



**ZTF-FCT**

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología

Kimika Analitikoa Saila

Dpto. de Química Analítica

*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)*

*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*



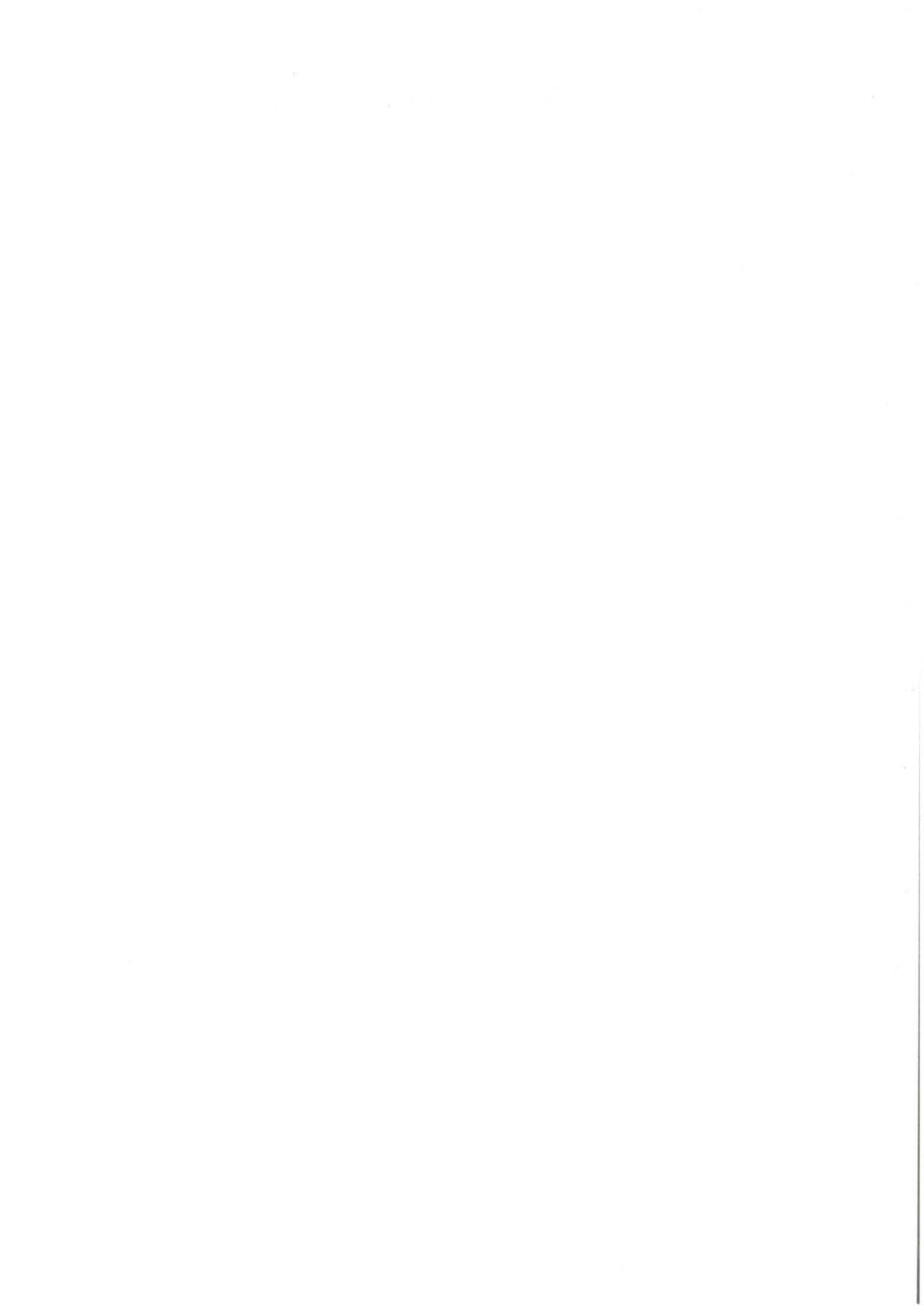
## **INFORME FINAL**

### **ESTUDIO E INVESTIGACIÓN DEL YACIMIENTO DE IRUÑA VELEIA**

#### **Análisis Químicos**

**IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
Leioa, Noviembre de 2.008**

Juan Manuel Madariaga





**ZTF-FCT**

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología

Kimika Analitiko SAILA

Dpto. de Química Analítica

*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)*

*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*



## INDICE

Resumen Ejecutivo	3
Introducción	8
Argumentos sobre la Autenticidad de las piezas	9
El concepto de la Tasa de Cationes	9
El concepto de Continuidad de la Pátina	10
El concepto de la correspondencia de tierras pieza-estrato	12
Análisis Crítico de la Documentación Existente	14
Análisis Químicos realizados para construir el Modelo de Referencia de Tierras Pieza-Estrato	18
Análisis Químicos realizados para verificar la Continuidad de Pátina	28
Conclusiones	56





*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)*

*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*



## RESUMEN EJECUTIVO

El conjunto de trabajos que ha realizado el Grupo de Investigación Consolidado IBeA (Gobierno Vasco, ref. IT-245-07), dirigido por el Catedrático de Química Analítica Juan Manuel Madariaga no incluye nada relativo a la datación de las piezas. Únicamente incluye (a) el Análisis Crítico de la documentación aportada por el equipo que ha realizado la excavación del yacimiento, (b) la realización de un conjunto de análisis químicos tendentes a construir y demostrar la validez del modelo de correspondencia de tierras pieza-estrato, (c) la realización de un conjunto de análisis no destructivos tendentes a la verificación de la continuidad de pátina y (d) un conjunto de conclusiones a las que se ha podido llegar con todos los trabajos realizados desde la parte química del Proyecto "ESTUDIO E INVESTIGACIÓN DEL YACIMIENTO DE IRUÑA VELEIA".

### 1.- Análisis Crítico de la documentación existente

Un primer análisis de la documentación aportada permitió constatar la base conceptual sobre la que se basaron los autores del trabajo ("Si se cumple la Tasa de Cationes hay Continuidad de Pátina") para afirmar que las piezas conflictivas del Yacimiento de Iruña-Veleia eran auténticas. Sin poner en duda que los análisis se hayan realizado, ni la solvencia de los laboratorios donde se habían ejecutado, se pidió que se remitieran los datos originales con los informes de tratamiento de los mismos que condujeron al equipo de Iruña-Veleia a la conclusión que se indica para cada una de las piezas que se recoge en el citado informe, además otro tipo de documentación que pudiera existir y que ayudase a verificar que lo dicho hasta la fecha por los autores de los trabajos está sólidamente soportado en base al actual conocimiento científico.

Sin embargo, sólo se recibió un conjunto de archivos informáticos sin ninguna otra explicación ni guía para su interpretación que permitiese extraer información tratable por terceros. Nuevamente se solicitó aclarar este punto pero se nos dijo que no había más excepto una serie de datos del laboratorio español cuyo objeto era establecer procedencia de las piezas, no caracterizar la pátina molecular que se hubiese podido formar.

Dado que no existe un informe de resultados de los análisis realizados para demostrar cuantitativamente el cumplimiento de la denominada "Tasa de Cationes", lo que conduciría según los autores a la demostración de la "Continuidad de Pátina", ni documento alguno que interprete esos resultados más allá de lo recogido en el informe aludido previamente, nosotros no podemos verificar que lo dicho por los autores sea ni verdadero ni falso al faltar la trazabilidad documental.



