3.03	0.05	8.02	0.11
34	9.91	0.05	8.9	0.3	LOQ	-	7.75	0.11	2.51	0.13	LOQ	-	6.5	0.4	LOQ	-	1.99	0.10	LOQ	-	72.7	1.4	LOQ	-	0.48	0.02	0.24	0.08	2.51	0.06	6.14	0.06
35	10.426	0.002	8	0.01	LOQ	-	6.859	0.003	2.137	0.002	LOQ	-	6.779	0.009	LOQ	-	1.985	0.002	LOQ	-	199.16	0.02	LOQ	-	0.5268	0.0006	0.2657	0.0008	2.974	0.002	7.392	0.001
36	9.36	0.07	8	0.1	LOQ	-	7.21	0.12	2.48	0.06	LOQ	-	6.1	0.2	LOQ	-	1.86	0.08	LOQ	-	63.7	3.5	LOQ	-	0.45	0.02	0.231	0.012	2.39	0.08	5.76	0.06
28	1.24	0.10	3	0.2	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	LOQ	-	0.70	0.06	LOQ	-	3.69	0.14	0.397	0.008	8.6	1.2	LOQ	-	0.06	0.02	0.00	0.05	0.027	0.010	0.358	0.007
31	10.63	0.12	10	0.3	LOQ	-	5.5	0.2	1.34	0.06	LOQ	-	5.31	0.04	0.07	0.11	2.468	0.011	LOQ	-	164.3	2.3	LOQ	-	0.559	0.010	0.20	0.02	2.20	0.03	9.5	0.2
37	8.77	0.09	8	0.2	LOQ	-	5.02	0.05	2.16	0.03	LOQ	-	6.11	0.06	LOQ	-	5.45	0.07	LOQ	-	136.2	0.8	LOQ	-	0.414	0.003	0.17	0.06	2.35	0.03	5.43	0.03
38	8.88	0.09	8.70	0.05	LOQ	-	6.08	0.23	2.32	0.04	LOQ	-	5.71	0.06	LOQ	-	1.78	0.05	LOQ	-	91.3	0.4	LOQ	-	0.424	0.007	0.24	0.06	2.282	0.012	5.47	0.07
39	8.27	0.11	9	0.4	LOQ	-	2.2	0.3	LOQ	-	LOQ	-	3.49	0.10	LOQ	-	4.44	0.11	LOQ	-	110.260	1.006	LOQ	-	0.382	0.003	0.10	0.02	1.45	0.02	6.20	0.04
40	10.32	0.10	10.53	0.14	LOQ	-	7.9	0.2	2.7	0.2	LOQ	-	6.28	0.09	LOQ	-	2.35	0.08	LOQ	-	79.9	2.9	LOQ	-	0.456	0.013	0.24	0.04	2.34	0.03	5.93	0.04

**B31.** Concentraciones y desviaciones estándares (x±st/√n) de las tierras raras (REEs) en las muestras de la c/en Gil. Numero de muestras (M). Valores en µg/g.

## **ANEXO C**

El anexo C comprende los datos del capítulo V, que se presentan en la tabla C1 y hacen referencia a los análisis de los elementos de las muestras de Montelupo Fiorentino. En este capítulo se muestran los ensayos metodológicos en restos humanos correspondientes a casos de arqueología forense.

