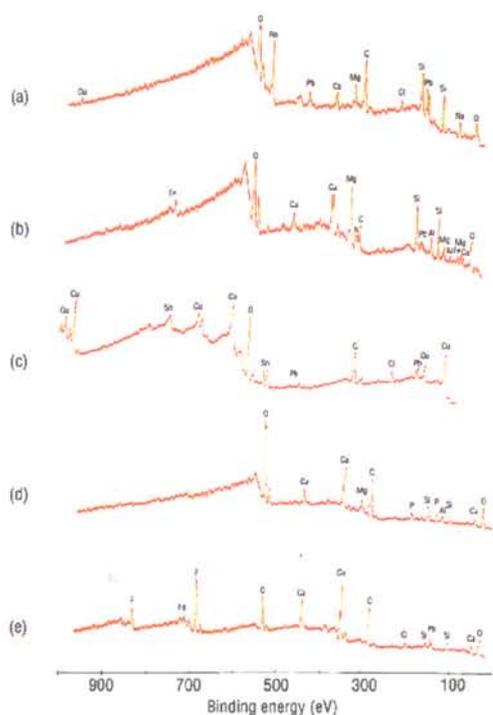


ANALISIS DE PATINA DE DEPOSICION SUPERFICIAL DE CONTAMINANTES EN MUESTRAS ARQUEOLOGICAS DE CERAMICA COMUN, T.S.H. Y OSEAS



Rubén Cerdán
Marzo-Abril 2006

Arabako Foru Aldundia
 Kultura, Gaz. Zerbitzua, Kizor Salla, Arkeologia Museoa



Diputación Foral de Alava
 Departamento de Cultura, Juventud y Deportes
 Museo de Arqueología

24 MAY 2006

SARRERA Zkia 260

IRTEERA Zkia



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

1. INTRODUCCION

Se hace entrega de 34 objetos arqueológicos de tres clases: 7 restos óseos, 13 fragmentos de cerámica T.S.H. y 13 fragmentos de cerámica común. El último fragmento, denominado pieza de control, consiste en una evidencia de sigillata en la que el equipo de arqueólogos ha inscrito utilizando diversos utensilios punzantes.

Todos los objetos portan glifos acompañados por inscripciones y diversas marcas de origen antropogénico. Los objetos están contextualizados y debidamente seriados, habiendo experimentado un proceso de desenterramiento, limpieza por inmersión en agua, cepillado y dibujado del perfil con utilización de conformador y calibre metálicos. Algunas piezas cerámicas constan de fragmentos originalmente en desconexión que han sido unidos utilizando cola adhesiva comercial identificada.

Se propone el análisis de dichas piezas al objeto de determinar si las inscripciones que portan son de edad histórica o, por el contrario, han sido realizadas *in o ex situ*, en época contemporánea. Al objeto de dirimir dicha cuestión, en la presente memoria definimos los objetivos buscados, desde un punto de vista estrictamente técnico, los medios instrumentales seleccionados, con indicación de sus ventajas y sus limitaciones, los resultados obtenidos con dichos análisis y, finalmente, la interpretación de dichos resultados en lo que es relevante a dirimir la antigüedad de los grafitos.

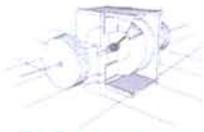
Se señala que no se busca datar los objetos, de cronología ya determinada tanto por criterios estratigráficos como tipológicos, en el caso de las evidencias cerámicas. Lo que está en cuestión es la edad de las inscripciones y de los glifos, y no del soporte en las que éstos se realizaron.

2. OBJETIVOS METODOLOGICOS

A efectos de justificar la metodología empleada planteamos el siguiente escenario:

- Si quisiéramos crear un artefacto arqueológico idéntico a los descubiertos por el equipo de excavación, esto es, si quisiéramos reproducir en laboratorio grafitos, asumiendo que se cuenta con los medios, conocimientos y la ocasión para hacerlo (disponiendo de acceso a restos de cerámica antiguos idénticos a los que portan grafitos, contando también con útiles como los posiblemente empleados en la creación de los mismos y, finalmente, contando con los conocimientos necesarios para realizar un grafito que cultural y epigráficamente sea idéntico a los originales); nos planteamos si existen medios analíticos cualesquiera que permitan determinar si estamos ante un grafito contemporáneo al soporte cerámico u óseo (de antigüedad ya determinada) o posterior al mismo.

Como ya hemos señalado, estamos asumiendo de antemano que tanto el soporte utilizado para realizar las incisiones, como el utensilio empleado para ello son antiguos,



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

y que quien hace la réplica tiene los conocimientos suficientes tanto desde un punto de vista epigráfico como del contenido del grafito a realizar, como para que no sea posible rastrear de visu ninguna anomalía.

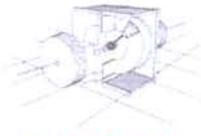
En este contexto, la datación del objeto cerámico, ya sea por termoluminiscencia, conteo de huellas de fisión o conteo de huellas alfa debe coincidir con la edad real del objeto por cuanto que el soporte utilizado, como se ha indicado, forma parte del corpus de objetos recuperados en el yacimiento. Por otra parte, el rastreo SPM y la caracterización ESCA-EDXRF de las incisiones tampoco revelará la presencia de partículas xenoculturales, habida cuenta de que se ha utilizado el mismo *stylus* que originalmente se utilizó. Y tampoco el minucioso estudio epigráfico mostrará divergencias, ya sea en lo referente a ductus, ligaduras, léxico, temática del grafito, etc. No obstante, los análisis a realizar detectarán la presencia de elementos ajenos al contexto auténtico de realización de las marcas.

Bajo dichos presupuestos, ni composicionalmente ni geocronológicamente ni estilísticamente podremos diferenciar la réplica del original.

La única diferencia entre el objeto original y nuestra réplica así fabricada es esta: el objeto original se fabricó en un punto temporal anterior al punto temporal de fabricación de la réplica. Y quiere esto decir que el objeto original ha estado expuesto a unas condiciones ambientales durante un intervalo de tiempo mayor que aquel al que ha estado expuesta la réplica. Esa es la única diferencia objetiva. La cuestión radica en establecer entonces qué efectos observables tiene una exposición temporal dada a dichas condiciones frente a una exposición temporalmente menor.

Un indicador útil sería la cuantificación de la presencia de isótopos radioactivos que sólo entraron a formar parte de nuestro ambiente en épocas recientes y perfectamente identificables como, por ejemplo, ^{210}Pb o ^{137}Cs , ambos de origen antropogénico y procedentes de la combustión de vehículos a motor, el primero, y de procesos de fisión termonuclear dentro del contexto de pruebas nucleares, el segundo.

En todo caso, dichas diferencias no podrán afectar de manera desigual al sustrato (soporte) sobre el que se realiza el grafito por cuanto que ya hemos indicado que el soporte es fisicoquímicamente idéntico, pero sí han de afectar de modo diferente, precisamente, a la superficie modificada, es decir, a las propias incisiones que conforman el grafito. Y lo hacen en virtud de que la superficie expuesta a dichas condiciones ambientales, en el caso de la réplica, lo es desde el momento de efectuarse la incisión, *nunca antes*. Por lo tanto, la cuestión se reformula del siguiente modo: *¿podemos detectar diferencias en los efectos ambientales que operan sobre una superficie intencionalmente erosionada sabiendo que dicha modificación superficial dista en el tiempo dos mil años?*



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Para empezar, es lógico suponer que si las partículas de polvo y suciedad que están en suspensión en la atmósfera tienden a depositarse sobre la superficie de los objetos, y a hacerlo de modo preferencial en las fisuras y cavidades, entonces a idénticas tasas de deposición existirá más acumulación en aquellas fisuras que han estado más tiempo expuestas a dicha deposición. Dicho de otro modo: en igualdad de condiciones ambientales, un grafito realizado hace dos mil años debe contener más suciedad acumulada en sus incisiones que otro realizado antes de ayer. Bastará por tanto cuantificar la naturaleza y grosor de la capa de suciedad acumulada para discriminar la réplica del objeto original, siempre y cuando aceptemos que ambos objetos han estado expuestos a las mismas condiciones ambientales¹.

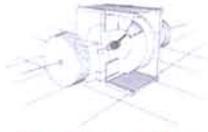
Si queremos ser más restrictivos, asumamos que debido a causas múltiples el objeto original ha permanecido protegido de la exposición ambiental; supongamos que sus condiciones de enterramiento han sido tales que le han protegido de la acumulación continua de suciedad y polvo atmosférico. Aún en este caso, el objeto, durante su enterramiento, ha interactuado con la matriz terrígena que le sirvió de protección, por lo que en este caso el observable a cuantificar y caracterizar será precisamente el efecto de dicha interacción. Adviértase que la misma opera de nuevo en las incisiones y fisuras un tiempo mayor de lo que lo hace en las incisiones de la réplica y que, por tanto, si logramos definir esos observables estaremos en condiciones de realizar mediciones comparativas que, por fuerza, deben diferir marcadamente en uno y otro caso.

Resulta así que debemos definir las condiciones y escenarios de partida de los objetos, establecer los procesos fisicoquímicos que queremos investigar, determinar los observables físicos esperados y proceder finalmente a su cuantificación. Hecho esto, deseamos insistir en reproducir una copia del objeto original indistinguible de este, por lo que debemos determinar un conjunto de observables estrechamente ligados al tiempo, único factor que no podemos falsificar.

3. OBSERVABLES FISICOS

En condiciones normales, la exposición de los artefactos al ambiente implica la deposición de polvo en su superficie, formándose una película de grosor variable que recubre la misma y que recibe el nombre técnico de *pátina*. Se trata de una película compuesta de óxidos e hidróxidos de manganeso y hierro, materia orgánica y elementos traza. Los cationes de ciertos elementos (Ca, K) son más solubles que otros (Ti) y tienden a lixiviar de la película más rápidamente, de modo que su concentración disminuye con el tiempo.

¹ El cepillado del artefacto y su lavado con agua no afecta significativamente a las partículas de suciedad acumuladas, ello debido a que los pelos del cepillo tienen un diámetro muy superior al de las cavidades y éstas, a su vez, un diámetro muy superior al diámetro aerodinámico de los aerosoles y partículas que se depositan. Por otra parte, la mayoría de las partículas depositadas son inertes al agua.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

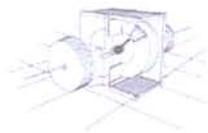
Cuantificando la tasa de esos cationes respecto a los cationes con menos movilidad debe entonces encontrarse que ésta disminuye proporcionalmente con el tiempo, de modo que a menor valor de la tasa de cationes mayor es el tiempo que el objeto ha estado expuesto a la acumulación de polvo. Este método, conocido como *cuantificación de la tasa de cationes*, cuantifica el cociente de concentraciones de la suma de los cationes de K y Ca (muy solubles) respecto a la concentración del catión Ti (más estable).

El observable físico resulta así la determinación de la concentración relativa de los cationes de calcio y potasio frente a la del titanio en la pátina o película que por fuerza debe existir en las fisuras e incisiones que constituyen los trazos del grafito. Si la medición se realiza en la capa de suciedad acumulada de una zona de la pieza que presenta características morfoestructurales similares (profundidad, orientación, distribución espacial, etc.), es de esperar que las lecturas sean, dentro del límite de precisión del método utilizado para cuantificar la tasa de cationes, similares. Este método es además idóneo para la clase de objetos en cuestión (restos de cerámica y restos óseos) debido al pequeño tamaño de los mismos en relación al proceso físico de deposición de contaminantes. Y más específicamente, lo que se caracterizará, además de la tasa de cationes, serán los óxidos SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , BaO , SO_3 y P_2O_5 fácilmente identificables con las técnicas instrumentales que se utilizarán.

Resumiendo lo anterior, tendríamos que esperar una tasa catiónica similar tanto al comparar mediciones de diversos puntos *de un mismo objeto* como en lo relativo a tasas catiónicas referidas a *objetos diferentes*, y ello en virtud del hecho de que todos los objetos proceden de la misma matriz. Caso muy diferente sería el estudiar dos objetos procedentes de yacimientos distintos, en cuyo caso sus tasas catiónicas no tienen por qué coincidir. Finalmente, caracterizando la presencia de elementos traza se obtiene una firma unívoca del ambiente al que ha sido expuesto el objeto, firma que definitivamente difiere de un objeto a otro si cada uno de ellos procede de yacimientos diferentes.

En el contexto expuesto, si se quisiera reproducir en la actualidad un grafito con los requisitos mencionados, a saber, disponibilidad de los medios, conocimientos y la ocasión para efectuar su réplica, contando por tanto con acceso a restos de cerámica antiguos e idénticos a los que portan grafitos y a útiles como los empleados en la creación de los mismos, así como con los conocimientos necesarios para realizar *ex novo* un grafito que cultural y epigráficamente fuese idéntico a los originales; señalar que jamás podría incorporarse una película de contaminantes cuya tasa de cationes coincidiese con la del soporte, esto es, con la del objeto antiguo auténtico.

En especial, la réplica no podría deshacerse de los cationes de Ca y K, ni podría controlar la concentración de los elementos traza.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Es por ello que en el presente estudio lo que se persigue es cuantificar la tasa de cationes de los objetos estudiados, así como el espectro de oligoelementos, en un número de morfoestructuras que estadísticamente garantice, de modo razonable, la detectabilidad de diferencias *intra-* e *interespecíficas* a partir de las cuales emitir un juicio relativo a la autenticidad de los objetos, esto es, a la coetaneidad entre los grafitos y sus soportes.

4. TECNICAS ANALITICAS

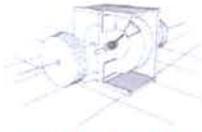
Establecidos los objetivos técnicos que se persiguen es necesario a continuación seleccionar, de entre todas las técnicas de análisis instrumental disponibles, aquellas que más eficazmente sirvan para alcanzar dichos objetivos. En nuestro caso seleccionamos las técnicas específicas de análisis de superficies y de caracterización de oligoelementos y, de entre ellas, aquellas que permitan un análisis no destructivo de los objetos a investigar.

Entre las técnicas disponibles están la espectroscopía fotoelectrónica (XPS), también denominada análisis químico elemental espectroscópico (ESCA), la espectroscopía de electrón Auger (AES), la microscopía de barrido por sonda (SPM) y el microanálisis con sonda de electrones (EPMA).

Puesto que deseamos analizar zonas concretas de la superficie y, en ellas, una fina capa superficial de contaminantes, es preciso seleccionar la técnica XPS. Esta técnica permite identificar todos los elementos de la tabla periódica excepto el H y el He, además de posibilitar la identificación del estado de oxidación de un elemento atómico y asignar la especie molecular de la que forma parte. La información que obtendremos será estrictamente superficial y no referida a la composición del sustrato, es decir: no obtendremos una composición ni de las cerámicas ni de los huesos, lo cual no es el objetivo del presente estudio. La técnica XPS aporta datos atinentes al carácter atómico, molecular y estructural de la capa de contaminación que deseamos caracterizar. Esto permitirá desvelar los procesos de oxidación y lixiviación catiónica de dicha capa. La técnica XPS penetra sólo unos 25 Angstroms de profundidad, si bien la corrección de los niveles de energía del haz monocromático permite limitar esta profundidad de sondeo a un intervalo de entre 3 y 20 Angstroms. Su combinación con la técnica PIXE permite además definir perfiles de profundidad de las superficies analizadas, efectuando un estudio analítico sucesivo desde los niveles más superficiales a los más internos.

El programa analítico a seguir será el siguiente:

1. adquisición de la imagen global de la superficie, mediante cámara CCD, colocando cada objeto sobre un fondo de referencia (Takagi, FFT y Multifractal fabricado en fibra Kaptan® o Mylar®)



Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

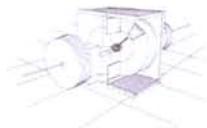
-
2. análisis de la morfoestructura mediante software especializado para detección de bordes y microestructuras
 3. georeferenciación de las imágenes obtenidas
 4. estudio de las zonas de interés definidas mediante XPS
 5. análisis PIXE de las zonas de interés definidas
 6. adquisición de los espectrogramas, análisis químico y correlación
 7. estudio de los datos recogidos, síntesis e interpretación

No describimos las técnicas XPS ni PIXE por estar suficientemente documentadas. Sí señalamos que, en lo relativo al empleo de la técnica PIXE para cuantificación de la tasa de cationes (Ca+K)/Ti, es necesario deconvolucionar el espectro obtenido para el titanio debido a la interferencia del bario.

La adquisición de imágenes se realiza en bruto. Para ello, se coloca la pieza con la cara de la superficie que se desea estudiar mirando hacia la cámara. La pieza reposa sobre una tela plástica cuyo tramado textural corresponde a funciones de Takagi, transformadas de Fourier o una función multifractal. Objeto y tela deben caer dentro del campo de visión de la cámara. La función de la tela, de naturaleza polimérica, es la de permitir una correcta calibración tanto de las condiciones de iluminación como del algoritmo de detección de bordes. Esto evita la modificación subjetiva de los ángulos de incidencia tanto de los focos luminosos como de la cámara.

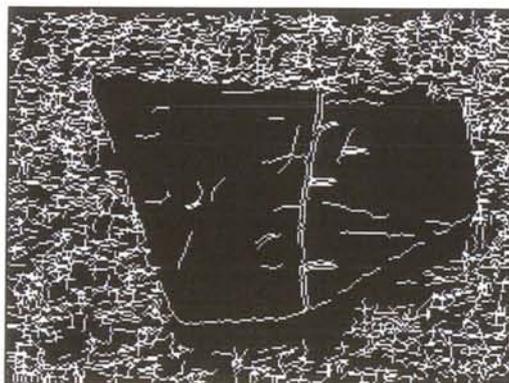
Esta precaución es necesaria porque, a diferencia del epigrafista, que busca estudiar la inscripción y que por lo tanto precisa variar constantemente el ángulo de incidencia de la luz al objeto de resaltar los detalles de la inscripción, nosotros buscamos resaltar detalles morfoestructurales de la superficie, tendiendo siempre a evitar *querer leer* la inscripción. En nuestro estudio lo importante es detectar fracturas, grietas y fisuras de la superficie para identificar aquellas en las que el proceso de acumulación de contaminantes permita su caracterización. El grafito en sí no es de nuestro interés. La única concesión a la legibilidad que hemos hecho ha consistido en rotar las imágenes para su mejor identificación ulterior por el arqueólogo.

Ilustramos el método usando como ejemplo la pieza N° 11709:



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

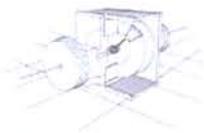


Por la naturaleza de su textura superficial elegimos como calibrador una tela con textura tipo transformada de Fourier. La imagen de la izquierda muestra la pieza según la percibe el sistema de adquisición de imágenes así calibrado.