*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)*

*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*



## 2.- Análisis químicos tendentes a construir y demostrar la validez del modelo de correspondencia de tierras pieza-estrato

Con las tierras de 4 Unidades Estratigráficas elegidas al azar (92024, 92026, 92032 y 92060) más las tierras asociadas a piezas de cerámica extraídas de dichas Unidades Estratigráficas (33 submuestras analizadas pertenecientes a 10 muestras de tierra tomadas de cuatro Unidades Estratigráficas diferentes), se realizó un análisis por ICP-MS de concentración total para 54 elementos. Tras descartar los mayoritarios y aquellos que pudiesen estar alterando la composición original de las tierras (migraciones de metales desde objetos enterrados), se usaron los elementos Li, Ti, Cr, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Sb, Cs, Ba, Sn, Eu, Tm, Hf, W, Pb, Th y U para construir el modelo de correspondencia entre las tierras de la Unidad Estratigráfica y las tierras tomadas de las piezas de cerámica extraídas de la misma Unidad Estratigráfica.

El modelo químico-matemático (quimiométrico), basado en las técnicas de Análisis de Componentes Principales y Análisis Discriminante de Clasificación, agrupa el conjunto de submuestras en cuatro grupos. Cada grupo sólo tiene submuestras pertenecientes a una exclusiva Unidad Estratigráfica, independientemente de éstas sean submuestras de tierra del estrato o de tierra asociada a las piezas.

Si se dispusiera de las tierras asociadas a las piezas conflictivas, éstas se podrían analizar y comparar con las tierras de la Unidad Estratigráfica a la que su inventario dice pertenecer. Si se agrupasen en su sitio del modelo, se podría afirmar químicamente que las piezas han estado enterradas en la Unidad Estratigráfica a la que el inventario las asocia. Si no se agrupasen se demostraría químicamente que las piezas no han estado enterradas en la Unidad Estratigráfica correspondiente.

Dado que no existe ya esa tierra asociada a las piezas conflictivas, es imposible demostrar químicamente que hayan estado o que no hayan sido extraídas de los estratos a los que el inventario actual las asocia.

## 3.- Análisis no destructivos tendentes a la verificación de la continuidad de pátina

Han sido varias las técnicas analíticas, fundamentalmente de análisis molecular a las que se han sometido algunas de las piezas conflictivas. Nuestra hipótesis es que la pátina no sólo se debe corresponder con los mismos elementos en concentraciones similares (hipótesis de los autores del informe referido anteriormente) sino que además éstos deben estar formando las mismas



**IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)**

**GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea**



moléculas. Por ello, nuestros esfuerzos se han centrado no en técnicas de análisis elemental sino en las de análisis molecular.

La microscopia óptica acoplada a microscopia FT-IR y a microscopia Raman, respectivamente, condujeron a verificar que muchos de los depósitos hallados en los surcos de los grafitos son en realidad tierra y no pátina de deposición de contaminantes por lo que en esos casos es imposible hablar de "Continuidad de Pátina" ya que la respuesta espectroscópica sería la de la tierra del surco.

Algunos de los componentes hallados en el interior de las piezas cerámicas analizadas indican que éstas fueron cocidas a baja temperatura, en fuego de leña y en condiciones parcialmente reductoras. Al margen de la tierra, se ha podido constatar en los surcos con menor cantidad de depósito la presencia de compuestos no propios de cerámicas recién cocidas (carbonato de calcio y oxi-hidróxido de hierro) que indican cómo las piezas han estado sometidas a la presencia de agua (por enterramiento o por procesos de degradación acelerada) ya que (a) el carbonato de calcio se forma por reacción del bicarbonato disuelto en agua con el hidróxido de calcio que se forma en la pieza al hidratarse el óxido de calcio original tras la cocción y (b) el oxi-hidróxido de hierro amarillo se forma tras hidratarse el óxido de hierro rojo.

Con ambas técnicas (microscopia Raman y FT-IR) se pudo constatar la presencia de materia orgánica lo que permitió definir la ventana espectral infrarroja para comparar las imágenes visible e infrarroja de las piezas. La ventana espectral elegida no es sensible a compuestos inorgánicos esperables en la pátina superficial de piezas enterradas pero sí lo es a compuestos orgánicos.

De las observaciones realizadas con las piezas que se seleccionaron para el estudio se pudo constatar el diferente comportamiento espectroscópico entre algunas zonas de trazos y las zonas de desprendimiento o deposición de mineral fuera de las zonas de trazos ya que: (a) hay desprendimientos del esmalte en distintas zonas de las piezas, que en el visible permiten observar el interior de las mismas pero que en el infrarrojo no son distinguibles, para las que se podría afirmar existe continuidad en la respuesta infrarroja, (b) hay otros desprendimientos en las zonas de surcos y surcos que se ven en el infrarrojo y en el visible, lo cual indicaría un diferente comportamiento respecto de la superficie de las piezas que no tiene esos "defectos" pudiéndose afirmar que no existe continuidad en la respuesta espectroscópica y (c) hay surcos (no son los mayoritarios en las piezas analizadas) que en el infrarrojo no son distinguibles respecto de la superficie de las piezas por lo que se podría afirmar que existe continuidad en el comportamiento espectroscópico infrarrojo.



**IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)**  
**GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea**

Además se utilizaron dos técnicas de análisis elemental que analizan sólo la superficie de las piezas en las condiciones de trabajo que se utilizaron (penetración inferior a 10 micras). El análisis quimiométrico de los resultados de Ca, K y Ti (los tres metales que se usan para calcular la Tasa de Cationes) por SEM-EDS sobre una pieza que presentaba grafitos con deposición de tierra y grafitos con poca deposición, reveló que (a) la respuesta de las zonas superficiales de la pieza cercana a los grafitos es semejante entre sí (es decir, dichas zonas se comportan del mismo modo), (b) que las zonas de superficie y de desprendimiento antiguo se comportan del mismo modo entre sí y (c) que las zonas de surco se comportan de modo diferente entre sí y cada una de ellas de modo diferente respecto del resto. Además, las microfotografías SEM de distintas zonas revelaron la diferente presencia de cristales en la superficie y en los surcos con poca o nula deposición de tierra. En consecuencia, se puede afirmar que en las condiciones del análisis realizado no existe continuidad en la respuesta espectroscópica entre superficie y surco.

Sin embargo, el análisis por mapeo XRF (análisis elemental) de otras piezas, analizando áreas de 20 mm<sup>2</sup> de las mismas, reveló que hay piezas con comportamientos diferentes -a tenor de la respuesta obtenida en la superficie no alterada respecto de la obtenida en la superficie de los surcos-, pero que hay otras con comportamientos similares. Es de señalar que si bien en algunos casos no se cumple la Tasa de Cationes entre superficie y surco en otros sí, por lo que nuevamente se observa discontinuidad de respuesta al análisis superficial en algunos casos mientras que en otros casos sí parece darse esa continuidad.

#### 4.- Conclusiones

Desde el punto de vista químico no se puede afirmar ni que las piezas sean falsas ni que sean verdaderas, en lo referente al lugar de su extracción, al haberse perdido la tierra asociada a las mismas. Esa tierra sería la huella química que se podría usar para verificar si existe correspondencia con la tierra de su Unidad Estratigráfica (piezas verdaderas) o no (piezas falsas) tras construir el modelo de referencia para las tierras del Yacimiento.