## [XLIX]

EL.	25	$x \pm st/\sqrt{n}$	26	$x \pm st/\sqrt{n}$	27	$x \pm st/\sqrt{n}$	28	$x \pm st/\sqrt{n}$	29	$x \pm st/\sqrt{n}$	30	$x \pm st/\sqrt{n}$	31	$x \pm st/\sqrt{n}$
La	0.073	0.005	6.2	1.3	25.81	1.09	0.896	0.013	0.86	0.03	0.103	0.005	29.45	1.12
Ce	0.101	0.013	3.5	0.8	42.5	0.9	0.564	0.014	1.07	0.03	0.155	0.004	44.10	0.13
Pr	0.019	0.002	1.2	0.3	5.8	0.3	0.154	0.009	0.179	0.006	0.025	0.002	6.8	0.2
Nd	0.071	0.010	5.6	1.2	26.1	2.2	0.73	0.05	0.83	0.04	0.10	0.04	33.15	0.99
Sm	0.13	0.03	1.6	0.5	6.69	0.07	0.209	0.012	0.22	0.04	0.120	0.009	5.6	0.2
Eu	0.020	0.003	0.31	0.07	0.91	0.02	0.055	0.004	0.056	0.005	0.039	0.003	1.14	0.02
Gd	0.011	0.004	1.2	0.3	4.3	0.2	0.132	0.008	0.159	0.008	0.020	0.003	5.25	0.15
Tb	0.0023	0.0004	0.19	0.05	0.66	0.05	0.020	0.003	0.026	0.003	0.0033	0.0006	0.81	0.02
Dy	0.007	0.003	0.9	0.2	3.0	0.2	0.099	0.005	0.119	0.014	0.014	0.002	3.78	0.15
Ho	0.0019	0.0003	0.21	0.06	0.61	0.04	0.0215	0.0014	0.0238	0.0011	0.0043	0.0011	0.76	0.03
Er	0.0033	0.0002	0.53	0.14	1.48	0.09	0.050	0.003	0.059	0.007	0.009	0.002	1.89	0.04
Tm	0.00081	0.00006	0.08	0.02	0.21	0.02	0.0070	0.0012	0.008	0.002	0.002	0.002	0.260	0.008
Yb	0.0027	0.0012	0.43	0.09	1.14	0.12	0.039	0.003	0.047	0.006	0.007	0.002	1.49	0.05
Lu	0.0007	0.0003	0.071	0.014	0.172	0.008	0.007	0.002	0.0075	0.0012	0.0012	0.0007	0.22	0.02
Sc	0.21	0.03	1.056	0.014	4.4	0.2	0.72	0.05	0.84	0.03	0.67	0.06	4.3	0.3
Y	0.04	0.03	4.8	0.3	10.7	0.2	0.70	0.03	0.626	0.008	0.118	0.014	14.8	0.2
Ba	128	11	411	84	258.1	7.2	167.94	0.39	167	6	199.18	6.96	222.9	3.3
Bi	0.0016	0.0010	0.034	0.002	0.47	0.01	0.0071	0.0013	0.019	0.006	0.005	0.003	0.58	0.02
Cd	0.11	0.06	0.69	0.06	0.54	0.07	0.26	0.03	0.16	0.02	0.12	0.05	0.409	0.012
Cr	6	2	23.5	1.7	45.7	1.3	25.3	0.4	12.8	0.4	21.2	0.7	63.3	3.7
Co	0.41	0.06	1.82	0.10	10.6	0.3	1.62	0.09	1.52	0.03	1.01	0.08	16.4	0.7
Cu	2.4	0.7	22.32	1.16	18.3	0.7	21.0	0.5	18.1	0.3	8.6	0.2	23.70	1.07
Pb	94	9	292	8	130	2	5.58	0.06	169	5	10.9	0.9	48.2	1.3
Li	0.7	0.4	2.0	0.2	10.5	0.4	1.81	0.03	3.3	0.2	1.40	0.07	11.4	0.6
Mn	4	2	121	9	603	18	162.36	1.09	130	3	27.33	1.04	872	20
Mo	1.76	1.03	2.6	0.3	1	0	4.51	0.12	1.88	0.08	1.97	0.07	0.597	0.014
Ni	7.63	1.11	20.0	0.5	30	0	19.6	0.9	17.9	0.2	16.6	0.9	38	2
Sr	240	157	497	30	100	3	355	4	360	10	424	16	74	2
Tl	LOQ	-	0.05	0.02	0.30	0.04	0.007	0.004	0.025	0.003	LOQ	-	0.47	0.02
Ti	263	4	563	29	228	9	571	14	505	17	525	45	129	7
V	9	2	29	2	35.3	0.6	23.9	0.5	25.6	0.8	19.7	0.7	46	3
Zn	70	28	161	10	103	3	99.58	0.99	117	2	98	3	99	3

C1. Concentraciones y desviaciones estándares ( $x \pm st/\sqrt{n}$ ) de elementos traza y tierras raras (EL.) en las muestras de Montelupo Fiorentino. Numero de muestra (25-31). Valores en  $\mu\text{g/g}$ .