No hay concesión al grafito: ningún intento por variar el brillo o contraste a fin de resaltar el texto (SIINIICA SOCRATIIS VIRGILIO MISCAR). La imagen de la derecha muestra el resultado del algoritmo de búsqueda de fracturas que cumplan ciertas condiciones predefinidas (profundidad, orientación espacial, anchura, etc.). Esto permite conocer, entre otras cuestiones, que la pieza fue inscrita después de su cocción (el fondo de las fisuras difiere en color del resto de la superficie), que sufrió una rotura total después de haberse realizado la inscripción (la línea de ruptura interesa a varias letras de la misma), que la pieza tenía ya la forma que presenta, dado que la última línea ha sido escrita ajustándola a la peculiar forma de la misma (MISCAR), aunque el hecho de que la S descansa justo al borde de la pieza mientras que la A aparezca incompleta debe llevarnos a la conclusión de que la forma actual de la pieza no era la original en el momento de realizar la inscripción. También se aprecia que se ha utilizado una mayor presión a la hora de escribir los trazos superior e inferior de la S, la C y la O.

El siguiente dibujo muestra una representación gráfica propia de la disciplina epigráfica:





Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Seleccionadas las zonas en las que se realizarán los análisis espectroscópicos, se procederá a analizar la presencia de los óxidos SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , BaO , SO_3 y P_2O_5 así como los elementos traza y los elementos Ca y K. Este análisis se efectúa mediante XPS-SPM y PIXE focalizando el haz dichas zonas y realizando un sondeo de profundidad (*depth profiling*). La imagen así obtenida permite construir un modelo tridimensional de la superficie más externa de las zonas analizadas, dando cuenta de la distribución de los elementos y óxidos, en función de la profundidad. La siguiente fotografía, en falso color, muestra una de estas reconstrucciones para la pieza 11709:

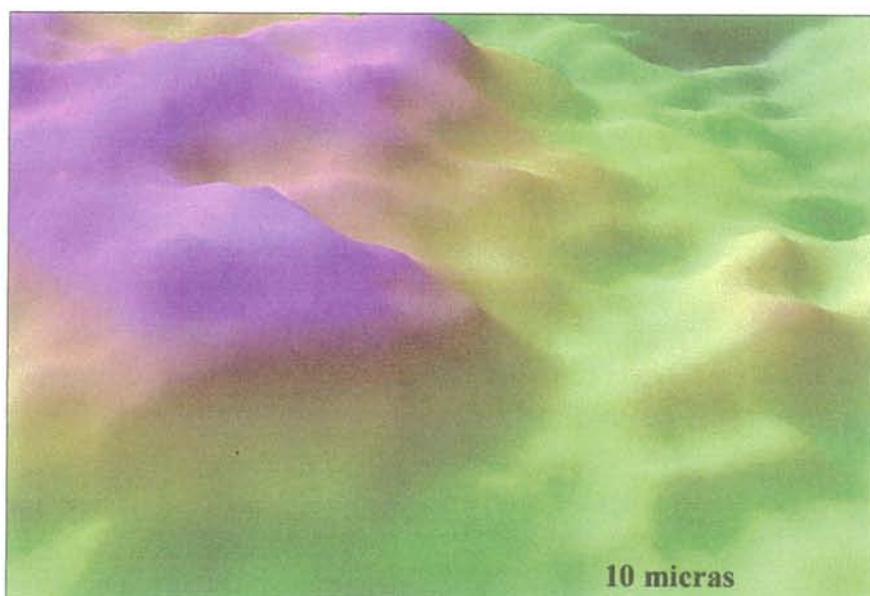
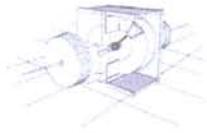


Figura 2: Imagen SPM de zona de la pieza 11709. Se han asignado distintos colores en función de los distintos elementos presentes: los tonos verdes representan las zonas ricas en Fe y Mn; en morado se muestran las zonas ricas en silicatos de aluminio. La zona escaneada cubre un área de 0.22×0.22 mm. La escala es de $10 \mu\text{m}$ a 15keV .

5. ANOMALIAS ESPECTRALES

Establecida la metodología a aplicar y los objetivos técnicos que se persiguen, debemos apuntar unas reflexiones relativas a las limitaciones y garantías de éxito del planteamiento a seguir.

En primer lugar ya debe haber quedado claro que la técnica de cuantificación de la tasa de cationes de la pátina, según aquí se aplica, no tiene por objeto datar los objetos. En segundo lugar, debe quedar claro que lo que se persigue con las técnicas INAA/PIXE es conocer la composición cuantitativa de la pátina o capa más superficial del objeto, por lo que si se desea interpretar dichos espectros ha de hacerse sin perder de vista que de lo que dichos espectros nos hablan es sólo de la composición de dicha pátina, tanto en



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

cuanto a recubrimiento más superficial de las incisiones artificiales (grafitos) como a recubrimiento de la superficie de la pieza, y no como expresión de la cuantificación composicional de objeto *en sí*. Un análisis de la composición de la cerámica requiere otras técnicas petrográficas y espectroscópicas que, usualmente, requieren retirar la pátina, extraer láminas delgadas y pulverizar partes de la pieza para analizar el polvo así obtenido. Explica esto que en un análisis composicional ulterior se hayan diferencias respecto a la concentración de los elementos aquí obtenida.

Por lo que a los espectros de las pátinas obtenidos se refiere, encontramos 5 grandes grupos; a saber:

Espectros Tipo I

Subtipo IA: Muestra de control, 11380, 12108, 11139, 11459, 11418, 11186 (con dudas), 11331, 11419 (con anomalías debido a grumos de suciedad)

Subtipo IB: 11427, 11428 (con anomalías debido a grumos de suciedad)

Subtipo IC: 11267, 11288

Espectros Tipo II

11709, 11699

Espectros Tipo III

11013 (no pudo resolverse el espectro), 11415, 12048

Espectros Tipo IV

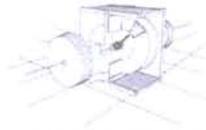
11039, 11425, 11019 (descartada por fuerte error), 10976, 12046, 11420 (con dudas)

Espectros Tipo V

11708, 11423

Los espectros de las pátinas se han clasificado atendiendo a diferentes ratios de diversos elementos.

Tecnológicamente, una de las divisiones básicas que pueden establecerse entre cerámicas es la de si pertenecen al grupo de las *cerámicas calcáreas* (con un contenido de CaO superior al 5-6%) o al de las *cerámicas poco calcáreas* (con un contenido de CaO inferior al 5-6%). No obstante, nosotros estamos interesados en clasificar las *pátinas superficiales* y no la cerámica en sí. Tan solo nos valdrá la cuantificación de CaO para poder explicar divergencias en la tasa de cationes por mor de la alta movilidad de los cationes de Ca, que explicará en ciertos casos un enriquecimiento en calcio de la pátina respecto al sustrato.



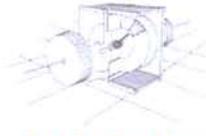
Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Los datos espectrales obtenidos se utilizan para crear una **matriz de variación composicional** (MVC) que permite cuantificar la variación total (v_t) e investigar el origen de esta variabilidad. Podríamos también obtener una estimación sobre el posible carácter monogénico o poligenético del conjunto de individuos analizados, aunque este no es un objetivo del presente estudio. La variabilidad que cabe esperar para la cerámica perteneciente a un mismo grupo de referencia debe ser baja, especialmente si toda la cerámica pertenece a la misma fábrica. En lo que se refiere a las pátinas esto, desgraciadamente, no es cierto, pues para la formación de dicha pátina es más importante la historia diagenética de las piezas, independientemente de su procedencia.

Por otra parte, y en lo que a la cerámica en sí se refiere, la mayor parte de la variabilidad composicional se debe a la contribución de unos pocos componentes, como el Na_2O , Cu, K_2O , MnO, CaO, Rb, Sr y Ga, para los cuales el valor v_t es inferior al 0.5 (es decir, inferior al 50%). Una simple observación de los valores de la matriz de variación composicional permite constatar, además, que el valor más elevado es el que corresponde a la variación relativa del sodio y el potasio. Este hecho, y el bajo valor que presenta la variación relativa del potasio y el rubidio sugiere que los individuos que presentan altas concentraciones de Na_2O tienen bajas concentraciones de K_2O y Rb y viceversa. Como se verá, la variabilidad en estos componentes se debe principalmente a la existencia de procesos secundarios de alteración y contaminación, que son de suma importancia para la fijación de la pátina de recubrimiento. No obstante, queda aún por explicar la variabilidad no esperada inducida por el resto de elementos señalados anteriormente.

Las diferencias existentes entre los grupos espectrales I a V no se deben sólo a las diferencias existentes en las concentraciones relativas en Na_2O , K_2O y Rb sino, además, a los valores medios de las tasas de cationes (Ca+K/Ti). En estas circunstancias, estas diferencias indican que los individuos englobados en los grupos espectrales citados podrían haber sufrido un proceso de alteración y/o contaminación postdeposicional, más o menos intenso en cada uno de los grupos, pero fuertemente correlacionados de un punto a otro de la misma pieza.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11139 Cerámica T.S.H.

Caracterización

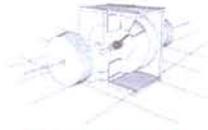


La pátina se compone predominantemente de Si (30-40%), Mn (20-40%), Al (10-20%) y Fe (5-12%). Ba, K, Mg, P y Ca están presentes en concentraciones de entre 1 a 3 del peso total. Ti, S y Na están presentes en concentraciones < 1%. El sustrato está mayoritariamente compuesto por Si (95%) con bajos niveles de Fe y Al (1-3%) y Ca, Ti y K (<0.15%).

Arriba a la izquierda, los bordes de referencia (Kaptan). Se detectan las marcas del torno. Las marcas del grafito están sobreimpuestas. En los puntos estudiados, la pátina recubre tanto el sustrato como las incisiones artificiales.

La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.





Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11186 Cerámica T.S.H.

Caracterización

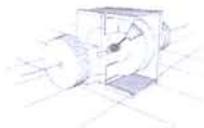


El barniz se compone predominantemente de Si (25-40%), Mn (25-40%), Al (10-20%) y Fe (11%). Ba, K, Mg, P y Ca están presentes en concentraciones de entre 1 a 3 del peso total. Ti, S y Na están presentes en concentraciones < 1%. El sustrato está mayoritariamente compuesto por Si (95%) con bajos niveles de Fe y Al (1-3%) y Ca, Ti y K (<0.15%).

Se detectan picos de Cr (215 ppm) y Ni (180 ppm). Es visible un pico de Zn (117 ppm).

Los bordes de referencia (Mylar) son verticales debido a la geometría curva de la pieza. Las marcas del grafito están sobreimpuestas. En los puntos estudiados, la pátina recubre tanto el sustrato como las incisiones artificiales. Existe distribución de pátina con preferencia espacial, debido a que la parte convexa recibe mayor deposición ambiental.

La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

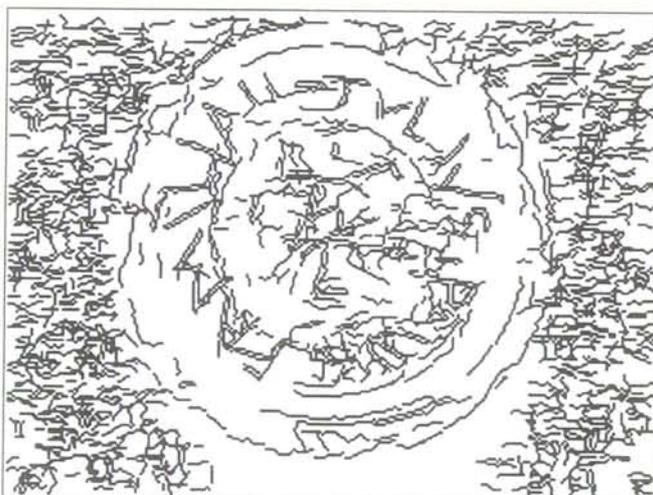
Nº 11267 Cerámica T.S.H.

Caracterización

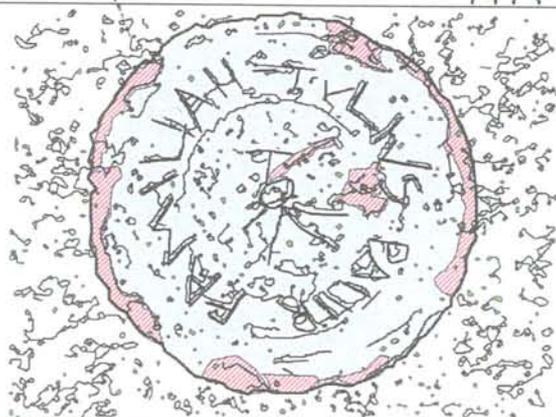


La pátina se compone predominantemente de Si (30-40%), Mn (25-40%), Al (10-15%) y Fe (12%). Ba, K, Mg, P y Ca están presentes en concentraciones de entre 1 a 3 del peso total. Ti, S y Na están presentes en concentraciones < 1%. El sustrato está mayoritariamente compuesto por Si (95%) con bajos niveles de Fe y Al (1-3%) y Ca, Ti y K (<0.15%).

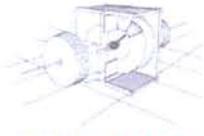
Se detectan picos de Cr (275 ppm), Ni (170 ppm), Mn (710 ppm). Es visible un pico de Zn (104 ppm) y Rb (137 ppm).



Detección de bordes sobre fondo de Kaptan. Se han rastreado las zonas de erosión y fractura de los bordes concéntricos interno-externo y externo-interno. Las fracturas y desconchamientos parecen ser posteriores a la elaboración del grafito, excepto en el centro.



La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

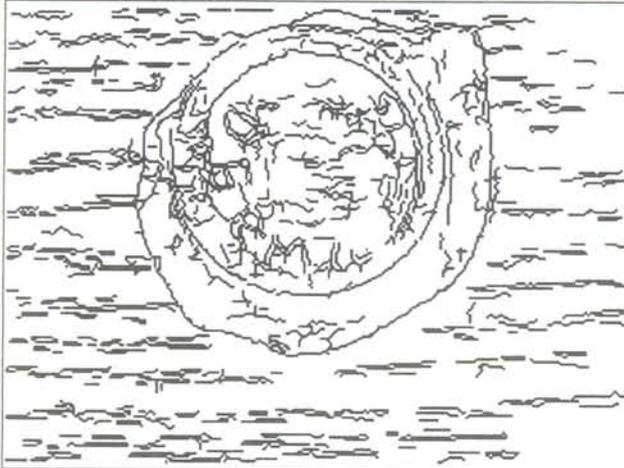
Nº 11288 Cerámica T.S.II.

Caracterización

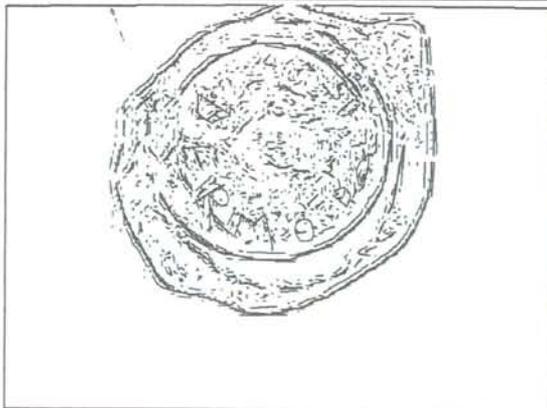


La pátina se compone predominantemente de Si (30-40%), Mn (25-40%), Al (8-14%) y Fe (10%). Ba, K, Mg, P y Ca están presentes en concentraciones de entre 1 a 3 del peso total. Ti, S y Na están presentes en concentraciones < 1%. El sustrato está mayoritariamente compuesto por Si (95%) con bajos niveles de Fe y Al (1-3%) y Ca, Ti y K (<0.15%).

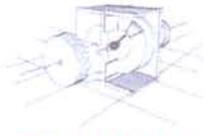
Se detectan picos de Cr, Ni, Mn y Zn. Es visible un pico de Ce (64 ppm) y otro de La (32.7 ppm).



Fondo de referencia de Mylar. La detección de bordes muestra que la inscripción lo fue posterior a la erosión y daño estructural.



La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11305 Cerámica T.S.II.

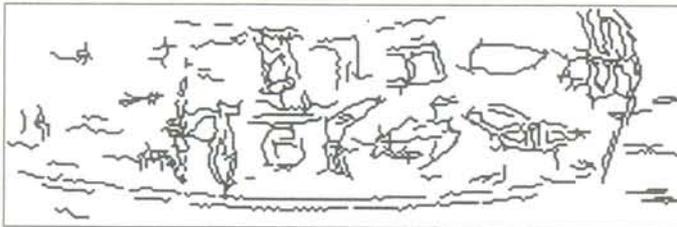
Caracterización



El barniz tiene composición análoga a las estudiadas. No obstante, existen valores relativamente altos de Si (40-50%) que no se correlacionan con los de Mn y Al (10-15%), probablemente debido a intrusión del sustrato en la zona estudiada.

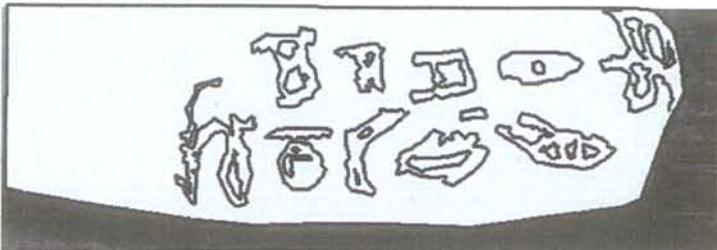
La tasa de iones corresponde con lo esperado, con bajos valores de Ca y K y valores estables de Ti (0.46%) en las incisiones que se correlacionan con la del sustrato.

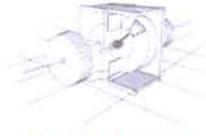
Se detectan los picos usuales de Cr (250 ppm), Ni (223 ppm) y Mn (910 ppm). No es visible el pico de Zn en el espectro en bruto, pero sí una vez procesado (117 ppm) en los canales 422 a 427.



Fondo de referencia de Mylar. Imagen invertida 180°. Pieza fracturada en desconexión (unida con pegamento). Marcas de torno axirradiales. Toda la pátina que recubre las incisiones es homogénea, con abundancia de Mn.

La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.





Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11331 Cerámica T.S.II.

Caracterización

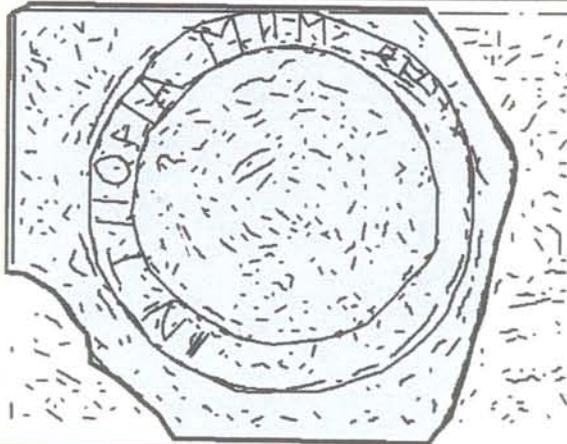


El espectro muestra valores estándar (Al 8.11%, Ca 8.43%, Fe 5.33% y Ti 0.47%). Los picos de Mn (921 ppm), Nd (28.9 ppm), Ni (165 ppm) y Zn (106 ppm) son los esperados. Existe un gradiente de concentración de la pátina de modo que la tasa de cationes Ca+K/Ti decrece desde el exterior hasta el centro, probablemente por un proceso de acumulación con preferencia espacial explicable por la geometría de la pieza.