Respecto de los grafitos, se ha podido constatar la no continuidad de la respuesta espectroscópica entre la superficie no alterada de las piezas analizadas y la mayoría de los trazos estudiados. Algunos de los trazos tienen simplemente depósitos de tierra y ahí no existe nunca continuidad. En otro número menor de trazos sí se ha obtenido continuidad en la respuesta espectral respecto de la superficie de las piezas.





**ZTF-FCT**

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología

Kimika Analitiko SAILA

Dpto. de Química Analítica

**IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)**

**GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea**



Las piezas analizadas han estado enterradas o han sido sometidas a un proceso de envejecimiento acelerado ya que (a) se han encontrado en el interior de las piezas compuestas que no pueden formar parte de la composición de cerámicas (carbonato cálcico y oxi-hidróxido de hierro) y (b) existe continuidad de respuesta espectral entre la mayoría de desprendimientos naturales, que permiten ver el interior de las piezas, y la superficie de las piezas.



## INTRODUCCION

El conjunto de trabajos que ha realizado el Grupo de Investigación Consolidado IBeA (Gobierno Vasco, ref. IT-245-07), dirigido por el Catedrático de Química Analítica Juan Manuel Madariaga no incluye nada relativo a la datación de las piezas. Únicamente incluye:

- (a) el Análisis Crítico de la documentación aportada por el equipo que ha realizado la excavación del yacimiento, respecto de los análisis químicos realizados con el objeto de demostrar la denominada por sus autores como Continuidad de Pátina
- (b) la realización de un conjunto de análisis químicos tendentes a construir y demostrar la validez del modelo de correspondencia de tierras pieza-estrato, modelo que se podría usar para validar químicamente la pertenencia de una pieza, que todavía posea tierra asociada a su superficie, a una Unidad Estratigráfica dada.
- (c) la realización de un conjunto de análisis espectroscópicos no destructivos, de tipo análisis molecular, tendentes a la verificación de la continuidad de respuesta espectral, continuidad que se daría si la composición molecular se mantiene a lo largo de la superficie analizada
- (d) un conjunto de conclusiones a las que se ha podido llegar con todos los trabajos realizados desde la parte química del Proyecto "ESTUDIO E INVESTIGACIÓN DEL YACIMIENTO DE IRUÑA VELEIA".

Este Informe se inicia con la concreción conceptual de los distintos términos, concreción que es necesario realizar ya que con una misma palabra o concepto varias personas pueden estar refiriéndose o interpretar diferentes realidades. Por ello, es importante fijar los términos concretos a los que nos referiremos en adelante.



## ARGUMENTOS SOBRE LA AUTENTICIDAD DE LAS PIEZAS

### *El concepto de la Tasa de Cationes*

La datación por tasa de cationes, *Cation ratio dating*, fue desarrollada por Ronald Dorn en 1983 para datar petroglifos encontrados en desierto en Norteamérica (*Rock art chronology in eastern California*, D. S. Whitley y R. I. Dorn, *World Archeology*, 19 (2), 1987, 150-164). En las superficies de las rocas de las regiones áridas como, por ejemplo, el desierto de Mojave, se forma una pátina de minerales de arcilla y óxidos de manganeso y hierro. En esta pátina se puede observar una movilidad elevada de cationes como el calcio y potasio frente a la menor movilidad de cationes como el titanio. La observación empírica de estas movilidades diferentes llevaron a definir que la relación de concentraciones totales  $(K + Ca)/Ti$  disminuye con el tiempo para rocas cuaternarias.

Se utilizan estos cationes porque son fáciles de determinar y ofrecen una buena correlación con dataciones de otro tipo, pero los autores del trabajo sugieren que se podrían utilizar otros cationes de manera similar.

Con el fin de fijar la escala temporal de las variaciones es necesario calibrar o corregir la variación de la relación de concentración de cationes mencionada para cada área de estudio con otros métodos de datación, como el uso de carbono 14, en lo que se denomina curva de calibración de lixiviado, que relaciona la variación de la tasa de cationes con el logaritmo del tiempo transcurrido.



*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)*

*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*



Este método se utiliza principalmente con muestras rocosas del desierto en los que la pátina es estable biogeoquímicamente y permite utilizar métodos diferentes para la determinación de las concentraciones totales de los cationes. Para otros entornos, diferentes autores sugieren que se debe verificar el cumplimiento de esa relación, u otras que puedan funcionar de un modo similar, con el objeto de poderla usar con fines de datación.

Sin embargo, los autores de los informes relativos a las piezas conflictivas del Yacimiento de Iruña-Veleia han utilizado el concepto de la Tasa de Cationes con un fin distinto cual es el de comprobar la denominada Continuidad de Pátina.

### ***El concepto de Continuidad de la Pátina***

Cuando un material está en contacto con su entorno (piedra con la atmósfera, pieza arqueológica con la tierra de su estrato, etc.) su superficie interacciona con aquel dando lugar a una serie de reacciones químicas y procesos físicos que suponen la alteración de las características de dicha superficie respecto de su composición inicial, composición que se mantiene en el interior del material.

Esa alteración suele dar lugar a la aparición de nuevos compuestos a escala microscópica, tal como se describe en el campo de la corrosión de metales en contacto con la atmósfera o el ataque microbiológico a esculturas de mármol para formar recubrimientos de oxalato. Esos nuevos compuestos forman lo que se conoce como una Pátina y su fórmula (composición molecular) es distinta a la de los compuestos que pertenecen al interior del material.



**IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)**  
**GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea**

Si una pieza arqueológica lleva siglos enterrada en un estrato de tierra, la interacción de su superficie con el entorno de la tierra dará lugar a la formación de nuevos compuestos que se quedarán retenidos en el exterior de la pieza. Estos compuestos serán principalmente sales inorgánicas, formadas por cationes y aniones, y serán las mismas para todas las partes homogéneas de las piezas.

Si sobre una pieza de cerámica se realiza una inscripción antes de su enterramiento, tanto la superficie inalterada de la pieza como la marcada con los trazos interaccionarán del mismo modo con la tierra del estrato y cabe suponer que se formará los mismos compuestos en ambas zonas de la pieza, es decir, se dará una Continuidad de Pátina ya que se tendrán las mismas sales formadas por cationes y aniones equilibrados eléctricamente.

Se podría pensar que si las sales son las mismas en toda la pieza, la concentración de elementos en la pátina será la misma. Pero se debe tener en cuenta que, para sistemas multicomponentes una misma relación de concentración de elementos se puede explicar con varias composiciones relativas de compuestos. Es decir, es más correcto hablar de Continuidad de Pátina si se refiere a mantener la constancia en la composición molecular de los distintos compuestos, en las distintas partes de la pieza, que en mantener la composición elemental a lo largo y ancho de ella.

Y esta diferenciación es importante ya que en el último caso hay que usar técnicas de análisis elemental para buscar el cumplimiento o no de la Continuidad de Pátina (hipótesis de los autores del informe sobre Pátinas de las piezas conflictivas del Yacimiento de Iruña-Veleia), mientras que los redactores del presente informe optan por considerar continuidad en la composición molecular de la pátina y en consecuencia usarán técnicas de análisis molecular.



*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)*  
*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*

### ***El concepto de la correspondencia de tierras pieza-estrato***

Una pieza arqueológica de cerámica que ha estado enterrada durante siglos en la tierra de un estrato, cuando es extraída en el proceso de excavación va a llevar asociada consigo a parte de dicha tierra.

Esa tierra que acompaña a la pieza y la propia tierra del estrato deben tener composiciones similares en varios de los elementos químicos. Posiblemente, los elementos mayoritarios puedan (a) tener variaciones en su composición cerca de la pieza con respecto a otras zonas del estrato o (b) tener fuertes variaciones en distintas porciones de la tierra en función de su mayor o menor inhomogeneidad, siendo quizá los menos representativos del mantenimiento de composición elemental entre la tierra asociada (pegada) a la pieza y la tierra del estrato. Incluso puede que otros elementos propios de otras piezas (metales, restos de pintura mural, etc.), cercanas a la de estudio, se estén lixiviando e influyan o en la composición de la tierra asociada a la pieza o en la de la tierra del estrato, justo en la zona donde se esté tomando la muestra. Pero siempre existirán otros elementos cuya composición será constante tanto en la tierra asociada a pieza como en la tierra asociada a estrato.

La identificación de esos elementos clave puede llevar a construir un modelo químico-matemático (quimiométrico) de correspondencia entre las tierras asociadas a pieza y las tierras del estrato donde esa pieza apareció. En principio, las tierras de diferentes estratos deberían de agruparse sólo con las tierras asociadas a las piezas que se extrajeron de cada estrato. Esa no mezcla será la base para encontrar funciones de discriminación entre muestras, de modo que sólo se agrupen las tierras de pieza con las de su estrato y se diferencien de los otros pares de tierras pieza-estrato.



**IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)**

**GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea**



Posiblemente el modelo quimiométrico será tanto más robusto cuanto mayor sea el número de elementos en él considerado y si éstos pertenecen tanto al bloque de trazas como al bloque de subtrazas.

Si se obtiene un modelo de esas características, una pieza desconocida que posea todavía tierra asociada tras su extracción puede ser usada para obtener suficiente cantidad de tierra (sería tierra asociada a pieza) como para ser analizada, definir su composición elemental y tratar sus resultados con los propios de las tierras del modelo. Esa tierra se debería agrupar con las submuestras de la tierra del estrato donde se sacó la pieza en cuestión.

La correspondencia así obtenida entre tierra asociada a pieza desconocida y tierra asociada a estrato validará químicamente la pertenencia de la pieza a la Unidad Estratigráfica de referencia.



## ANÁLISIS CRÍTICO DE LA DOCUMENTACIÓN APORTADA

Un primer análisis de la documentación aportada nos condujo a constatar la base conceptual sobre la que se basaron los autores del trabajo (“Si se cumple la Tasa de Cationes existe Continuidad de Pátina”) para afirmar que las piezas conflictivas de Yacimiento de Iruña-Veleia eran auténticas. Por una parte los autores usaron el Concepto de Tasa de Cationes y por otra el de Continuidad de Pátina. En el primer informe recibido (compuesto por tres documentos genéricamente titulados “Análisis de Pátina de Deposición Superficial de Contaminantes en Muestras Arqueológicas...”, correspondientes a tres conjuntos epigráficos), no existe ninguna expresión de resultados químicos sobre los que se pueda basar la afirmación que se incluye al final de la descripción de cada pieza (sic): *La tasa de cationes es coherente con una exposición idéntica de los trazos del grafito respecto a la exposición del sustrato.*

Sin poner en duda que los análisis se hayan realizado, ni la solvencia de los laboratorios donde éstos se habían ejecutado (laboratorios de espectroscopia nuclear del CEA-CNRS, CE de Saclay, Francia y laboratorios del Grupo Adirondack, Parque Tecnológico de Bizkaia, España), se pidió que se nos remitieran los datos originales con los informes de tratamiento de los mismos que habían llevado a la conclusión que se indica para cada una de las piezas que se recogen en el citado informe, además de cualquier otro tipo de documentación que pudiera existir y que ayudase a verificar que lo dicho hasta la fecha por los autores de los trabajos está sólidamente soportado en base al actual conocimiento científico.





*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)*

*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*

Sin embargo, sólo se recibió un conjunto de archivos informáticos, sin ninguna explicación ni guía para su interpretación que permitiese extraer información tratable por terceros. Estos archivos, a nuestro entender, se pueden suponer salidos del instrumento o instrumentos que se utilizaron para hacer los Análisis de Pátina. Evidentemente, estos archivos necesitan un primer filtro de análisis para entender la información que en ellos está contenida.

Nuevamente se solicitó aclarar este punto pero se nos dijo que no había nada más, excepto una serie de datos del laboratorio español (datos que se adjuntaron) pero cuyo objeto era establecer la procedencia de las piezas, no caracterizar la pátina molecular que se hubiese podido formar. Dado que no existe un informe de resultados ni documento alguno que interprete esos resultados más allá de lo recogido en el informe aludido previamente, nosotros no podemos verificar que lo dicho por los autores sea ni verdadero ni falso al faltar la trazabilidad documental.

En lo relativo a las técnicas analíticas que se han utilizado tanto en el Laboratorio Francés (CEA-CNRS, CE de Saclay, Francia) como en el Laboratorio Español (Grupo Adirondack, Parque Tecnológico de Bizkaia, España), cabe señalar que todas ellas son técnicas de análisis elemental, algunas de las cuales resultarían adecuadas para establecer la denominada "Tasa de Cationes" si esas técnicas si hubieran hecho trabajar de modo que sólo penetren durante el análisis en la capa de pátina y no en el interior debajo de dicha capa. En la bibliografía se referencia que esta capa de pátina puede oscilar entre 10 y 20 micras de espesor.

Si las técnicas utilizadas penetran más allá de la capa de pátina, se estará viendo (analizando) también el interior de la pieza, por lo que es necesario garantizar que esto no sucede. Si no, un pieza que efectivamente ha estado enterrada dos mil años presentará una tasa de cationes en su interior muy



***IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)***  
***GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea***



diferente a una pieza que sólo ha estado enterrada diez años, por poner un ejemplo. Pero si a una pieza que ha estado enterrada dos mil años, se le realizan una serie de incisiones modernas y se le da una pátina artificial, como la técnica analítica utilizada sobrepasa la pátina y penetra hasta el interior de la pieza, los resultados que se obtengan seguirán dando una tasa de cationes similar en la zona sin trazos que en la zona con trazos.

Sin embargo, aunque la pátina esté formada por una serie de elementos como Fe, Na, K, C, P, etc., éstos están organizados en moléculas formando las correspondientes sales como nitrato de sodio, carbonato cálcico, etc. Dado que los autores han optado por utilizar técnicas de análisis elemental, no pueden ver cuales son las moléculas que existen en la pátina ni si las moléculas presentes en la superficie de las piezas y en los trazos del grafito son similares. Por ello, un correcto análisis de pátina requiere hacer uso de técnicas de análisis molecular que sólo vea la superficie de las piezas, tanto en las zonas de trazos como en las zonas sin ellos e incluso en las zonas de desprendimientos producidos por golpes que hayan sufrido las piezas antes de su enterramiento.

Los nuevos análisis que se han realizado para verificar la continuidad de pátina sobre un conjunto de piezas seleccionadas han sido exclusivamente de tipo no destructivo, la mayoría de ellos basados en técnicas espectroscópicas que responden a la composición molecular de la pátina superficial dado que, en las condiciones en las que se han utilizado, ninguna de ellas penetra más allá de las 10 micras de profundidad. Son por tanto técnicas de análisis molecular.