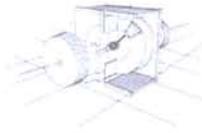


Fondo de referencia de Mylar. La detección de bordes muestra que la inscripción lo fue anterior a la erosión y daño estructural, a diferencia de la Nº 11288.

Gran acumulación de costras y grumos de suciedad en su parte central debido a la concavidad de la pieza.



La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11380 Cerámica T.S.H.

Caracterización



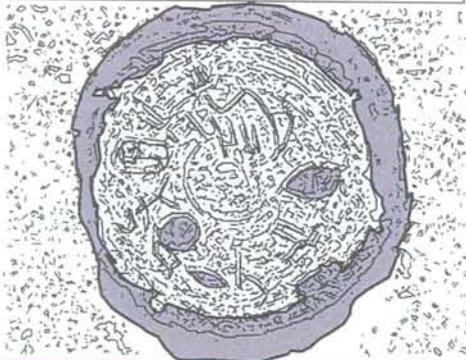
Espectro de referencia. Es un gemelo químico del espectro de la pieza Nº 11288. Es visible un pico de Ce (63 ppm) y otro de La (32.9 ppm). Esta coincidencia está demasiado cerca de ser exacta. Existe coincidencia en los picos de Lu (0.39 ppm), Hf (3.62 ppm) y Tb (0.78 ppm), en ambas piezas,.

La tasa de cationes es coincidente con la coetaneidad de la inscripción.

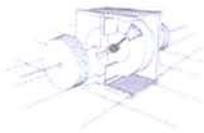


Fondo de contraste Kaptan. Toda la pátina es homogénea. Sin intrusiones. En el borde exterior se aprecian profundas depresiones con pátina de idéntica composición química.

Señalamos que el fondo de contraste de su gemela química (Nº 11288) lo fue de Mylar.



La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

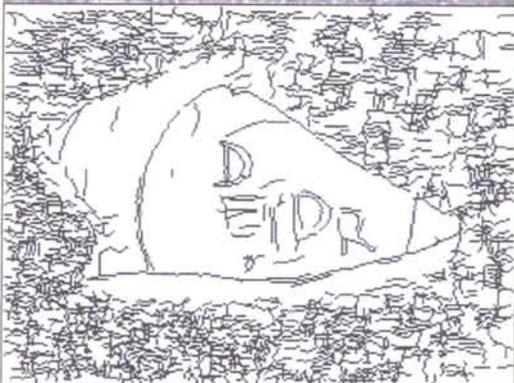
Nº 11418 Cerámica T.S.II.

Caracterización

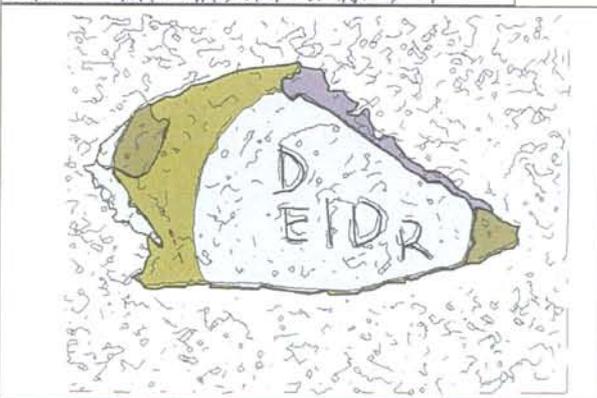


Espectro estándar. No obstante, existe un pico de Ni de 145 ppm por debajo del esperado (223 a 165 ppm). Se trata del espectro con menor contenido en níquel.

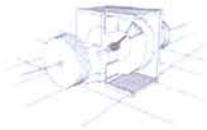
La tasa de cationes en los arcos de las letras D es coherente con una inscripción no moderna, lo que corrobora además el nivel bajo de Ni.



Sobre fondo de referencia Kaptan. Existe pátina de fácil acceso en todo el arco que forma las letras D y en la base de la letra E. La pátina que cubre el sustrato aparece rasgada al realizar el grafito. Hay intrusión de Si.



La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº H419 Cerámica T.S.H.

Caracterización



Pieza con espectro anómalo. El sustrato tiene espectro de referencia análogo a los estudiados, pero las pátinas muestran alta acumulación de cationes y altos niveles de Zn (145 ppm), Cr (300 ppm), Ni (250 ppm) y V.



Sobre fondo de referencia Mylar. El sustrato muestra espectro de referencia, pero aparecen cúmulos y grumos de suciedad adheridos previos a la realización del grafito. El espectro es claramente anómalo y existe señal débil de ^{210}Pb y fuerte de Ni en varias zonas.

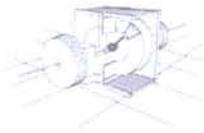


Los trazos oblicuos de la S en AVGVS contienen vanadio y molibdeno así como altos niveles de níquel, elementos traza adheridos superficialmente al haber habido contacto de la sonda de rastreo con la superficie y, por lo tanto, no pertenecientes a la pátina.



Los puntos negros de la imagen de la izquierda muestra los grumos de contaminación adheridos y su distribución espacial en la superficie. Los grumos cubrían en origen la superficie y fueron retirados manualmente por los arqueólogos.

La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.

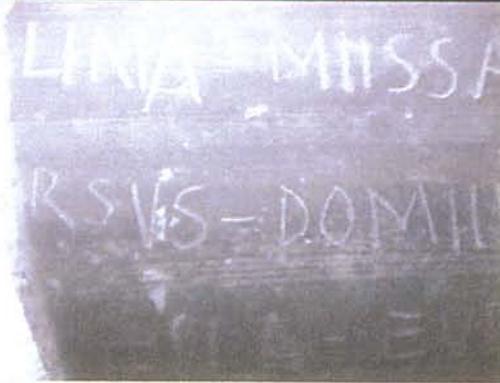


Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

N° 11427 Cerámica T.S.II.

Caracterización



Espectro estándar (Al 8.01%, Ca 5.53%, K 2.42%) con picos visibles de Dy (4.76 ppm) y La 28.98 ppm).

Hay anomalía en el guión que separa la S de RSVS de la D de DOMII, pero está dentro de lo esperado para el nivel de detectabilidad del espectrómetro (anomalía de Cr, con 290 ppm muy por encima del registrado en otras piezas, 200 a 280 ppm).

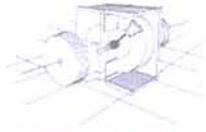
La tasa de cationes muestra los valores esperados y coherentes con la del sustrato, señal de intervalos idénticos de exposición a contaminantes.



Sobre fondo de referencia Kaptan. Toda la pieza aparece con líneas de barrido horizontales (¿marcas de barrido?) sobre las que se efectúa la inscripción. La composición de la pátina es homogénea.



La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

N° 11428 Cerámica T.S.H.

Caracterización



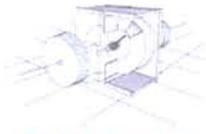
Espectro complejo. La deconvolución del espectro obtenido respecto al espectro estándar aísla valores muy altos de C y Al (13.0%). No se esperaba encontrar carbono. El que además los valores de Al sean tan altos (el máximo de toda la serie de piezas es de 8.11%), y el que ello ocurra zonalmente, nos hace pensar en algún incidente ajeno a la pieza.

Sobre fondo Kaptan. Erosiones posteriores a la inscripción. Las pátinas microlocales son homogéneas composicionalmente, pero no en lo que a profundidad se refiere.

Hay alta concentración de carbono y Al en la M de TVMNO.

El equipo de arqueólogos señala el uso de utensilios de grafito para la digitalización de las inscripciones, lo que explica la anomalía espectral, la cual deriva del aterrizaje de la sonda en una zona rica en grafito ajeno a la pátina.

La tasa de cationes es por tanto coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11459 Cerámica T.S.II.

Caracterización



Pieza con espectro complejo. Las incisiones son muy profundas, lo que ha erosionado el sustrato provocando intrusión. La tasa de cationes muestra valores muy elevados de Ca y K frente a valores estándar de Ti. En todo caso, la propia geometría de la pieza y la existencia de zonas desconchadas a posteriori provocan estas peculiaridades.

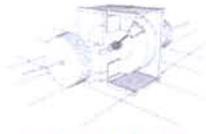


Sin fondo de referencia, debido a la concavidad de la superficie. Existen dos pátinas químicamente bien diferenciadas. Una rellena la depresión estructural bajo el ojo del cerdo (¿?), que no forma parte del grafito, la intersección de la flecha con el lomo, la parte inferior (barriga del cerdo) y la cola. La otra recubre todo el trazo que conforma el resto de la figura.

Las primeras son posteriores al grafito e idénticas a la que se acumula en la depresión entre los trazos inferiores de la R de IVPITIIIR.

La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.

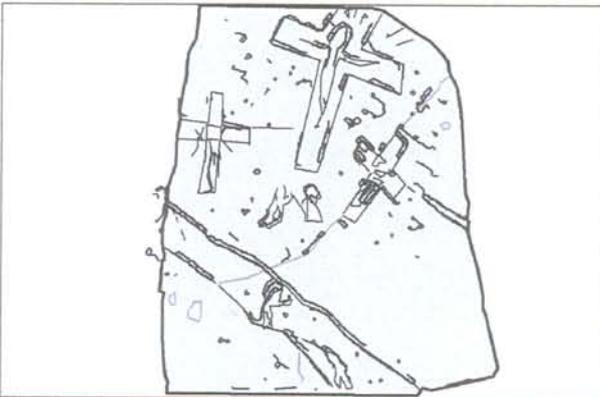




Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 12108 Cerámica T.S.H.

Caracterización

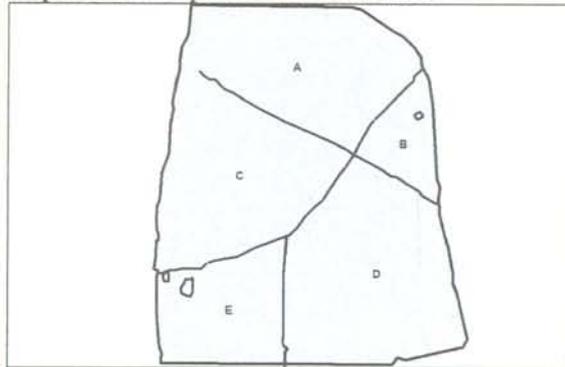


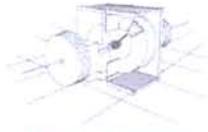
No hay pátina estándar en esta pieza. La tasa de cationes está zonificada. Hay picos de Cr (285 ppm), Cs (12.0 ppm) y Mn (1100 ppm).

La pieza se encontró fragmentada en origen, mostrando el fragmento A una película superficial negruzca de origen externo en algunas zonas.

Sobre fondo Kaptan. Cinco fragmentos. La deposición del fragmento superior (A) es composicionalmente distinta de las demás, las cuales a su vez son análogas entre sí. En B existe concreción indeterminada. Parece que el fragmento A ha sufrido una historia diagenética distinta a los demás.

En todo caso, la tasa de cationes de la pátina en cada fragmento es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.





Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

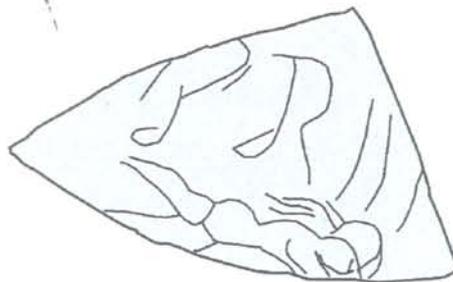
Nº 10976 Cerámica Común

Caracterización

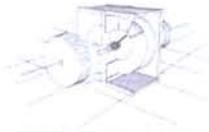


El sustrato está mayoritariamente compuesto por Si (72.6%), Al (8.30%), Ca (9.52%), Fe (5.30%), K (2.60%), Na (1.0%) y Ti (0.47%). Es firma espectral estándar para el resto de la serie, excepto para la pieza Nº 11415.

El fondo de contraste es de Kaptan. La homogeneidad del fondo (una función de Takagi) queda rota por las líneas que componen el grafito. La capa de pátina recubre toda la superficie, mostrando variación zonal en las dos estructuras de erosión visibles al ojo.



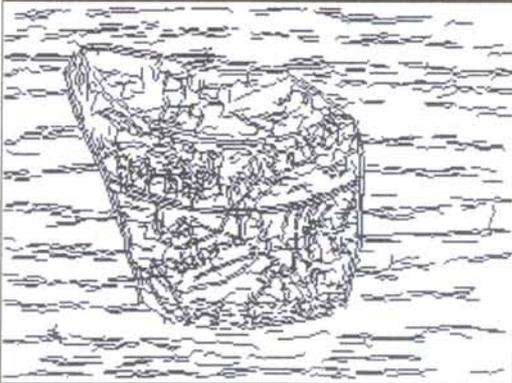
La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11039 Cerámica Común

Caracterización

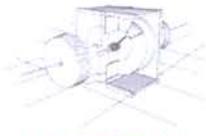


Firma espectral estándar. Hay picos de Sm (5.27 ppm) y Dy (4.45 ppm) correlacionados. La compleja geometría de la pieza no se refleja en la uniformidad de la capa de pátina, a excepción de la mediatriz axial del centro de la pieza, previa a la inscripción. Quiere esto decir que toda la pieza ha sido expuesta a un ambiente idéntico.

Sobre fondo de Mylar. Reseguir la pátina deriva en una estructura morfoestructural de superficie compleja, más allá de lo que capta el ojo.

Todas las estructuras muestran misma tasa de cationes.

La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



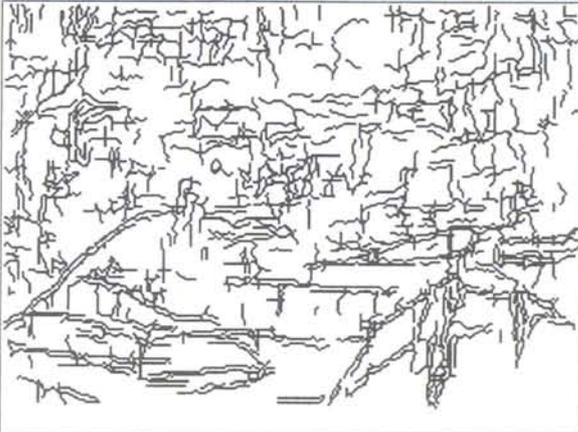
Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11013 Cerámica Común

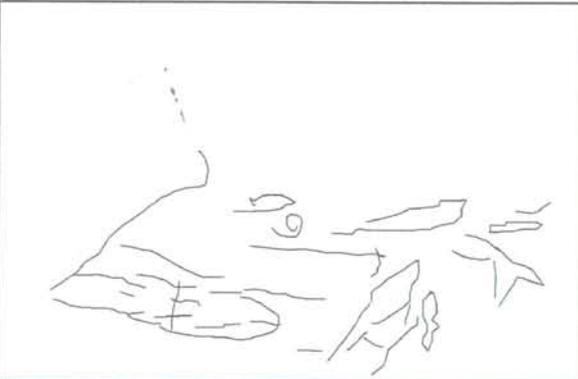
Caracterización

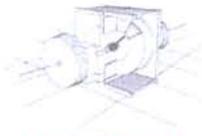


Firma espectral con datos insuficientes y de mala calidad debido a que no pudo resolverse correctamente.



Esta pieza no pudo resolverse correctamente. Tampoco existe registro del fondo (probablemente Mylar).

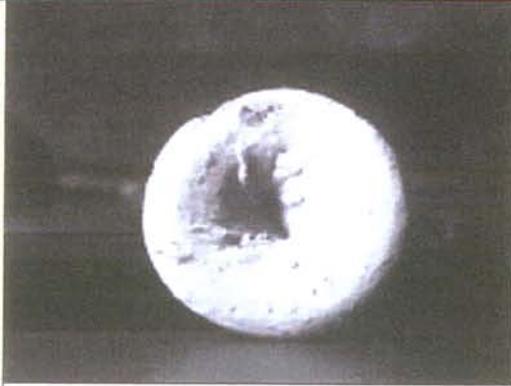




Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

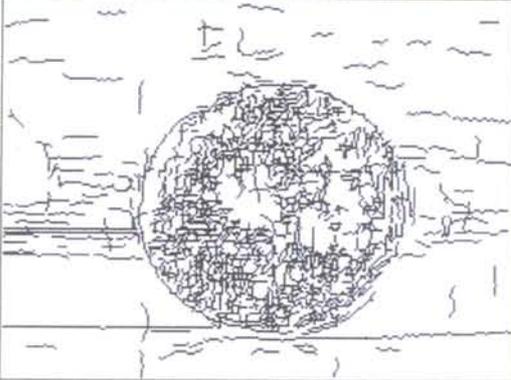
Nº 11019 Cerámica Común

Caracterización

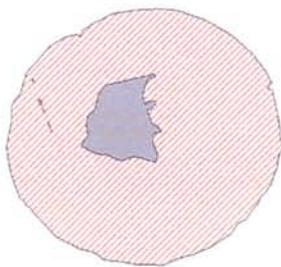


La geometría de la pieza, con una profunda cavidad en la parte central, impidió la adquisición correcta de datos espectrales.

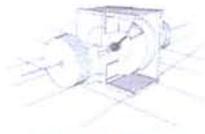
El análisis de esta pieza queda descartado por su escasa fiabilidad.



Vide supra.



La geometría de la pieza impidió un análisis de la misma.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

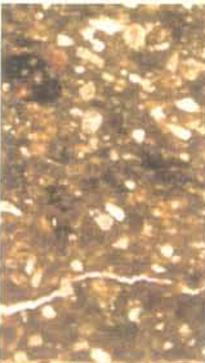
Nº 11415 Cerámica Común

Caracterización

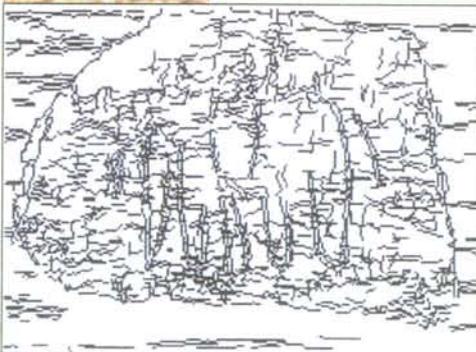


El sustrato está mayoritariamente compuesto por Si (76.23%), Al (4.30%), Ca (8.35%), Fe (10.30%), K (0.60%) y Ti (0.44%). Espectro de oligoelementos claramente dominado por Mn (1100 ppm). Se trata de una firma espectral individualizada del resto de la serie, excepto la Nº 12048 (vide infra). Se debe ello a que se trata de un tipo de cerámica especial bien documentada por el método arqueológico.

CORTE μ ESTRATIGRAFICO

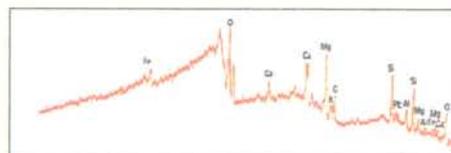
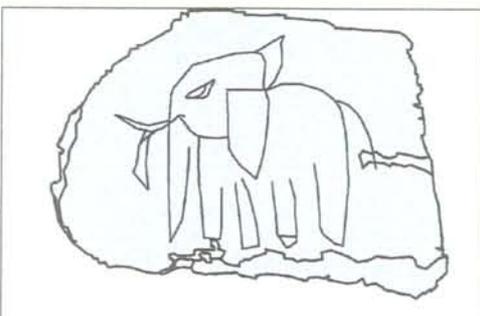


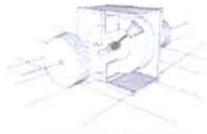
La tasa de cationes es claramente diferente en el sustrato y en las incisiones antropogénicas, debido al empleo de desgrasantes y al uso destinado para el objeto del que formaba parte la pieza.