También se han realizado análisis no destructivos de tipo elemental, con técnicas analíticas diferentes a las descritas en la documentación aportada por el equipo de Iruña-Veleia, trabajando en condiciones de penetración no superior a las mencionadas 10 micras para garantizar que sólo se está analizando la



**IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)**  
**GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea**

composición elemental de la microcapa externa, sea esta pátina original, pátina moderna o simplemente el exterior de la pieza cerámica tal cual si se trata de una incisión reciente.

Todos estos trabajos tienen como objetivo el análisis de pátina superficial, pero se parte del hecho que esas piezas han sido extraídas de una tierra que constituye una unidad estratigráfica dada. Al margen del registro documental del equipo de arqueología, no existe demostración química previa de que las piezas hayan sido extraídas o pertenezcan a la unidad estratigráfica a la que se asignan.

Por ello, una parte importante del esfuerzo realizado con los nuevos análisis químicos se encamina a demostrar que existe una relación entre las tierras pegadas a las piezas y las tierras de la unidad estratigráfica de la que se han extraído. Esto se describe en el siguiente apartado, donde se presenta un modelo de similitud/clasificación de la tierra asociada a las piezas con la tierra asociada al estrato de donde se han extraído.

Como las piezas conflictivas han perdido ya las tierras que las acompañaban en el momento de ser extraídas y dado que tampoco parece existir muestras de tierra de las unidades estratigráficas a las que se dice pertenecen las piezas conflictivas, es imposible poder aplicar el modelo anterior, por lo que no se puede asegurar químicamente que las piezas conflictivas se correspondan con el estrato al que han sido asignadas.



## ANÁLISIS QUÍMICOS REALIZADOS PARA CONSTRUIR EL MODELO DE REFERENCIA DE TIERRAS PIEZA-ESTRATO

Para construir este Modelo se han utilizado exclusivamente muestras tomadas de los materiales depositados en el Almacén del Museo de Arqueología de Álava, procedentes del Yacimiento de Iruña-Veleia y que no han sido manipuladas ni alteradas. Además se optó por tomar muestras de unidades estratigráficas no puestas en duda.

Las muestras fueron tomadas por miembros de nuestro Grupo de Investigación IBeA, en presencia de D. Eliseo Gil, de las cajas donde se habían clasificado. El muestreo fue totalmente aleatorio y se centró en cuatro unidades estratigráficas para las cuales existían tanto muestras de tierras del estrato como piezas que contenían tierra asociada. En una de las unidades, se tomaron tres distintas tierras asociadas a diferentes piezas que habían sido extraídas de la misma unidad estratigráfica. Las distintas muestras de tierra se especifican en la Tabla 1. En total se procesaron 33 submuestras tomadas de 10 tierras que pertenecen a 4 unidades estratigráficas.

Una vez recepcionadas las muestras, sus correspondientes tierras se secaron al aire, se tamizaron por malla de 2 mm, y se realizó la digestión química de las mismas con una mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico en horno microondas. Con ello se consigue disolver todo el material excepto el asociado a fases silíceas. El extracto obtenido se usó para cuantificar 54 elementos distintos por la técnica de análisis elemental ICP-MS, tras efectuar las correspondientes diluciones para evitar los problemas de cuantificación asociados al exceso de ácido nítrico.



*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)*  
*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*



Tabla 1.- Relación de las muestras de tierra usadas para construir el modelo de correspondencia de tierras pieza-estrato

Clave	Descripción	Unidad Estratigráfica	Inventario
TE1a TE1b TE1c	3 submuestras de Tierra del Estrato 1	92024	19165
TP1.1a TP1.1b TP1.1c	3 submuestras de Tierra de la Pieza 1.1		19343
TP1.2a TP1.2b	2 submuestras de Tierra de la Pieza 1.2		19126
TP1.3a TP1.3b TP1.3c TP1.3d	4 submuestras de Tierra de la Pieza 1.3		19306
TE2a TE2b TE2c	3 submuestras de Tierra del Estrato 2	92026	19167
TP2a TP2b TP2c TP2d	4 submuestras de Tierra de la Pieza 2		19137
TE3a TE3b TE3c	3 submuestras de Tierra del Estrato 3	92032	20122
TP3a TP3b TP3c TP3d	4 submuestras de Tierra de la Pieza 3		19224
TE4a TE4b TE4c	3 submuestras de Tierra del Estrato 4	92060	19309 Tierra desprendida
TP4a TP4b TP4c TP4d	4 submuestras de Tierra de la Pieza 4		19309 Tierra pegada a la pieza



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea



Dada la distinta concentración total de cada muestra, no es posible hacer un análisis sobre los datos originales, tal como se observa en el Análisis Quimiométrico (tratamiento de los datos con herramientas estadísticas de significado químico) de Componentes Principales (PCA) mostrado en la Figura 1.

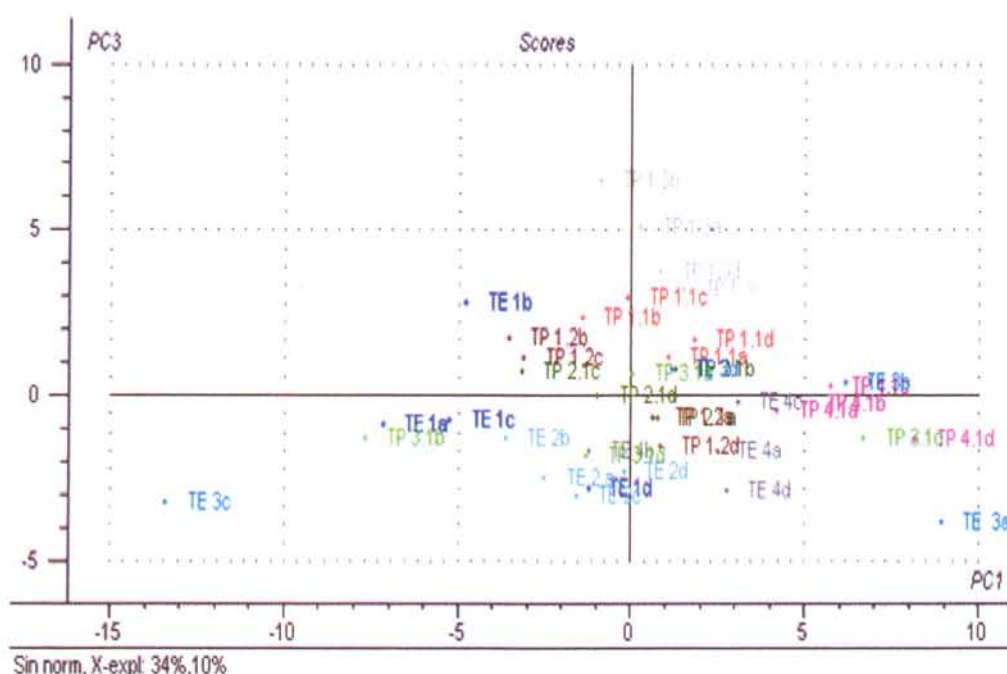


Figura 1.- PCA para todos los metales sin normalizar. Valores brutos, obtenidos del ICP-MS.

Como se observa, las distintas submuestras se mezclan entre sí. Teniendo en cuenta que hay 10 conjuntos de submuestras, las submuestras de un mismo conjunto de tierra se deberían agrupar entre ellas y su dispersión en el análisis PCA sería una indicación de la incertidumbre global atribuible a la variabilidad de toda muestra de tierra.

Dado que este agrupamiento de submuestras se tiene que dar, se procedió a dividir la concentración de cada elemento entre un metal considerado el Metal



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea



Conservador, tal como se hace habitualmente en el análisis medioambiental de suelos o sedimentos. Con ello se pretende eliminar la variabilidad entre las muestras.

El problema está en definir cual es ese Metal Conservador. La estrategia consistió en ensayar con distintos metales descritos en otros trabajos como "conservadores". Las Figuras 2 y 3 muestran el análisis PCA de los datos divididos entre la concentración de hierro y silicio respectivamente. Como se puede apreciar, la variabilidad mejora respecto de la observada en la Figura 1 (datos brutos) pero es peor que la obtenida para el caso de considerar al manganeso como Metal Conservador (ver Figura 4).

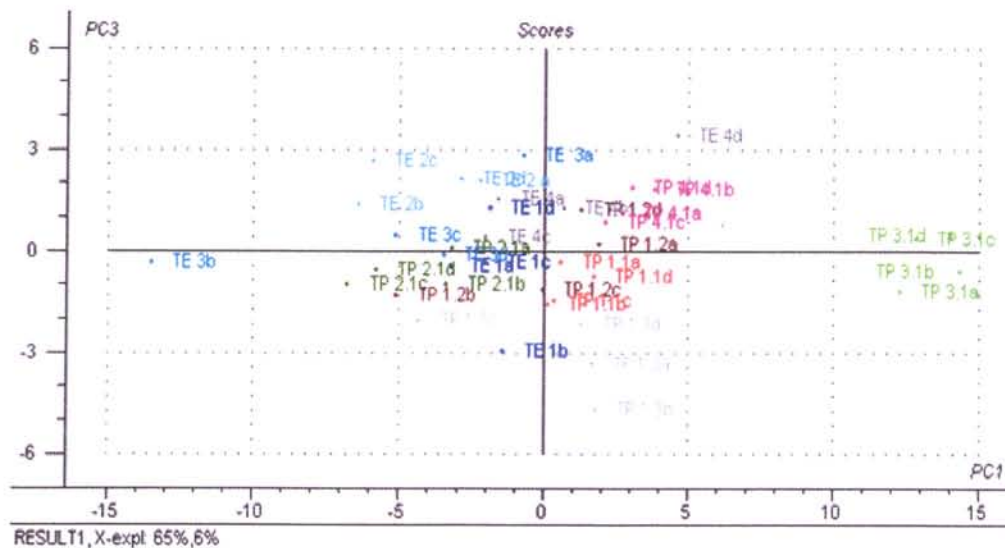


Figura 2.- Análisis PCA de los datos de concentración divididos entre la concentración de hierro



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

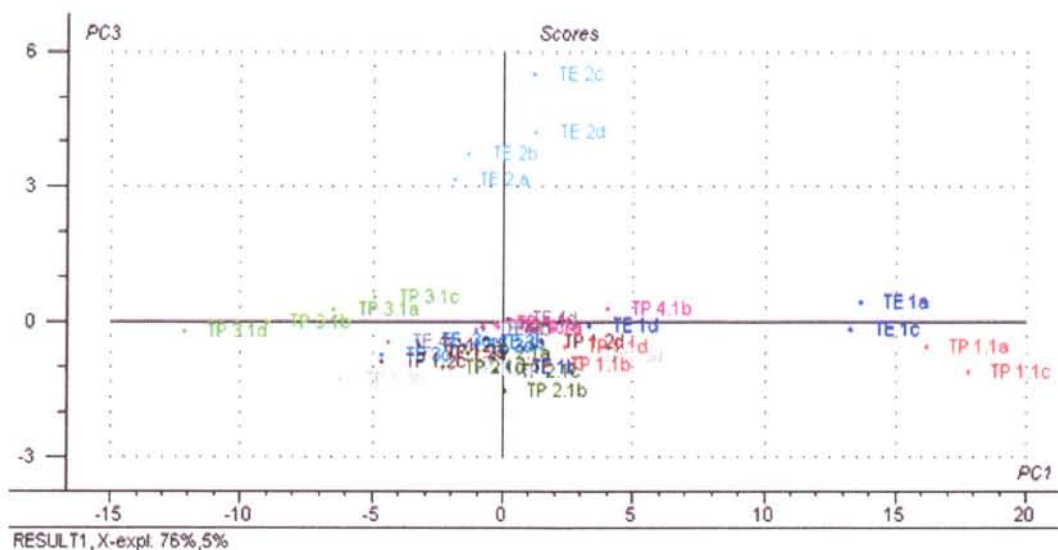


Figura 3.- Análisis PCA de los datos de concentración divididos entre la concentración de silicio

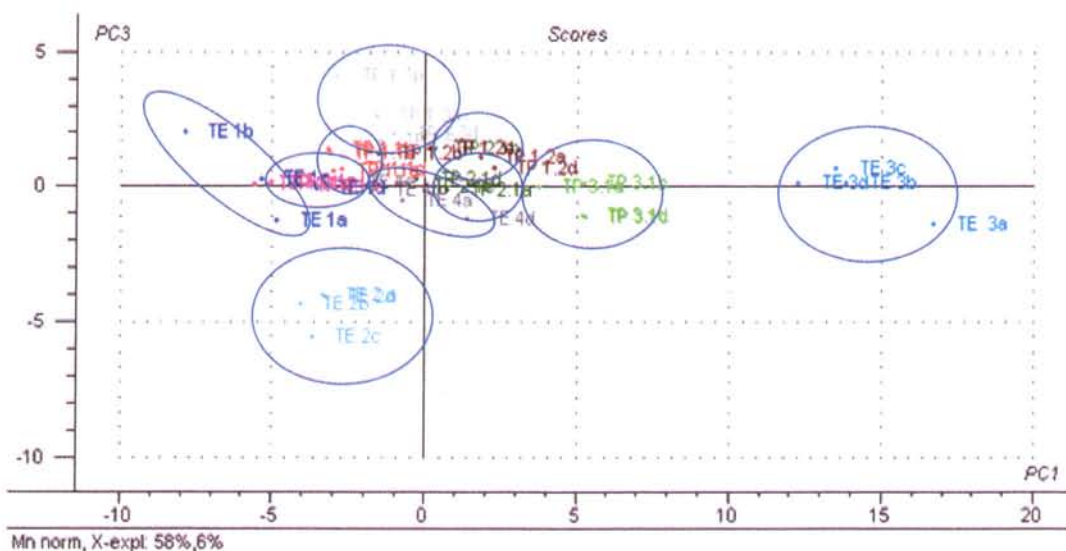


Figura 4.- Análisis PCA de los datos de concentración divididos entre la concentración de manganeso





*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)*  
*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*

Como se observa la variabilidad de submuestras dentro de las 10 muestras de tierra es similar entre tierras y mejor en el caso del manganeso que en el resto de metales ensayados (Fe, Si, Ti, Ca, Mg, etc.), por lo que el modelo de similitud de tierras pieza-estrato se construirá a partir de los valores normalizados de concentración de metales dividido entre la concentración de manganeso.

No todos los metales se pueden incluir en la construcción del modelo. De entrada, los mayoritarios se deben descartar dado su mayor peso estadístico. También se deben descartar aquellos metales cuya concentración pueda cambiar por culpa de la disolución-interacción de piezas arqueológicas en el interior de los estratos, ya que el modelo es de composición de tierras que cambian simplemente por la dinámica natural al irse depositando encima de ellas nuevos depósitos (suelos, sedimentos, etc.).