El análisis morfoestructural, sobre fondo de Mylar, muestra una correlación casi exacta con una distribución tipo Fourier. Esta correlación ($R=0.99\%$) se explica por la especificidad de la composición del sustrato explica dicha correlación.

La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.





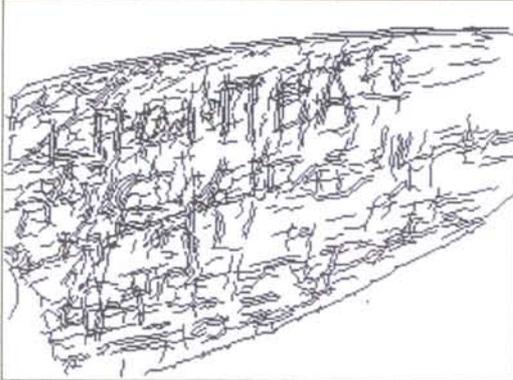
Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11420 Cerámica Común

Caracterización



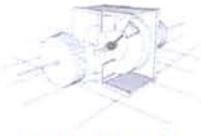
Presenta firma espectral de referencia. La tasa de cationes se cuantifica en el punto de corte de la línea oblicua arriba a la izquierda con el trazo vertical de la L, en el punto intermedio entre los cuernos del oryx y en la hendidura central que recorre la pieza de izquierda a derecha. La tasa medida es coherente con la del sustrato.



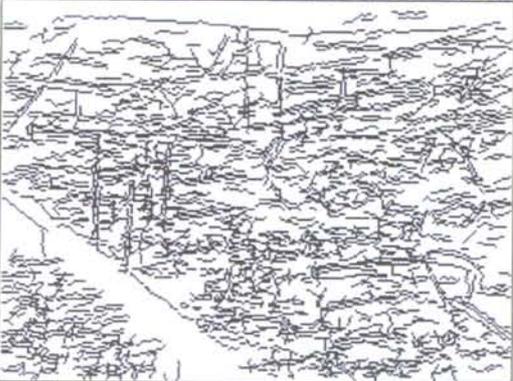
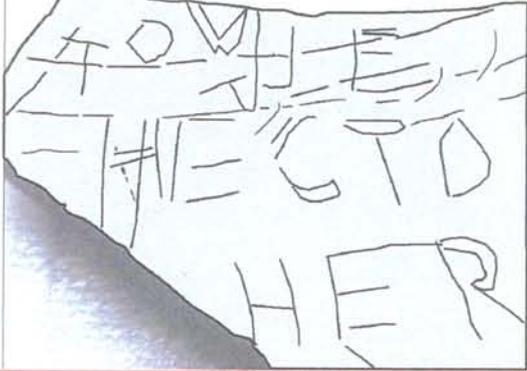
No existe fondo de corrección. Todas las estructuras morfoestructurales reconocibles tienen orientación preferencial en el eje SO-NE, excepto la hendidura alargada a la derecha de la A de LIIONIDA.

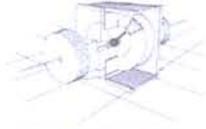


La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

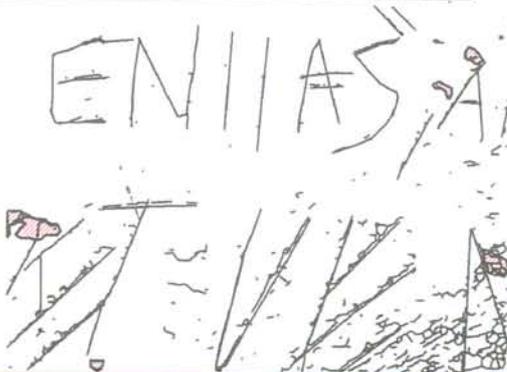
Nº 11423 Cerámica Común	Caracterización
	<p>Espectro de referencia con fuertes interferencias debidas al aterrizaje de la sonda en la hendidura superior derecha. Existe un fuerte pico de Co (36 ppm) y espúreos de Ce (65 ppm).</p> <p>La tasa de cationes muestra fuerte variabilidad intraespecífica, debido a la gran profundidad de ciertos trazos frente a la superficie erosionada de otros.</p>
	<p>Sobre fondo de Mylar. Los trazos del fondo de contraste coinciden con los del sustrato (una función multifractal), correlación típica que rompen los trazos verticales de algunas letras.</p>
	<p>La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.</p>



Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11425 Cerámica Común

Caracterización

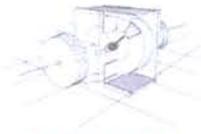


Espectro de referencia con sustrato mayoritariamente compuesto por Si (73.4%), Al (8.70%), Ca (9.26%), Fe (5.80%), K (2.30%), Na ($\approx 1.0\%$) y Ti (0.52).

La tasa de cationes es homogénea y coherente con la del sustrato.

El fondo de contraste utilizado fue Mylar. Los trazos del sustrato coinciden con una distribución multifractal.

La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán

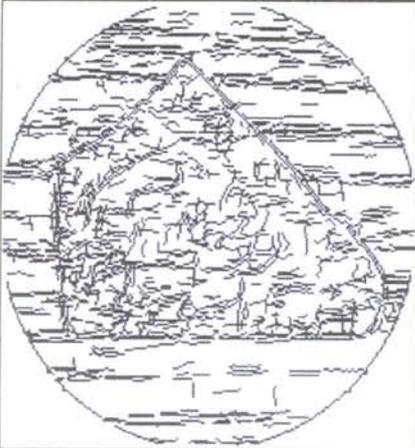
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11699 Cerámica Común

Caracterización



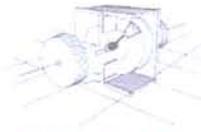
Espectro de referencia con fuertes especificidades (ver análisis de la pieza Nº 11709). La tasa de cationes está enriquecida en Ca respecto al sustrato en 3 de los 9 puntos analizados, sin que ello comprometa la homogeneidad de la pátina.



Sobre fondo de Mylar. No hay orientación preferencial. Los trazos del grafito son suaves y muestran giro de la pieza en los arcos y curvas, lo que provoca que no exista dirección preferencial.



La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11708 Cerámica Común

Caracterización

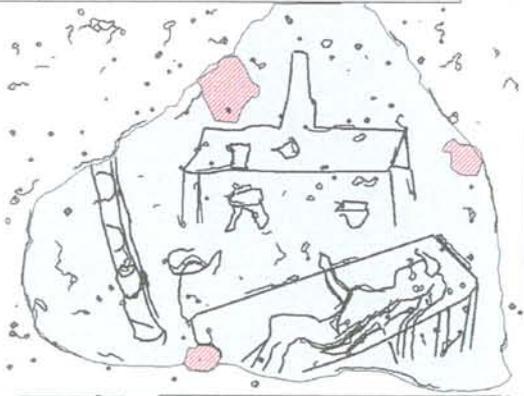


Espectro de referencia para la serie. Picos de Mn (921 ppm), Ni (223 ppm), Rb (147 ppm) y Sc (21.7 ppm), con valores de 0.37 ppm para Lu, 250 ppm para Cr y 62.0 ppm para Ce. Es semejante a la Nº 11423.

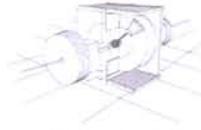
Hay señal de La (31.23 ppm) y Sm (5.18 ppm).



Fondo de contraste de Kaptan. Destacan los trazos del grafito, que muestran orientación sin preferencia espacial, frente a las estructuras de microerosión, que muestran débil dependencia longitudinal oblicua en el eje SO-NE.



La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 11709 Cerámica Común

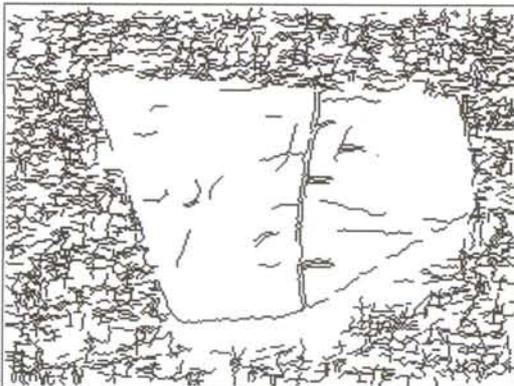
Caracterización



Espectro de referencia estándar para la serie, pero con desviaciones importantes que la asemejan a la pieza Nº 11699. No obstante, hubo interferencia procedente del pegamento que une los dos pedazos que conforman la pieza.

Existe un pico de Ni de 156 ppm por debajo del esperado (223 a 165 ppm), igual que en la pieza Nº 11418. Se trata del segundo espectro con menor contenido en níquel.

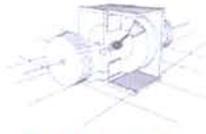
La tasa de cationes en los arcos de las letras S, O y G es coherente con una inscripción no moderna, lo que corrobora además el nivel bajo de Ni.



El fondo de contraste es Kaptan. La pieza no muestra una distribución homogénea. Se trata ciertamente de un resultado inesperado que se explica por la suavidad de los trazos y la poca profundidad de penetración en el sustrato.



La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Nº 12046 Cerámica Común

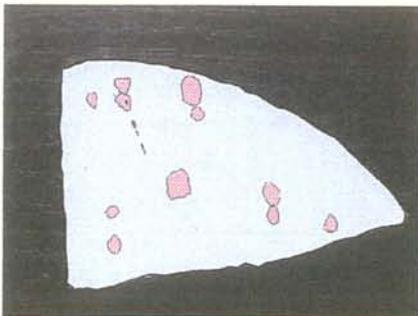
Caracterización



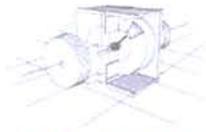
Espectro gemelo del obtenido para la pieza Nº 11420. Se analizan 11 puntos. Existen peculiaridades espectrales que la asemejan a las piezas Nº 11039 y Nº 10976, debido quizás a una historia diagenética postdeposicional análoga a aquellas, pero con especificidades.



El fondo de contraste es Mylar. A juzgar por la distribución espacial, orientación y profundidad de las incisiones parece que se trata de una pieza cuya historia habla de tres fases de grafitos independientes. La complejidad de la escena parece apoyar esta idea. Otra posibilidad es cierta secuencia en la construcción de los grafitos, pero a intervalos de tiempo distintos.



Se muestran los 11 puntos analizados. En todos ellos la tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.



Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

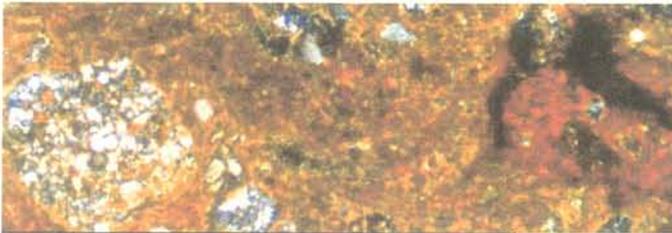
Nº 12048 Cerámica Común

Caracterización



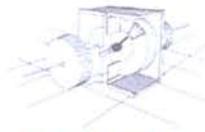
Espectro gemelo a la de la pieza Nº 11415. El sustrato está mayoritariamente compuesto por Si (76.23%), Al (4.30%), Ca (8.35%), Fe (10.30%), K (0.60%) y Ti (0.44%). Espectro de oligoelementos claramente dominado por Mn (1100 ppm). El espesor de la pátina negra superficial es mayor que en Nº 11415.

A la izquierda mostramos microfotografía de la zona de la barbilla del niño (¿?), en la cual se aprecia claramente la incisión curva.



La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.





Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

Muestra de Control



Caracterización

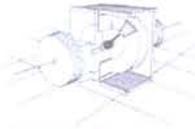
El espectro del sustrato es semejante al de las piezas N° 11380, N° 12108 y N° 11288.

Es visible un pico de **Ce** (63 ppm) y otro de **La** (32.39 ppm). Los trazos son muy profundos y no hay muestra de cepillado. Las marcas de erosión superficial son todas anteriores a las incisiones del grafito. Hay picos de **Zr** 166 ppm, **Y** 24 ppm, **Sr** 427 ppm, **Ga** 19 ppm, **V** 77 ppm, **Zn** 98 ppm, **Cu** 18 ppm y **Ni** 38 ppm. La distribución del vanadio es claramente zonal y muestra variación en su distribución espacial.

Sobre fondo de contraste de Mylar. No existen trazas del fondo de contraste debido a que la tasa de cationes en las incisiones está claramente enriquecida en **Ca** y **K** respecto al sustrato:

Fe₂O₃ 4.54%, **Al₂O₃** 16.26%, **MnO** 0.02%,
P₂O₅ 0.23%, **TiO₂** 0.70%, **MgO** 1.80%, **CaO**
21.69%, **Na₂O** 0.90%, **K₂O** 2.85% y **SiO₂**
50.86%.

La tasa de cationes está claramente enriquecida en **Ca** y **K**, amén de existir elementos traza modernos. Todo ello indica un grafito realizado con elementos punzantes de fabricación actual.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

1. ANALISIS DE PIEZAS OSEAS

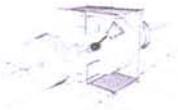
En esta sección se muestran los resultados del análisis de las piezas óseas, correspondiente a los objetos N° 12374, N° 12375, N° 12376, N° 12390, N° 12391, N° 12395 y N° 12430.

A diferencia de los otros objetos analizados, cuya naturaleza es únicamente mineral, los objetos óseos son de naturaleza organico-mineral. Esto va a implicar notables diferencias tanto en la estructura morfoestructural como en la composición química, lo que a su vez conlleva diferencias composicionales tanto de la pátina o barniz de contaminantes como a su distribución superficial. La diferencia más notable, visible ya al ojo desnudo, consiste en la alta porosidad y en la complejidad de la superficie de las piezas óseas frente a la superficie homogénea y obviamente más uniforme de las cerámicas. Esta compleja *orografía* de las piezas óseas presenta porosidades, cavidades, fisuras y todo un elenco de estructuras tridimensionales que determinan una concentración claramente zonal de la capa de contaminación.

Pero, amén de esas diferencias, nos encontramos aquí ante un sustrato con alto contenido orgánico, lo que a su vez determina complejas interacciones y reacciones entre los contaminantes atrapados en dichas cavidades y el propio sustrato, reacciones que dan lugar a distintos complejos químicos que tienen un correlato espectrográfico altamente diferenciado y complejo. A dicha complejidad contribuye, y no en menor medida, el hecho de que las cavidades son lugares idóneos para que medren bacterias, añadiendo así toda una serie de compuestos bioquímicos derivados de los procesos de biodegradación a los, finalmente, también contribuyen hongos y raíces de vegetales que encuentran en el hueso un sustrato de enraizamiento y obtención de nutrientes.

Por todo ello, para el estudio de estas piezas biogénicas es más oportuno el empleo de las técnicas de análisis por haz iónico, frente a la utilización de espectroscopía en rayos X inducida por protones (PIXE), tal cual aquí se plantea. Por otra parte, la técnica PIXE es insensible a los rayos X de baja energía procedentes del C, N y O, elementos mayoritarios en los huesos, amén de presentar espectros fuertemente dominados por el Ca. Frente a esto, las técnicas de haz de iones (específicamente la retroespectrografía Rutherford o RBS) permiten realizar análisis cuantitativos de los elementos principales en función de su masa y profundidad, lo que la hace ideal para analizar la pátina o barniz de contaminantes depositados en las estructuras óseas. El diámetro del haz varía entre 1 y 50 μm , aunque pueden lograrse diámetros de haz de hasta 200 μm .

Para el estudio de estas piezas se utilizará la técnica RBS al objeto de obtener un espectro de concentración relativa de Pb y Ca respecto a la distancia de penetración de la pátina, tanto en las incisiones que forman el grafito como en áreas no interesadas por dichas incisiones.

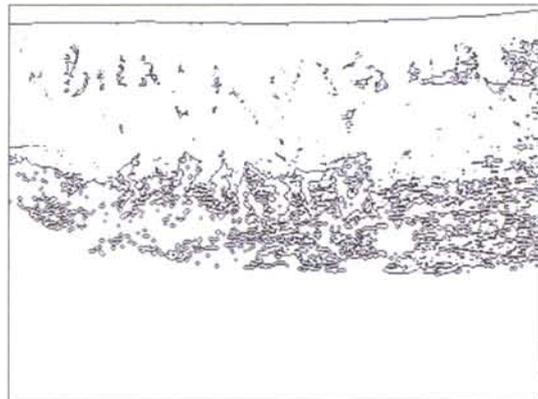
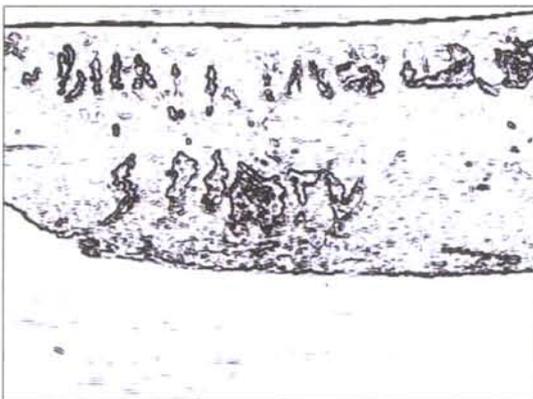


Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

PIEZA Nº 12374



Izquierda: fotografía de la pieza. Derecha: Incisiones analizadas mediante RBS



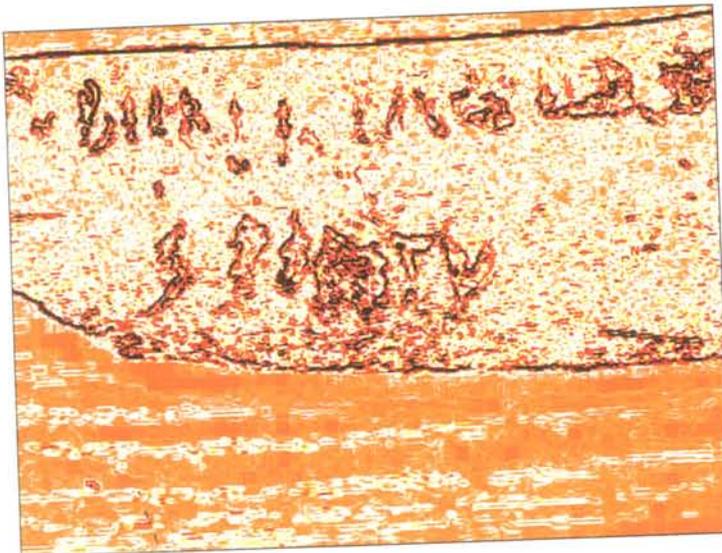
Izquierda: fotografía procesada. Derecha: Incisiones de resalte



Fotografías compuestas a partir de perfiles cualitativos de las concentraciones relativas de Ca (izquierda, en color morado oscuro) y Pb (derecha, en color blanco) normal a la superficie de la pieza.