La Figura 5 muestra el modelo obtenido tras el análisis PCA de los datos normalizados una vez eliminados todos los metales no representativos. Como se aprecia, se obtienen 4 agrupamientos, cada uno conteniendo todas las submuestras de la tierra del estrato junto con las submuestras de la tierra asociada a las piezas.

El modelo se basa en la concentración normalizada de 23 metales respecto del manganeso. Estos metales son: Li, Ti, Cr, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Sb, Cs, Ba, Sn, Eu, Tm, Hf, W, Pb, Th y U. Como se puede apreciar, no se ha incluido ninguno de los elementos mayoritarios en los suelos ni tampoco metales como el Cu ó Zn de alta movilidad iónica y cuya concentración puede estar alterada por fenómenos de disolución de piezas arqueológicas.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

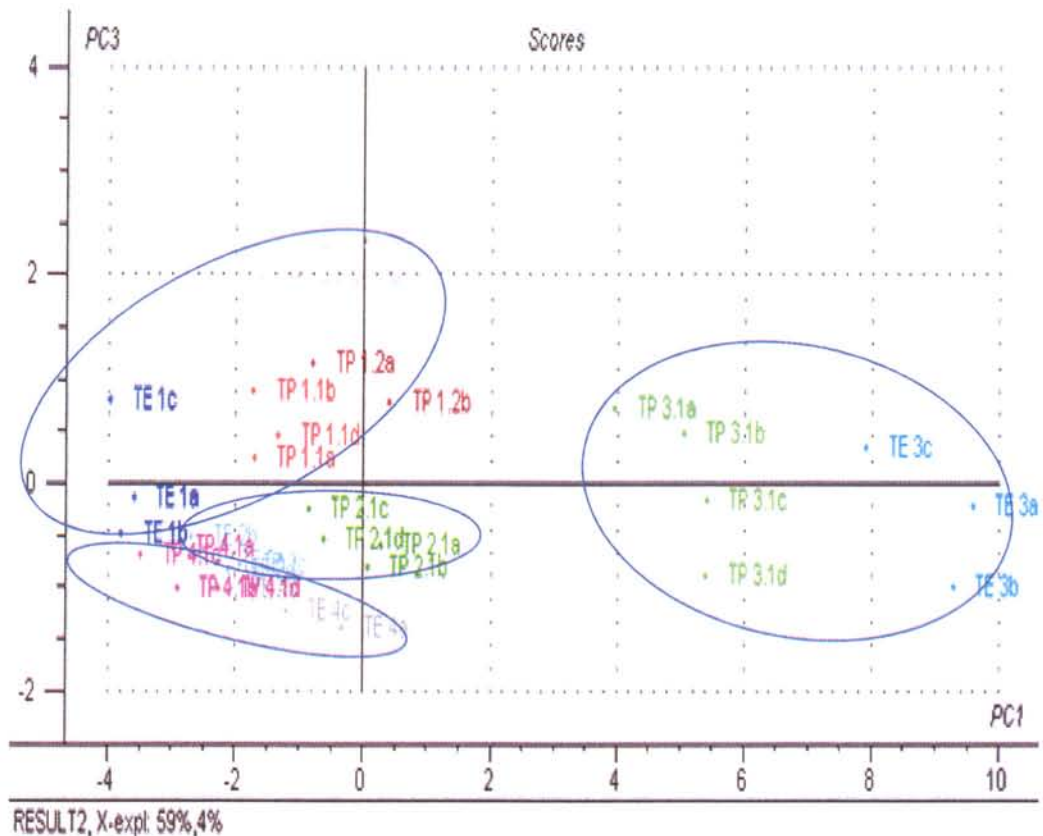


Figura 5.- Modelo de Correspondencia de tierras pieza-estrato obtenido por análisis PCA de los datos normalizados a manganeso

Para comprobar la consistencia del modelo de correspondencia entre las tierras asociadas a piezas y las tierras de la unidad estratigráfica correspondiente, se han realizado otros dos tratamientos quimiométricos.

El primero de ellos es el conocido como Método SIMCA (Soft Independent Modelling of Class Analogy) de agrupamiento de muestras en función de los resultados de sus variables individuales. Por una parte confirmó que no sobra ni falta ninguno de los 23 elementos que dieron lugar al modelo PCA anterior. Por otra parte confirmó el agrupamiento de las 33 submuestras en cuatro conjuntos independientes, caracterizados por la variabilidad que se muestra en la Figura 6.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

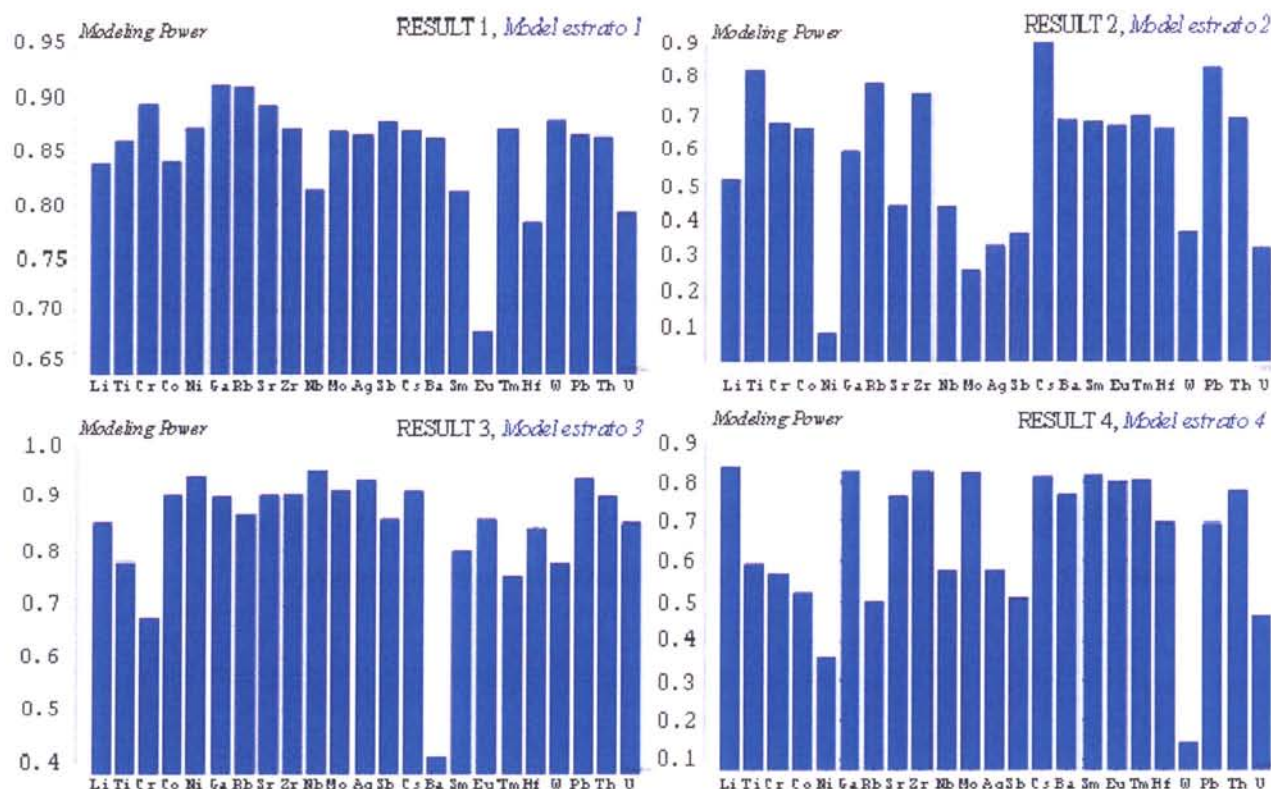


Figura 6.- Resultados encontrados con el método SIMCA sobre las 33 submuestras referenciadas en la Tabla 1.