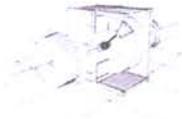
Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



A partir de los mapas de concentración de elementos, obtenidos mediante rastreo RBS, se observa la concentración preferente de Ca, Fe y Mn, así como altos niveles de materia orgánica, en las incisiones que forman el grafito (color morado, izquierda superior) y la concentración de Pb (izquierda inferior, color naranja).

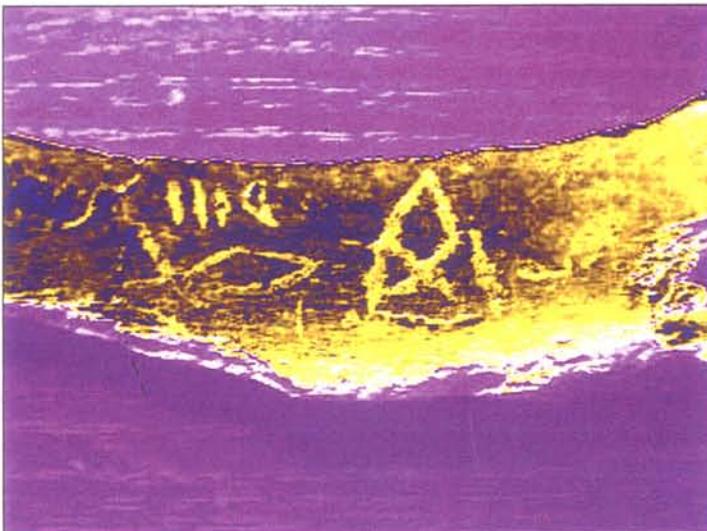
Los primeros elementos tienden a concentrarse en las fisuras de las incisiones y en las cavidades naturales del hueso, lo que demuestra uniformidad de deposición de la pátina.

El mapa de distribución de Pb muestra homogeneidad y uniformidad en la deposición, lo cual tomado en conjunto indica que el grafito ha sufrido la misma historia deposicional que las superficies no incisas.



Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

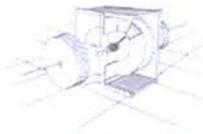
PIEZA N° 12376



Concentración de Ca y su distribución (en amarillo). Se observa concentración homogénea tanto en la superficie como en las incisiones. Hay gradiente de concentración decreciente hacia los bordes de la pieza, reflejo del proceso de descalcificación natural del hueso.

También existe una zona deficiente en Ca situada en la incisión curva del inferior del grafito central (en oscuro en la fotografía).

No existen cavidades de interés en la superficie, que muestra relativa planaridad. Es de suponer que los grafitos en hueso debían realizarse, precisamente, en las zonas más planas y homogéneas de los huesos, zonas en las que es más fácil crear incisiones precisas.



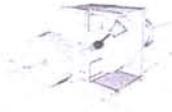
Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



La concentración relativa de Pb (foto superior izquierda, color blanco) muestra deposición homogénea, a excepción de una extensa región en la parte superior derecha, región que coincide con alta concentración de Ca (véase fotografía anterior).

La reconstrucción tridimensional de la zona central de la pieza, generada mediante integración de las señales de retorno de la sonda, perfila claramente las incisiones y su grado de profundidad. La imagen esta rotada 33° en los ejes X, Y y Z.

El mapa de distribución de Ca y Pb muestra homogeneidad y uniformidad en la deposición, lo cual indica que el grafito ha sufrido la misma historia deposicional que las superficies no incisas



Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

PIEZA N° 12390



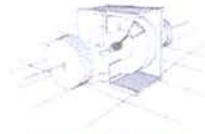
Esta pieza no presenta problemas al tratarse de una superficie sin cavidades ni perforaciones y altamente homogénea. En la fotografía se muestra invertida al objeto de analizar la línea de fractura que aparece en la parte superior izquierda.

La acumulación de pátina de contaminantes muestra clara preferencia por las incisiones del grafito, más específicamente allí donde estos trazos son más profundos.

En la fotografía central se muestra una ampliación (posición de lectura) de la zona DIII. Se trata de una imagen RBS integrada. Sobre el fondo verde de la superficie (a $59 \mu\text{m}$) resaltan puntos intensos (azul y blanco) que indican profundidades $>59 \mu\text{m}$ (fisura en la parte inferior derecha, trazos AD MA y R -línea superior- y DII -línea inferior-).

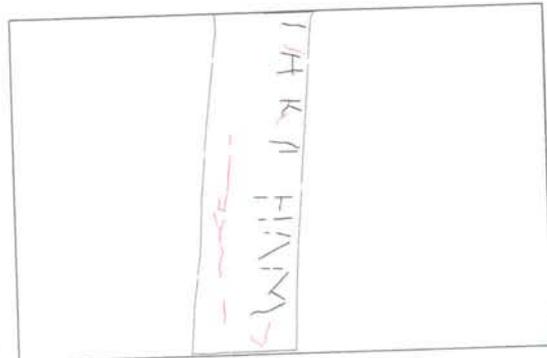
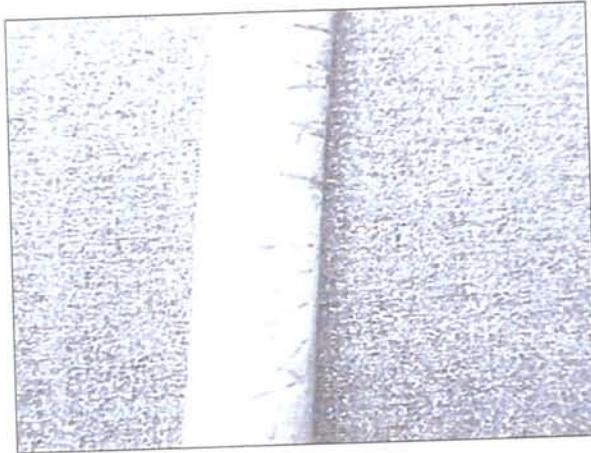
La fotografía inferior es una RBS con los valores medios de profundidad superficial (azul claro, menos profundidad, negro más profundidad).

La acumulación de contaminantes es idéntica en los trazos del grafito y en la fisura del hueso.



Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

PIEZA N° 12391



Esta pieza no rindió imágenes RBS interpretables debido a su geometría cilíndrica. En todo caso, los espesores de la pátina siguen geometría espacialmente preferencial debido a la superficie.

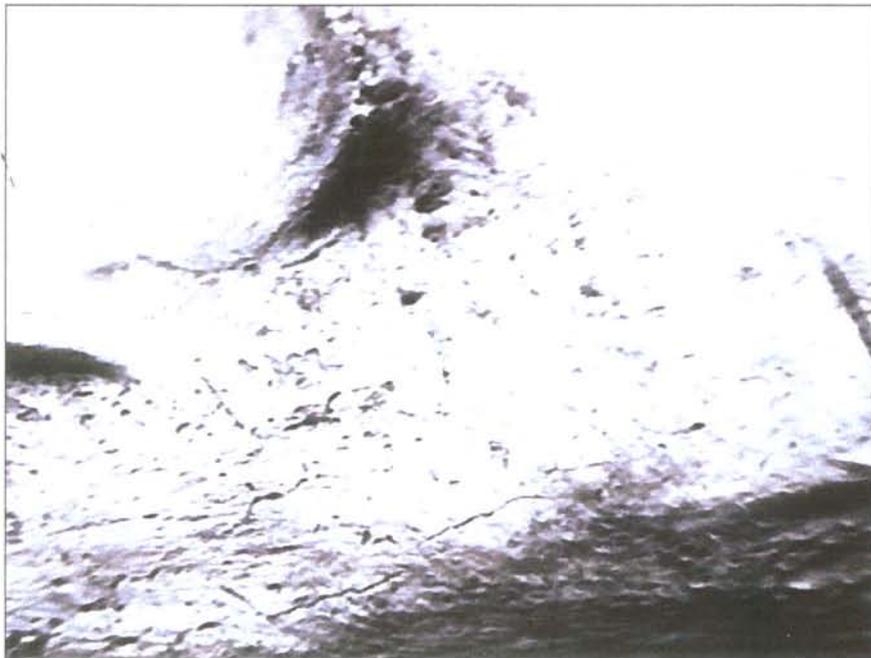


Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

PIEZA N° 12395

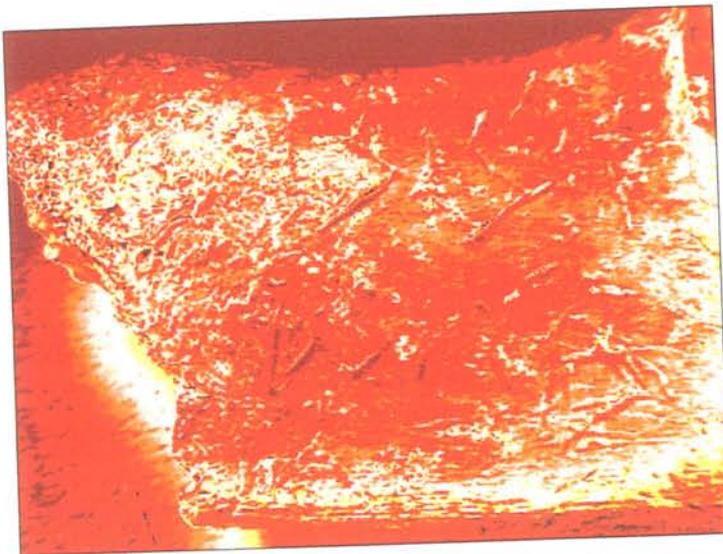
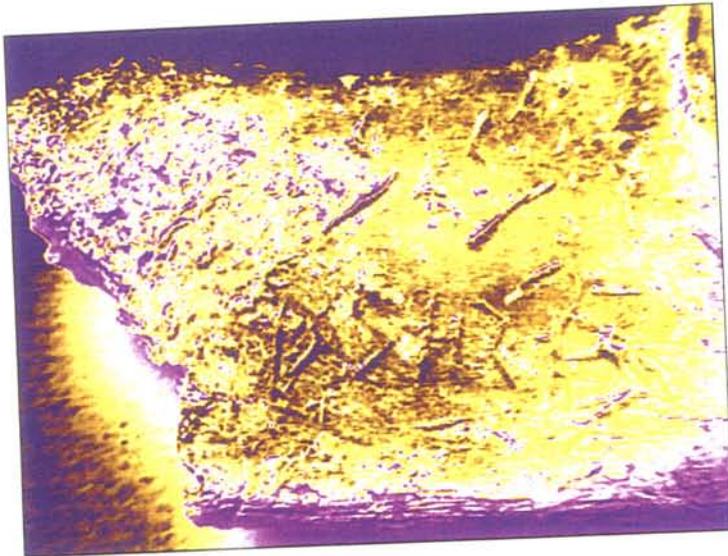


Fotografía de la pieza n° 12395. Se trata de una superficie compleja, altamente porosa y que muestra gran número de canales de perforación, cavidades y estructuras endógenas





Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



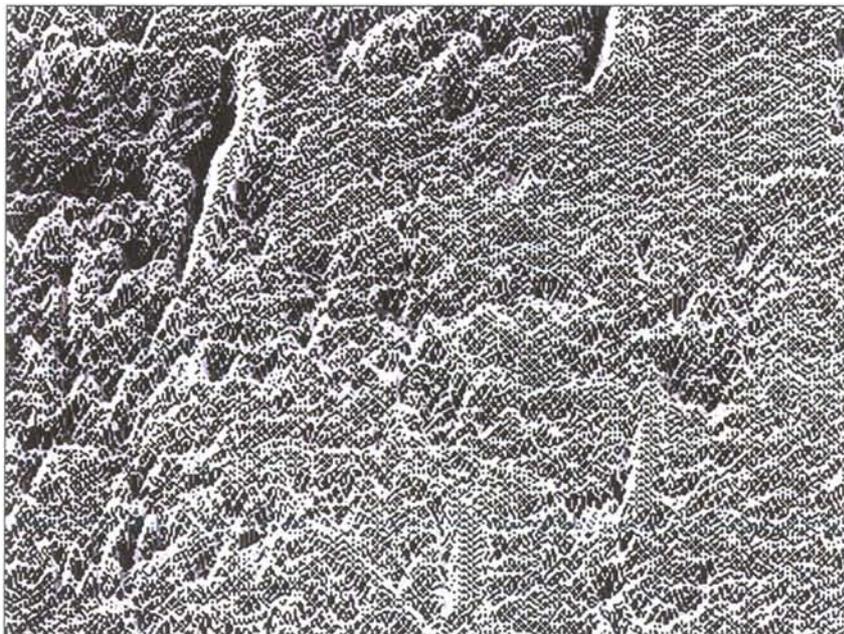
Las imágenes RBS crecen en complejidad según nos aproximamos a la zona distal del hueso, donde la porosidad aumenta provocando una mezcla de elementos acumulados.

Probablemente el punto más interesante sea la estructura vacuolar que separa la S y la I de OSIRIS. Lo es porque en ella los niveles de Ca y Pb pueden tomarse como intermedios para toda la pieza, sirviendo de referencia para discernir que el grafito ha sufrido idéntica exposición que el resto de la superficie en la que está inscrito.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



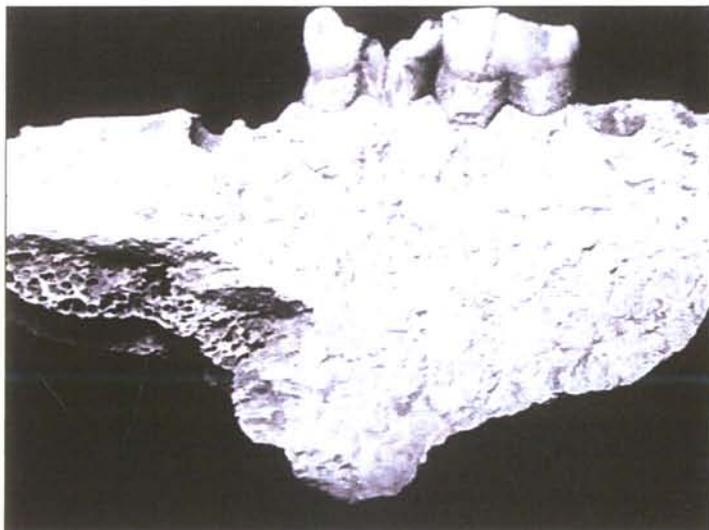
Detalle tridimensional ($X=33^\circ$, $Y=33^\circ$, $Z=33^\circ$) de la estructura vacuolar. Arriba a la izquierda se observa el trazo final de la segunda S de ISIS. También se observa la planicie entre ISIS y OSIRIS, una superficie homogénea y de escasa porosidad, que permite medir la profundidad relativa de los trazos.



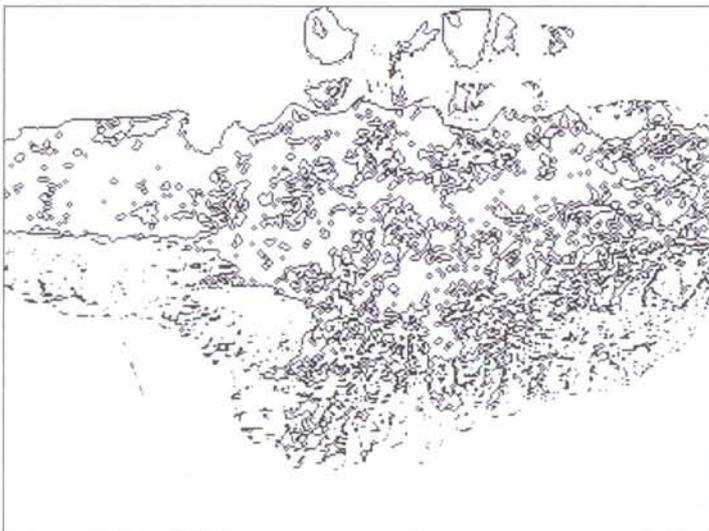
Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

PIEZA N° 12430



Se trata de la pieza más complicada y que rinde resultados de difícil interpretación. La superficie muestra todo tipo de artefactos de daño estructural combinados con características inherentes al tipo de objeto (líneas de crecimiento óseo, zonificación de elementos traza de distribución anisotrópica, fuertes variaciones en la planaridad, cavidades de gran complejidad estructural, etc.)

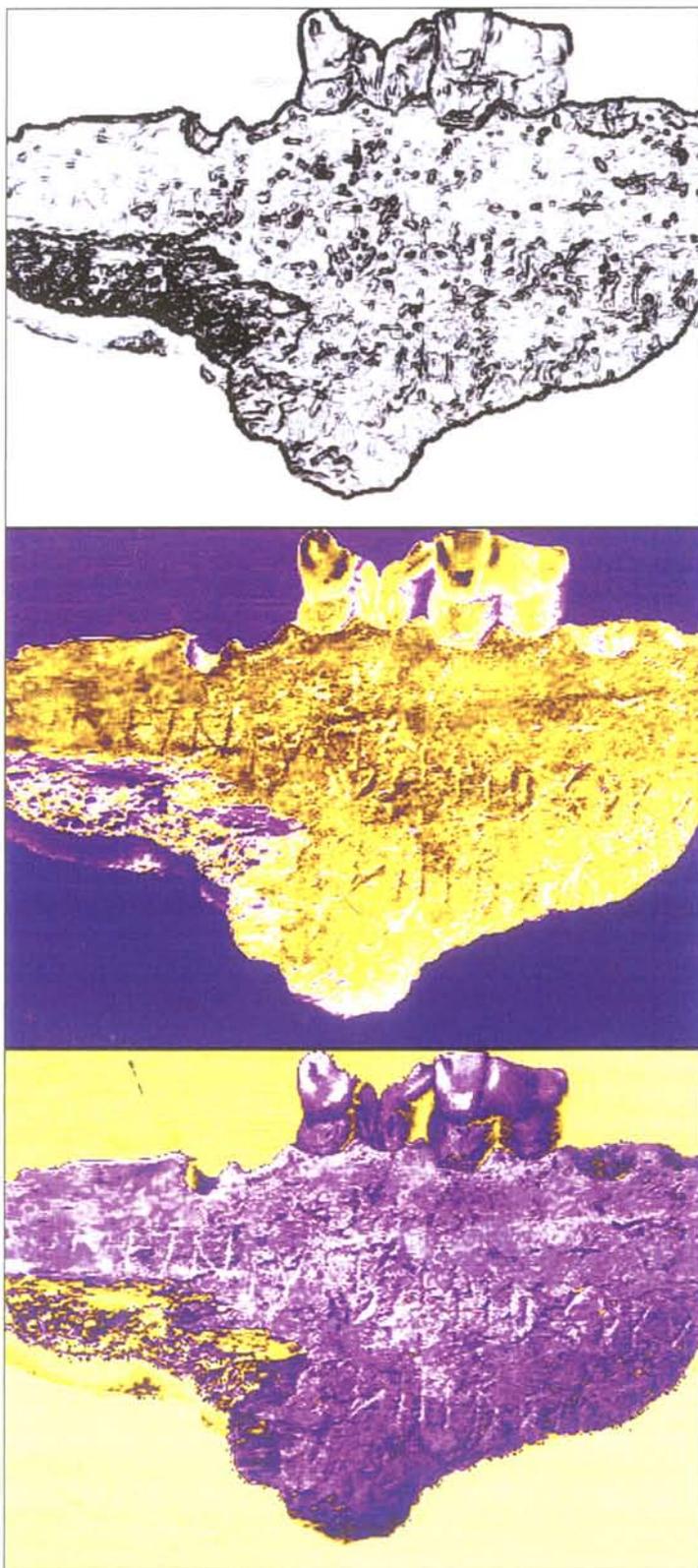


La obtención del mapa de bordes, a partir de la imagen de adquisición, resalta gran número de defectos estructurales. El cálculo de la altura de vuelo de la sonda, en estas circunstancias, requiere ser ajustado a cada una de las zonas, lo que hace difícil integrar globalmente los resultados. Claramente la superficie fue incisa mucho después de haber sufrido procesos de degradación fisicoquímicos y biológicos.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



La dificultad a la hora de hacer reposar la pieza sobre el banco de exploración provoca, además, que la sonda no pueda reseguir la superficie en trayectorias ortogonales a la misma.

Ajustamos la sonda a una profundidad de rastreo de entre 0 y 2500 μm y se calibran los detectores para las señales de Sr, Cu y Ca en todo ese rango; en el trayecto de regreso, se calibran los detectores para la detección de Pb y Ca a una profundidad de entre 15 y 2360 μm .

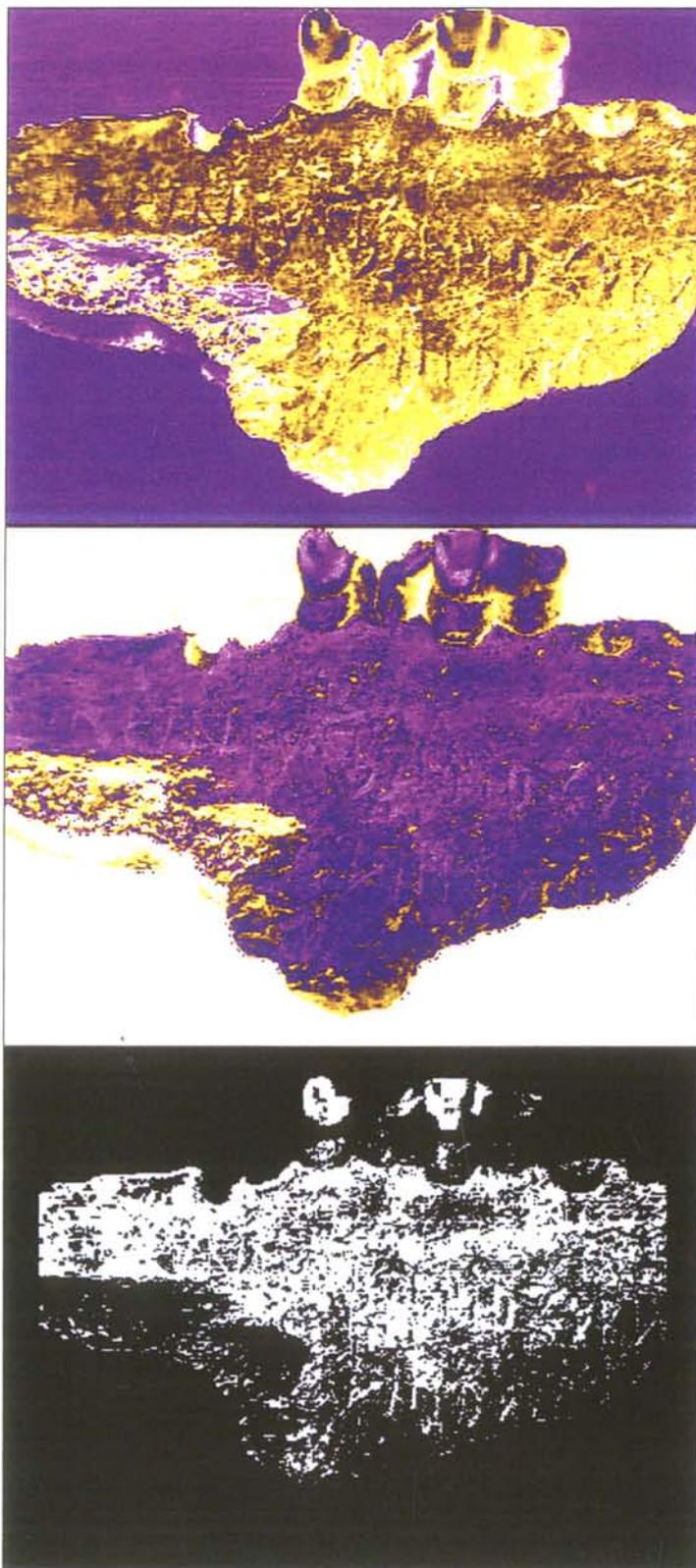
En ambas fotografías se representan los conteos para Sr (arriba, en color negro) y Pb (abajo, en color blanco). En ambos casos los trazos del grafito mantienen concentraciones relativas similares a las dos bandas estructurales que recorren la pieza de izquierda a derecha.

Nótese que las concentraciones de Pb muestran preferencia por las incisiones del grafito, pero que las del Sr no aparecen en uno de los trazos de la D final, a la derecha (CORD). Se trata del borde de la pieza, por lo que quizás la profundidad de la zona sea superior y escape al detector.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

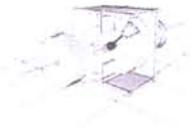


Mismas fotografías (rastreo de Sr, Cu y Ca, arriba, y Sr y Pb, centro) para mayor profundidad de rastreo.

Las concentraciones de Cu-Ca (amarillo) y Sr (negro) se mantienen espacialmente constantes, pero comienzan a darse dominancias en la señal de estroncio procedente de las coronas de los dientes.

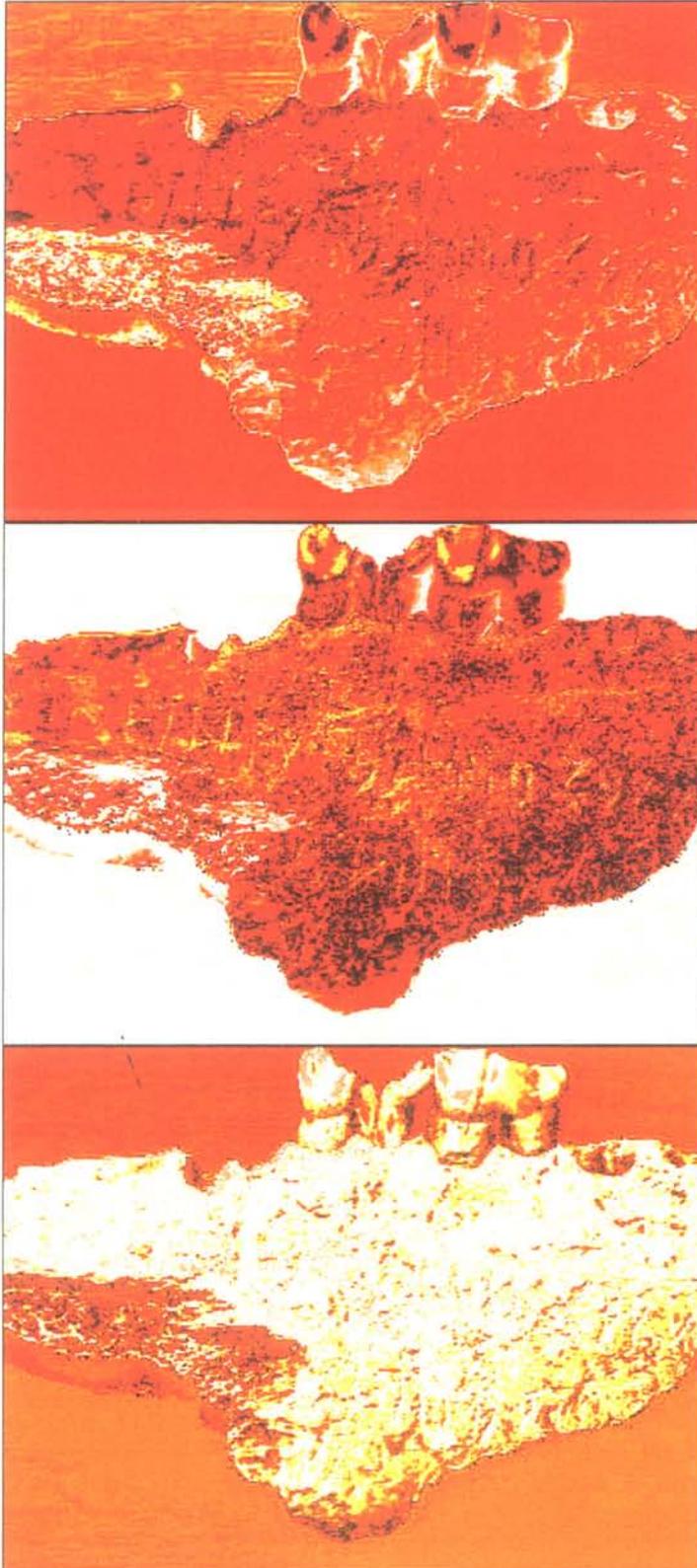
La distribución del Pb resigue las incisiones del grafito, pero comienzan a aparecer también fuertes retornos de la señal en zonas de las piezas dentales. A esta profundidad, la señal de Pb en la última palabra de la primera línea del grafito comienza a debilitarse considerablemente.

Intentamos realizar una perfilometría de la pieza (registramos solo las señales de retorno más potentes) en un barrido general de la pieza (fotografía inferior). En blanco los puntos sondeados de mayor altura; en negro los puntos donde no hay señal de retorno (cavidades, vacío y canales profundos). No es visible el grafito.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

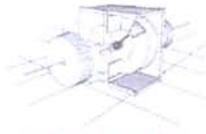


Adquisición de señales para Mn, Fe, Zn, Pb y Sr.

Se encuentran elevadas concentraciones a profundidades de entre 0 y 200 μm en las líneas de interfase óseas (líneas de crecimiento del hueso y de las piezas dentales), así como una acumulación de Pb de origen diagenético en las porosidades y bordes de la pieza. Parte de las letras del grafito interesan dichas líneas.

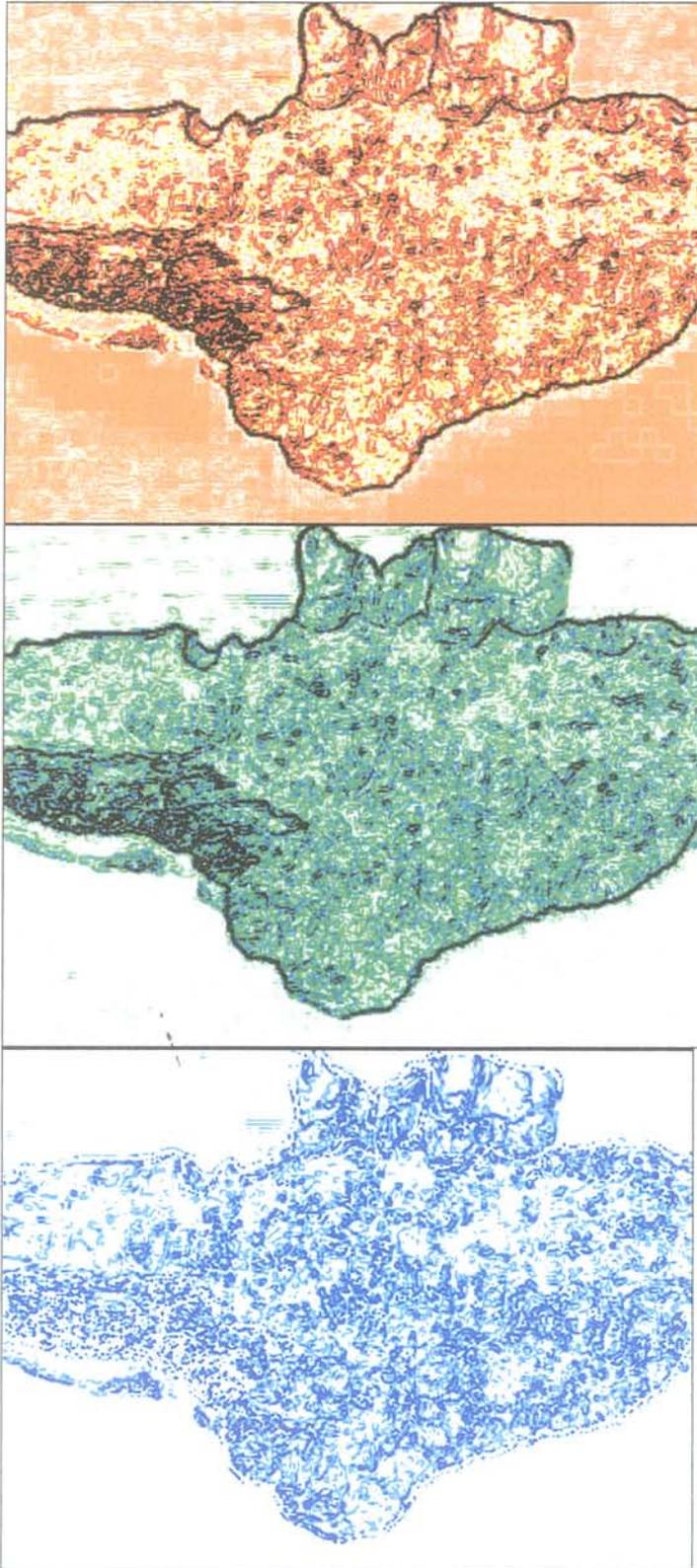
Mapa de distribución elemental de S, Cu, Fe y As para 100 μm (fotografía central). La distribución espacial de S y Fe está fuertemente correlacionada.

Fotografía general (inferior) de la señal combinada de Ni, V, Mo y Co. La señal es nula a la profundidad estudiada (no hay restos de utensilios de incisión modernos).



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



Serie de análisis de microestructuras histológicas (sistemas haversianos, laminae y lagunas y canales osteocíticos e intersticiales).

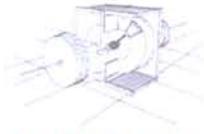
Las partes más profundas y porosas muestran concentraciones típicas de la firma de depósitos de cuarzo detrítico y óxidos de hierro (probablemente goetita). Los puntos negros ampliamente dispersos son nódulos ferruginosos (fuerte señal de Fe) con fragmentos de cuarzo monocristalino (0.1 mm de tamaño).

En la fotografía central, imagen de las señales combinadas de Sr/Ba > 3.00 y Pb/Zn > 1.15.

En la fotografía inferior, imagen de las señales combinadas para diversos ratios (La+Ce+Lu frente a Gd+Dy+Y).

A 300 μm se detecta gradientes decrecientes de concentración de Ba, Ce, Cr, La, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr y V. No obstante, hay cierto enriquecimiento en tierras raras en algunas zonas porosas.

La cuantificación de Sr, Cu, Ca y Pb en los trazos del grafito y en las fisuras del hueso es la esperada para un objeto que ha sufrido una misma exposición ambiental una vez efectuados los grafitos.



Rubén Cerdán

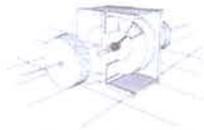
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

2. CONCLUSIONES

Examinados los resultados obtenidos **no encontramos razones que pongan en duda la afirmación de que los grafitos incisos en las piezas óseas analizadas no han sido realizados en época actual.**

La pieza N°12391 no pudo ser analizada. Especial mención merece la pieza N° 12430. Para dicha pieza nos enfrentamos a especificidades que tienen su correlato en los resultados obtenidos. Para empezar, se trata de una pieza de grandes dimensiones que muestra toda la complejidad de un sustrato anisotrópico morfoestructuralmente. Existen zonas altamente porosas y zonas afectadas por desestructuración superficial inherente al sustrato, coexistiendo con regiones relativamente isotrópicas y homogéneas. Las profundidades son muy variables. Por todo ello, al criterio de validez aplicado, es decir, la correlación entre la existencia de acumulación de contaminantes en cavidades no intencionales y las depositadas en las incisiones que conforman el grafito, debemos añadir otro criterio dirimente. En este caso dicho criterio es la existencia de partículas minerales exógenas que deben coexistir tanto en dichas cavidades como en las zonas más profundas de las incisiones.

Dicho criterio se cumple al haberse demostrado que las partes más profundas y porosas muestran concentraciones típicas de la firma de depósitos de cuarzo detrítico y óxidos de hierro (probablemente goetita). Así mismo, encontramos nódulos ferruginosos (fuerte señal de Fe) con fragmentos de cuarzo monocristalino (0.1 mm de tamaño) ampliamente dispersos pero con una distribución coherente con una historia de idéntica exposición del sustrato y las incisiones.



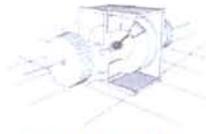
Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

A1. CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que llegamos, una vez examinadas las piezas espectroscópicamente y mediante microscopía SPM, y utilizando como criterio la *existencia o ausencia de diferencias en la composición química de la pátina que recubre las incisiones artificiales, respecto a aquella que recubre la superficie más externa de las piezas estudiadas*, son las siguientes:

1. se detecta una anomalía de aluminio en la pieza N° 11428, cuyo espectro es por otra parte nominal. La anomalía surge durante la deconvolución del espectro obtenido respecto al espectro estándar, aislándose valores muy altos de C y Al (13.0%). No obstante, los valores de Al son sólo zonalmente altos (el máximo de toda la serie de piezas es de 8.11%), lo cual no compromete el resultado global, a saber: la tasa de cationes de los grafitos y del sustrato es homogénea.
2. la pieza N° 11459 muestra un espectro complejo. Las incisiones son muy profundas, lo que ha erosionado el sustrato provocando intrusión. La tasa de cationes muestra valores muy elevados de Ca y K frente a valores estándar de Ti. En todo caso, la propia geometría de la pieza y la existencia de zonas desconchadas a posteriori provocan estas peculiaridades. La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.
3. las piezas N° 11013 y N° 11019 no pudieron resolverse por problemas técnicos.
4. la pieza N° 11423 muestra un espectro de referencia con fuertes interferencias debidas al aterrizaje de la sonda en la hendidura superior derecha, lo que no es imputable a la pieza. No obstante, la tasa de cationes muestra fuerte variabilidad intraespecífica, debido a la gran profundidad de ciertos trazos frente a la superficie erosionada de otros. No creemos que ello deba comprometer la autenticidad del grafito.
5. se detecta una anomalía de vanadio en la pieza N° 11419, cuyo espectro es por otra parte nominal. La tasa de cationes de los grafitos y del sustrato es homogénea, excepto en un punto, en el que encontramos valores altos de vanadio (84 ppm). La pieza debe darse por auténtica al encontrarse explicación para la presencia del vanadio una vez realizada analítica EDAX y XPS, según comentamos a continuación.



Rubén Cerdán

Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

A la vista de lo anterior, dadas las condiciones de partida, los criterios de veracidad definidos y los resultados combinados de las analíticas, nuestra conclusión es que **no existen razones para creer que las piezas estudiadas han sido manipuladas en época reciente para inscribir en ellas los grafitos que hoy muestran.**

Esta conclusión la hacemos extensible incluso a la pieza N° 11419, y ello pese a que la misma muestra altos valores de vanadio. Más que la presencia de dicho elemento lo que habla en contra de la veracidad de esta pieza es, precisamente, su ausencia o presencia limitada en las demás piezas, junto con el hecho de que desconocemos qué mecanismo postdeposicional pudiera explicar su acumulación en las capas más superficiales de la pátina. Para certificar dicha anomalía se realizó un análisis XPS y EDAX sobre la pieza, cuyas microfotografías y espectros se presentan en el Anexo.

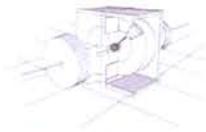
Debemos recordar que el vanadio ciertamente no debe estar presente en esas concentraciones en este tipo de objetos, como demuestra su ausencia en el resto de piezas. Ocurre, no obstante, que las piezas han sido manipuladas, en virtud del método arqueológico, y que las mismas han sido expuestas a un entorno altamente tecnificado donde, precisamente, el vanadio es ubicuo. De hecho, en tres piezas se encontraron restos de fibra de poliéster, identificada como Mylar, ampliamente utilizada en embalajes y aplicaciones de laboratorio y, de hecho, utilizada como fondo de contraste en laboratorio, lo cual es absolutamente normal una vez documentado todo el proceso que se ha seguido en su manipulación *in labo*. Lo mismo puede predicarse de la presencia en algunas piezas de restos de adhesivos elastoméricos, utilizados por los arqueólogos en la restauración de dichas piezas a partir de fragmentos.

Ocurre lo mismo con el vanadio, que se utiliza masivamente en la fabricación de los objetivos de los equipos de espectroscopía en rayos X. Más específicamente, se emplea el pentóxido de vanadio (V_2O_5) en el recubrimiento de las lentes por su propiedad de inhibir la transmisión de rayos ultravioleta en el vidrio.¹ De haberse encontrado además altos valores de molibdeno, cobalto, níquel y hierro en la misma zona donde se detectó el vanadio, nuestra conclusión hubiese sido claramente desechar la pieza N° 11419.

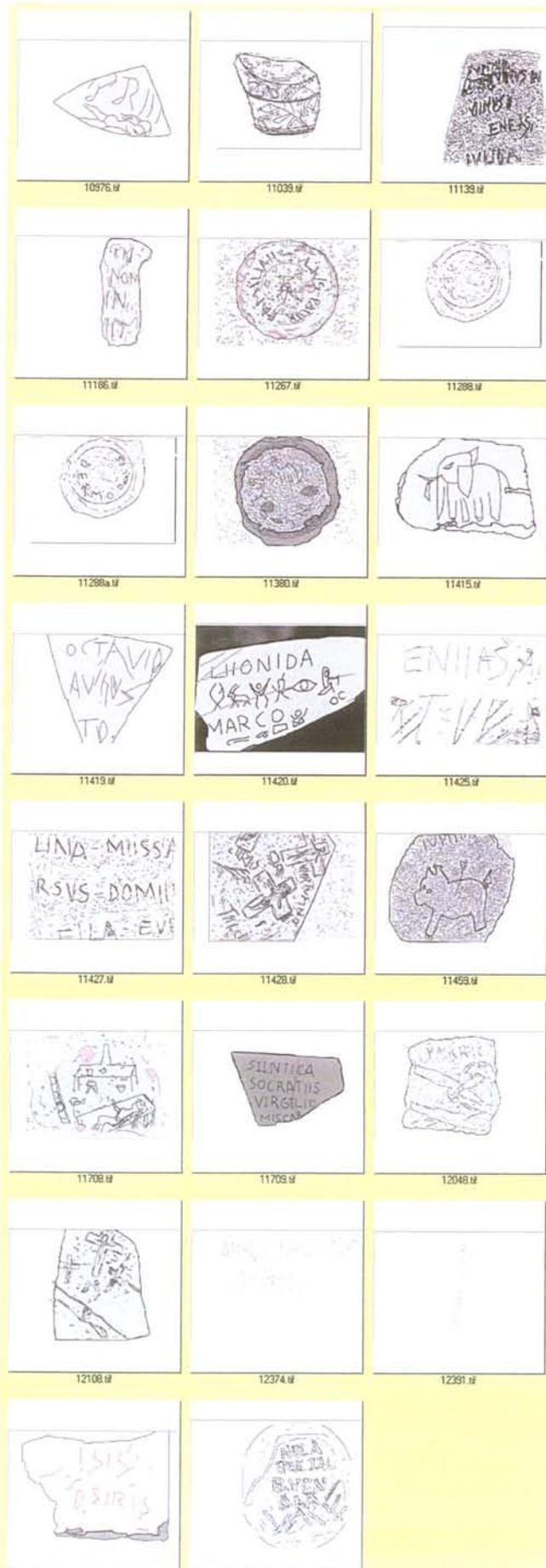
Nada de ello ocurre.

Los análisis se realizaron en los laboratorios de espectroscopía nuclear del CEA-CNRS, CE de Saclay, 91191 Gif Sur Yvette, Francia.

¹ Véase pgs. 1014-1015 de *Diccionario de Química*, Hawley, Ediciones Omega, S.A., 1993

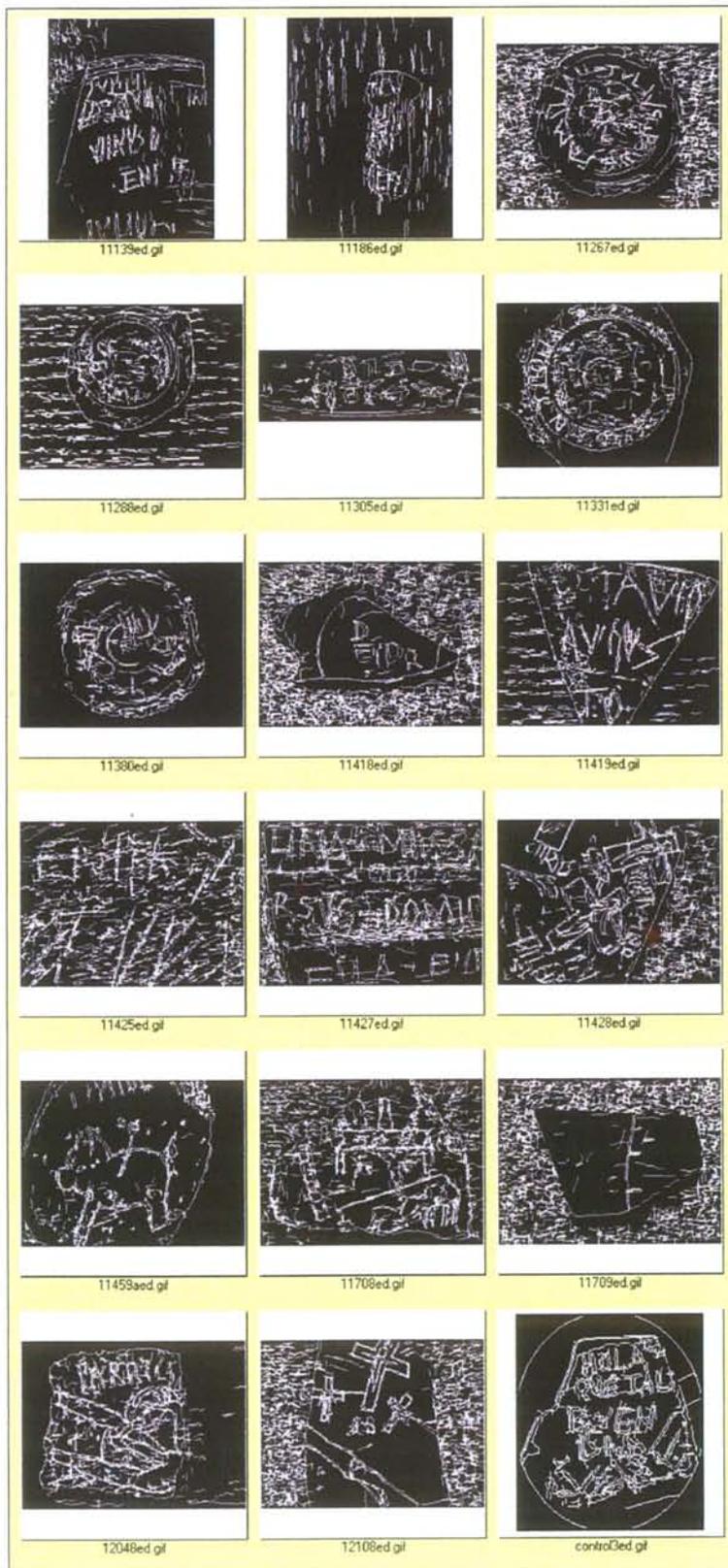


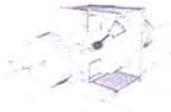
Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



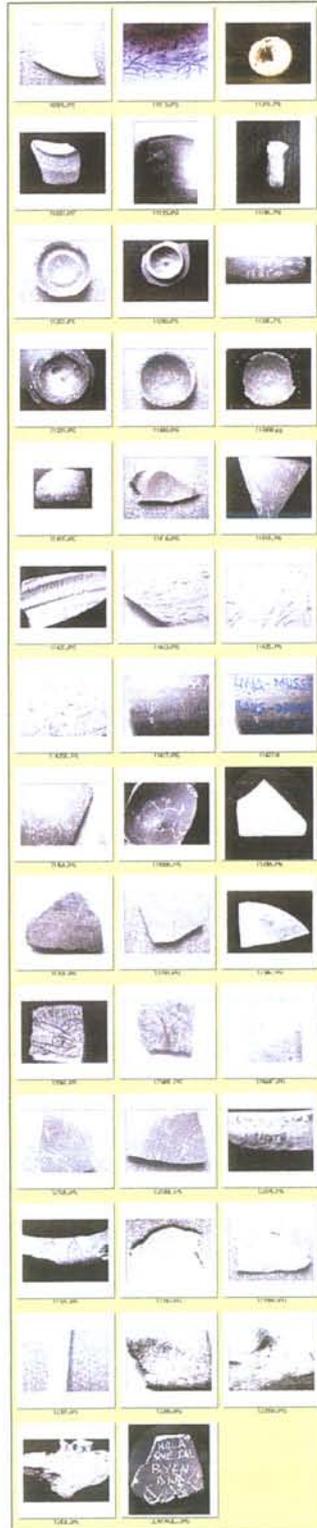


Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



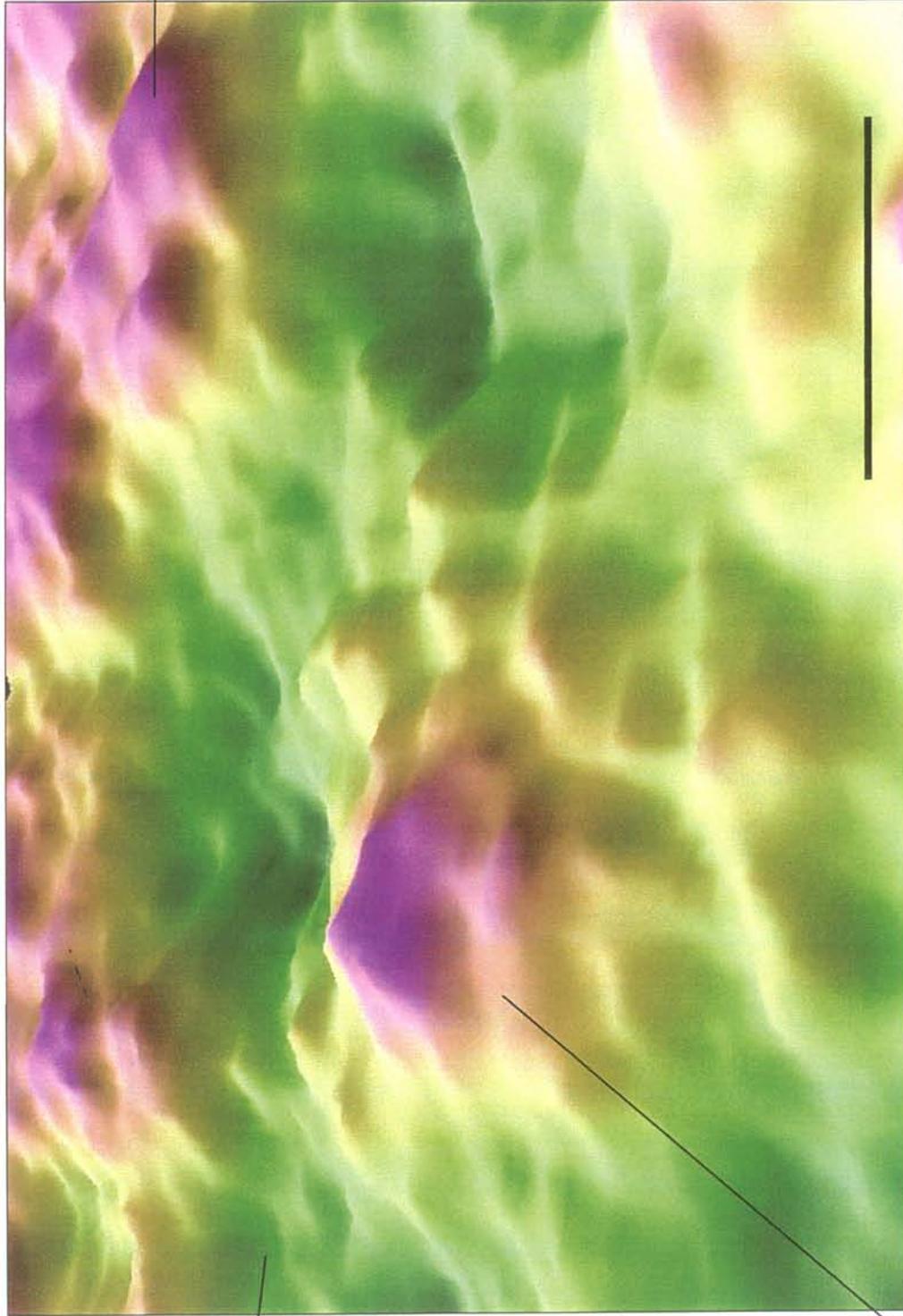


Rubén Cerdán
Casa 4, Nafarrate - 01170 Legutiano - ARABA
Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com





Rubén Cerdán - Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



VANADIO

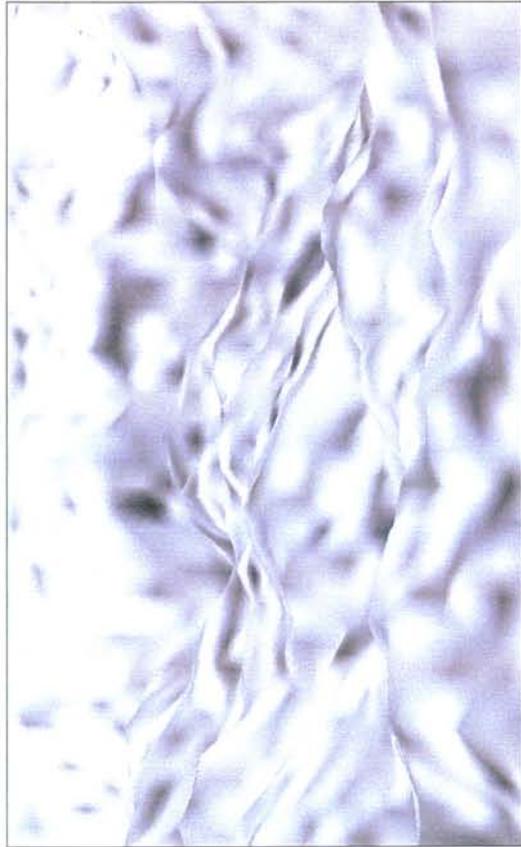
SUSTRATO

Acumulación de V, Ni y Zn en borde de incisión de grafito.

Microfotografía en falso color. XPS de zona 374BED de la pieza N° 11419. Escala 2 micras.



Rubén Cerdán - Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



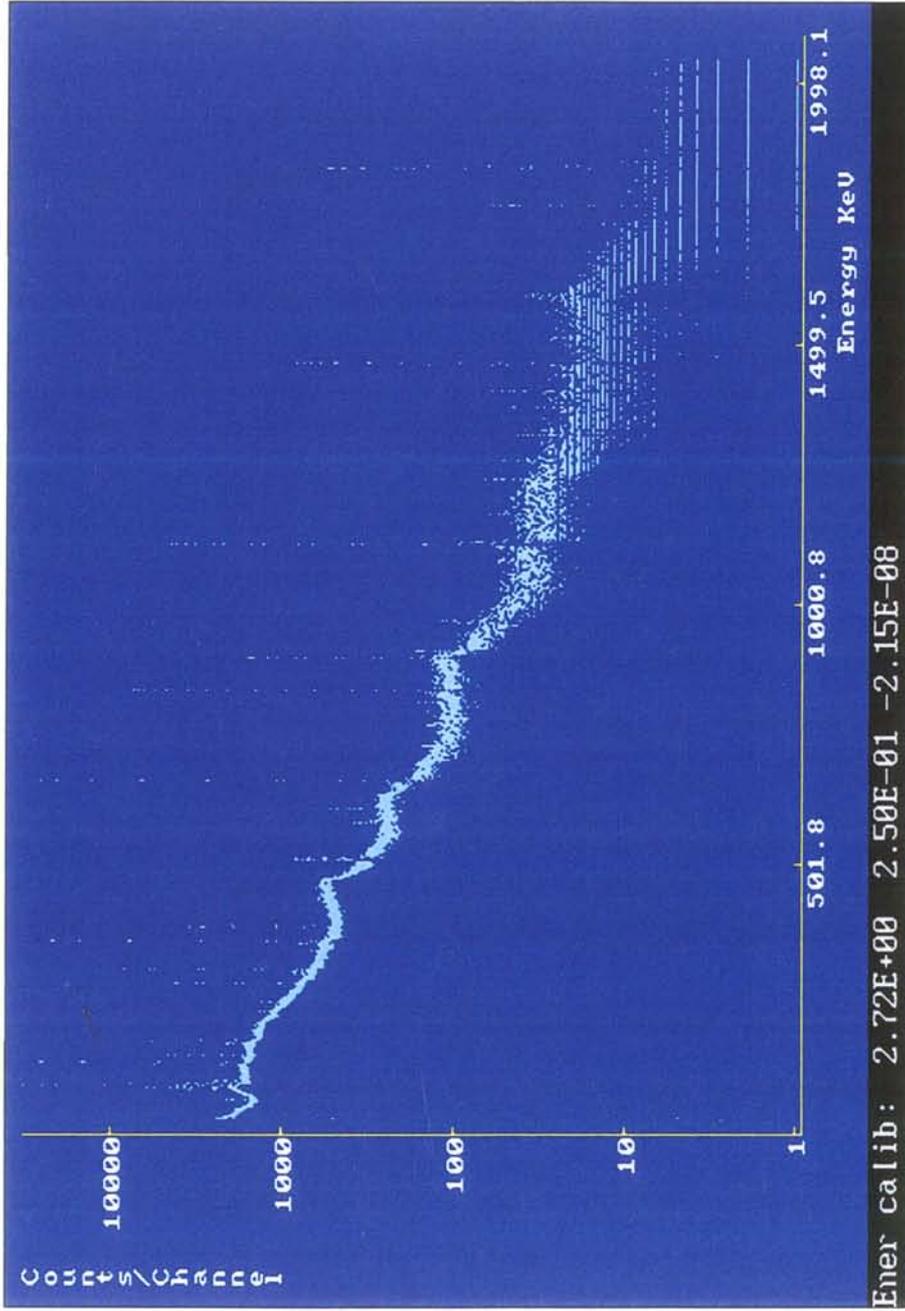
Izquierda: Imagen SPM de la zona 246YFA de la pieza N° 11419. Derecha: microfotografía en falso color. XPS de la misma zona. Escala 2 micras.

Area de barrido: 0.02 mm^2 . Se analizaron cuantitativamente las concentraciones de Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ba, Ti, Ca y K usando el procedimiento Tracor Northern ZAF para la corrección de la matriz.

Tracor Northern EDS montado sobre un JEOL 733, $V = 15 \text{ keV}$; $A = 10 \text{ nA}$, tiempo de adquisición de 6000 s.



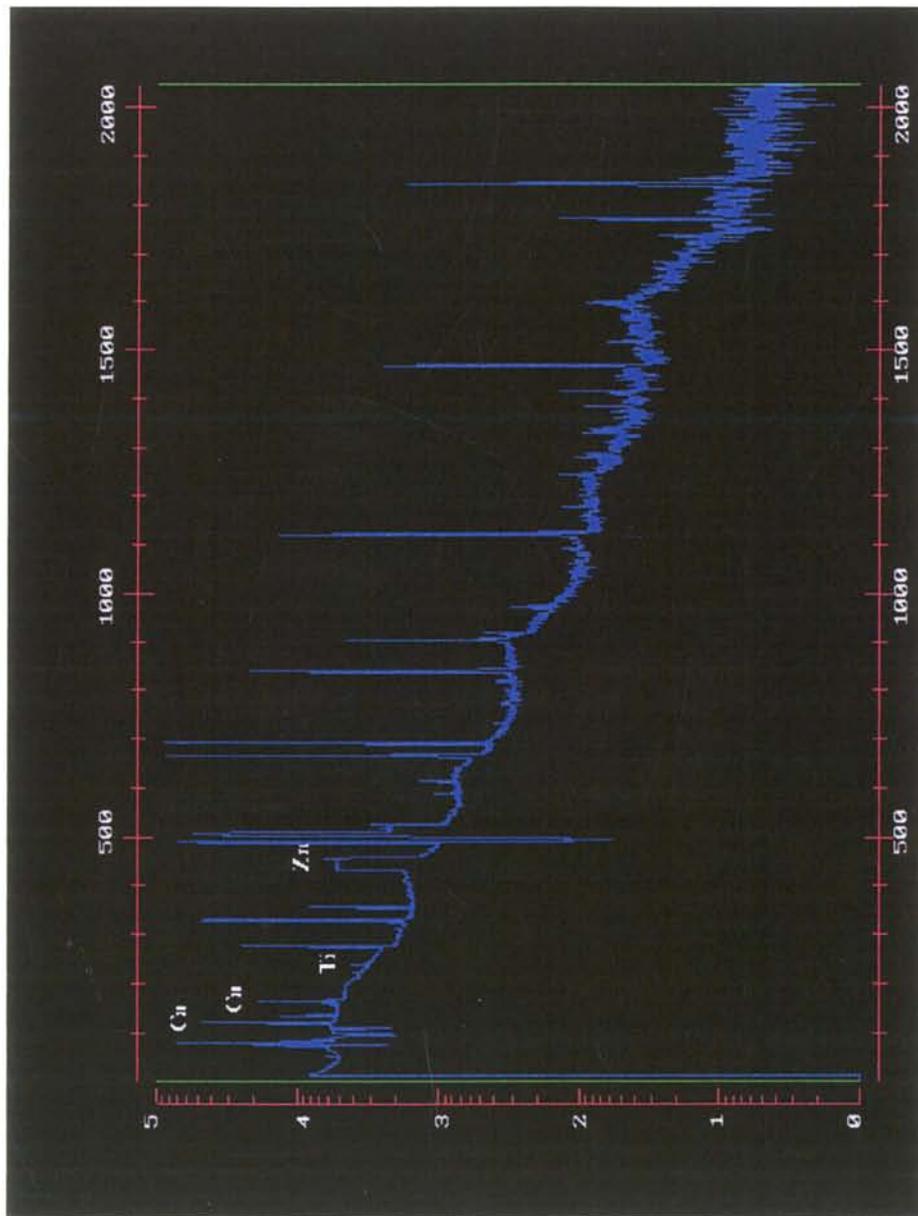
Rubén Cerdán - Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



Espectro de referencia integrado para la serie T.S.H. y cerámica común con grafitos de IRVÑA-VELEIA
ESPECTRO DE LA PATINA SUPERFICIAL



Rubén Cerdán - Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com

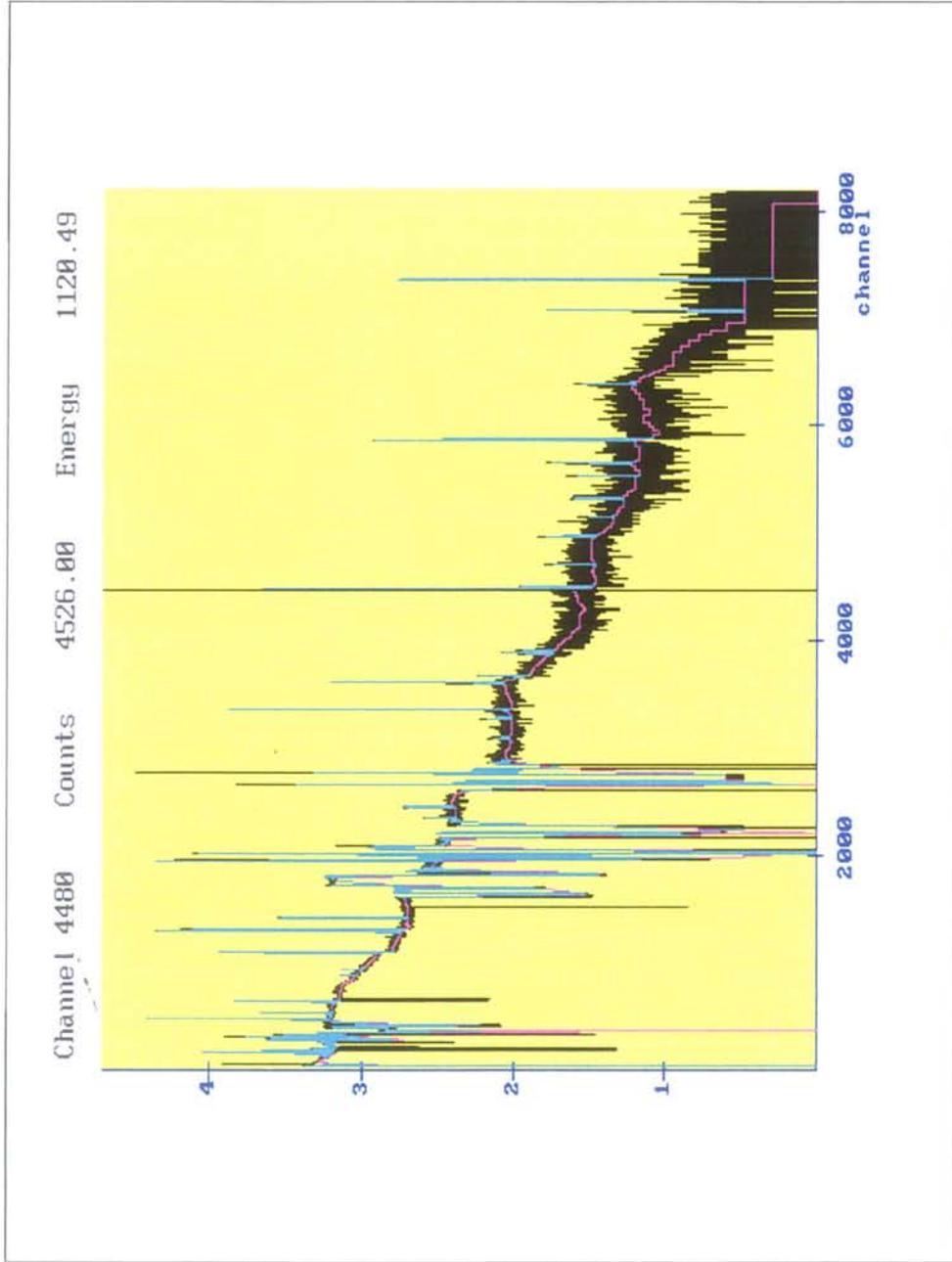


ESPECTRO PIXE ESTANDAR PARA CUANTIFICACION DE TASA DE CATIONES

Incertidumbre a 1σ del 6% para Ca y K, y del 8% para Ti



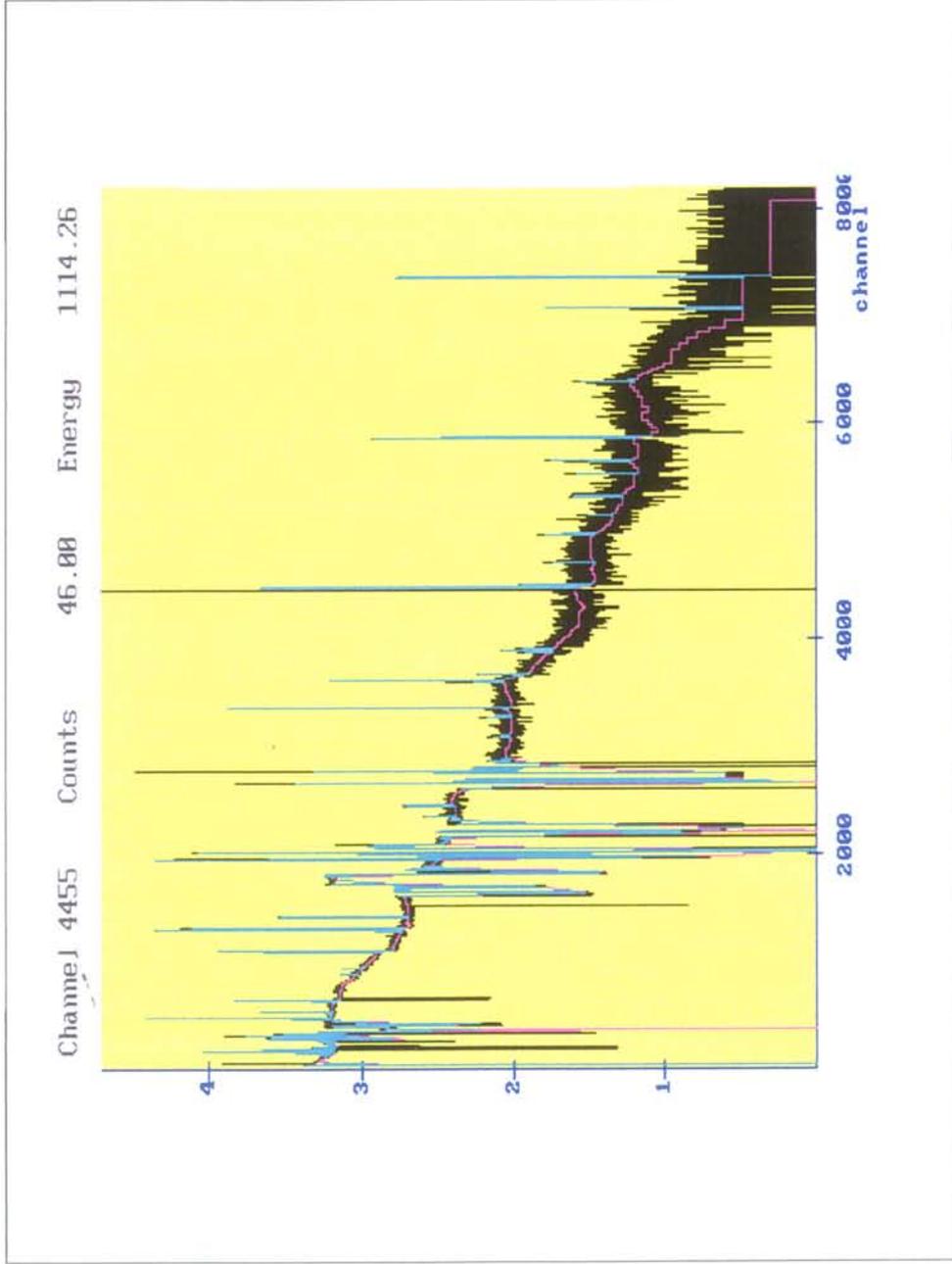
Rubén Cerdán - Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



Espectro PIXE de referencia (en negro); espectro de anomalías (picos en azul claro). Se muestra un pico para $E = 1120.49$ keV, canal número 4480, para la pieza N° 11419



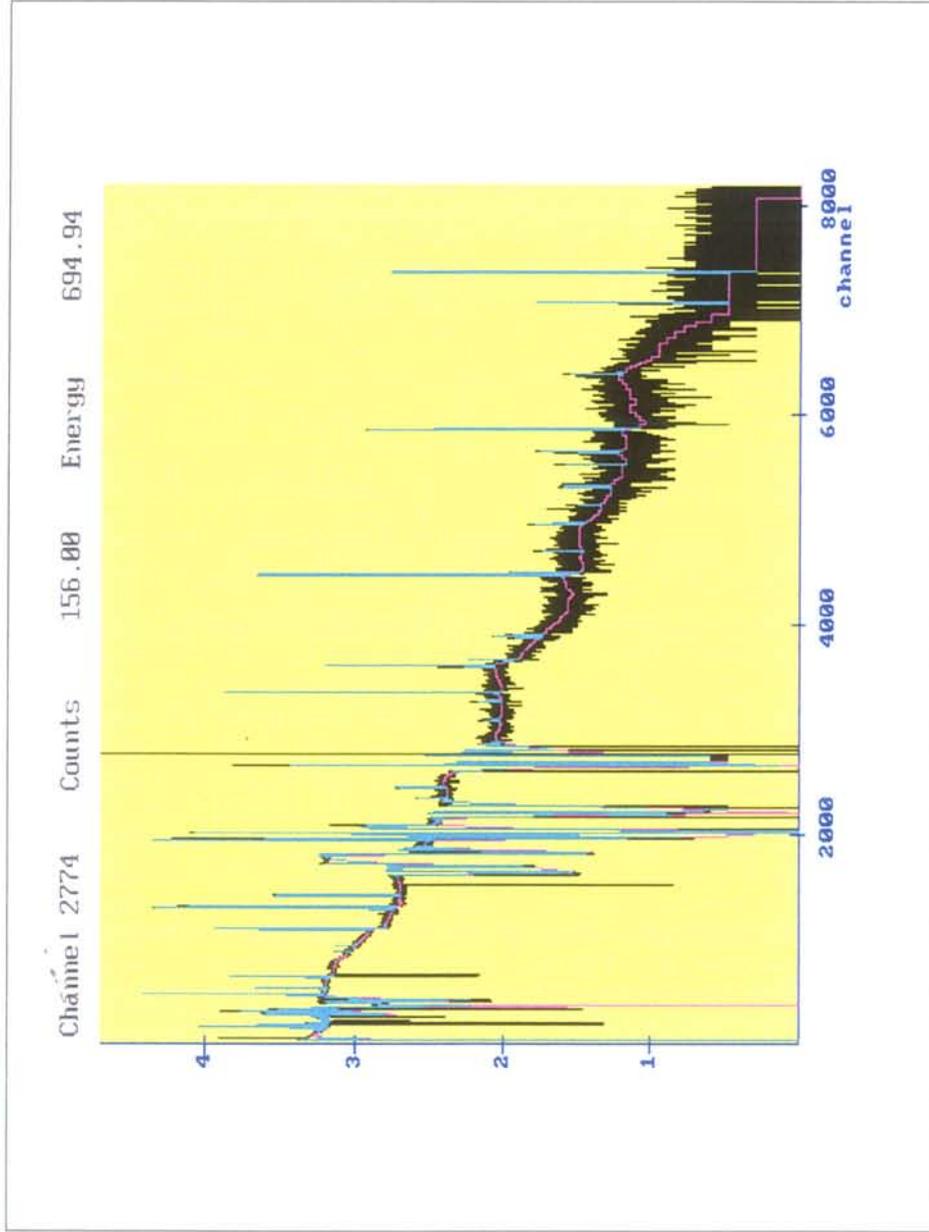
Rubén Cerdán - Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



Espectro PIXE de referencia (en negro); espectro de anomalías (picos en azul claro). Se muestra un pico para $E = 1114.26$ keV, canal número 4455, para la pieza N° 11459



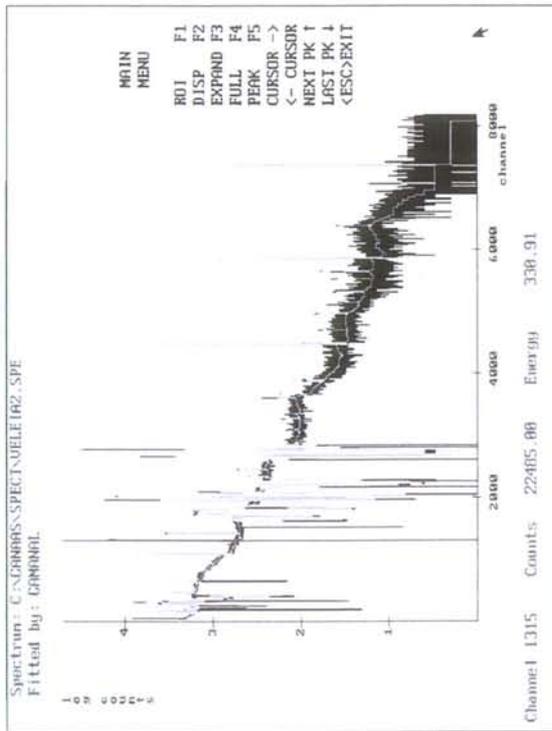
Rubén Cerdán - Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



Espectro PIXE de referencia (en negro); espectro de anomalías (picos en azul claro). Se muestra un pico para $E = 694,94$ keV, canal número 2774, para la pieza N° 11419



Rubén Cerdán - Tel.: 945 40 34 99 - E-mail: rubenraal@dsv.zzn.com



Time Info

Measure Time
10-31-1990

10:16:0

Real Time :
50469

Live Time :
50400

Dead Time :
0.1 %

Calibration

ZERO (keV)
2000.00

GAIN(keV/ch)
0.5000

FWHM(ch-keV)
6.0- 3.0

ROIs info

ROI #1

49-2123

Espectro de referencia integrado para toda la serie de piezas, referido a nueve punos por pieza, pertenecientes a la capa más superficial de cada una de las piezas. Se han descartado los espectros de la pieza N° 11428, N° 12108-B, C, D-E, N° 11013 y N° 11419.

El espectro NAA está libre de la interferencia del Ba en el canal de Ti.

Sólo se procesan los datos para los que ha sido posible determinar con certeza los valores de Ca, K y Ti. Los picos Ti K y Ba L se superponen en los espectros EDX, lo que precisa deconvolucionar los picos de Ba para evitar que el pico Ti K_{α} (4.508 keV) y K_{β} (4.931 keV) se muevan hacia niveles de menor energía al superponerse al pico Ba L_{α} (4.465 keV) y L_{β} (4.828 keV).

La profundidad máxima de rastreo se fija en 200 μm para todas las piezas. Los datos SPM sólo se refieren a los primeros 3 μm de espesor.