Como se puede apreciar, cada metal presenta dentro de cada modelo un comportamiento diferente. Esa variedad de comportamiento entre las submuestras de las distintas unidades estratigráficas es lo que permite clasificar las 33 submuestras en los cuatro conjuntos mencionados previamente.

El tercer tratamiento quimiométrico que se realizó es un método multivariante de Análisis Discriminante que ayuda a visualizar en un espacio de dos dimensiones la posición de cada uno de los cuatro grupos de submuestras encontrados con los dos tratamientos anteriores.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea



La finalidad del Análisis Discriminante es analizar si existen diferencias significativas entre grupos de objetos respecto a un conjunto de variables medidas sobre los mismos para, en el caso de que existan, explicar en qué sentido se dan y proporcionar procedimientos de clasificación sistemática de nuevas observaciones de origen desconocido en uno de los grupos analizados.

El modelo de clasificación obtenido se visualiza en la Figura 7. De acuerdo a este modelo, una muestra de tierra desconocida que sea similar a alguna de las tierras de los 4 conjuntos, se situará geoméricamente en su correspondiente posición del espacio bidimensional de las Dos Funciones. Por el contrario, si se trata de una tierra que no pertenezca a ninguno de los cuatro grupos definidos, se situará en cualquier posición de la representación bidimensional.

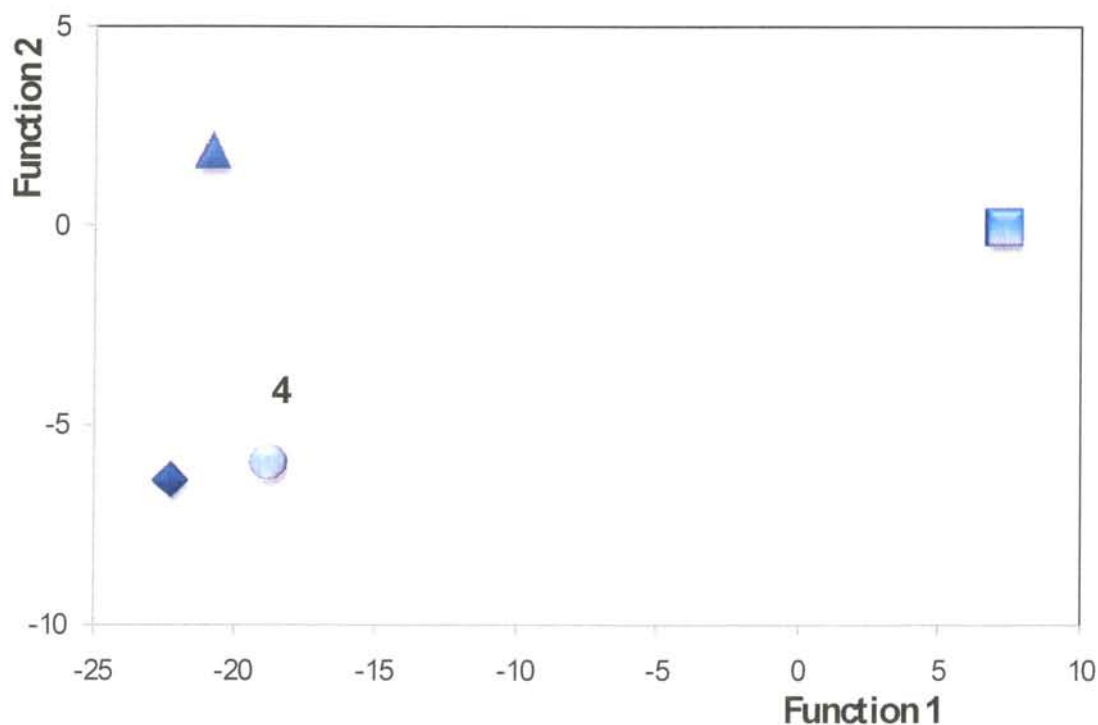


Figura 7.- Posición geométrica de los cuatro grupos de submuestras en función de las dos Primeras Funciones del Análisis Discriminante



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología

Kimika Analitiko Saila

Dpto. de Química Analítica



*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)*

*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*

Con este modelo de clasificación, se dispone de suficiente sensibilidad para establecer tantos grupos como conjuntos diferentes, bien definidos estadísticamente (análisis PCA y SIMCA), de muestras de tierra de diferentes unidades estratigráficas se tengan. Cuanto más completo sea el modelo con más seguridad se podrá asignar una pieza desconocida, de la que se ha extraído y analizado su tierra asociada, a una determinada unidad estratigráfica.

Estos resultados demuestran que es posible construir el modelo correspondiente a las tierras excavadas de Iruña-Veleia. Sin embargo, dado que no se dispone de las tierras asociadas a las piezas conflictivas, no es posible asignarlas químicamente a ninguna unidad estratigráfica aunque se dispusiera de su modelo completo.

Por tanto, no se puede afirmar químicamente que las piezas conflictivas hayan sido extraídas de las unidades estratigráficas excavadas o lo hayan sido de otros yacimientos.



## ANÁLISIS QUÍMICOS REALIZADOS PARA VERIFICAR LA CONTINUIDAD DE PÁTINA

No ha sido fácil encontrar técnicas analíticas no destructivas de análisis molecular capaces de aportar información experimental suficiente para verificar la existencia de continuidad de pátina, tal como los autores del equipo de Iruña-Veleia aseguran. Finalmente, varias de ellas han proporcionado la información, suficiente, que se recoge en este informe de forma resumida pero muy gráfica.

Algunas de las piezas de cerámica analizadas fueron seleccionadas de forma aleatoria mientras que otras lo fueron a sugerencia de distintos miembros de la Comisión Científico Asesora.

A continuación se presentan una serie de resultados obtenidos con las distintas técnicas analíticas que han proporcionado señales relacionables con la composición molecular de la pátina superficial, tanto en zonas sin marcas como en zonas con marcas.

### ***Microscopia Óptica acoplada a Microscopia FT-IR en modos ATR y DRIFT***

Este instrumento permite seleccionar con la microscopia óptica el área de estudio, a escala microscópica, y luego obtener el espectro FT-IR tanto en modo ATR (Reflectancia Total Atenuada) como en modo DRIFT (Reflectancia Difusa).

Con esta técnica se han procesado varias de las piezas con grafitos intentando ver si existen diferencias entre las respuestas de la zona con trazos a la respuesta de las zonas sin trazos inmediatamente aneja a la misma.



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología

Kimika Analitikoa Saila

Dpto. de Química Analítica



*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)*

*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*

A modo de ejemplo, las Figuras 8-11 presentan imágenes obtenidas con el microscopio óptico usando una lente con magnificación x10. Como se observa, parece obtenerse distinta respuesta en la zona del trazo que en las superficies anejas, incluso cuando la “suciedad o depósito acumulado en el trazo” sea menor.

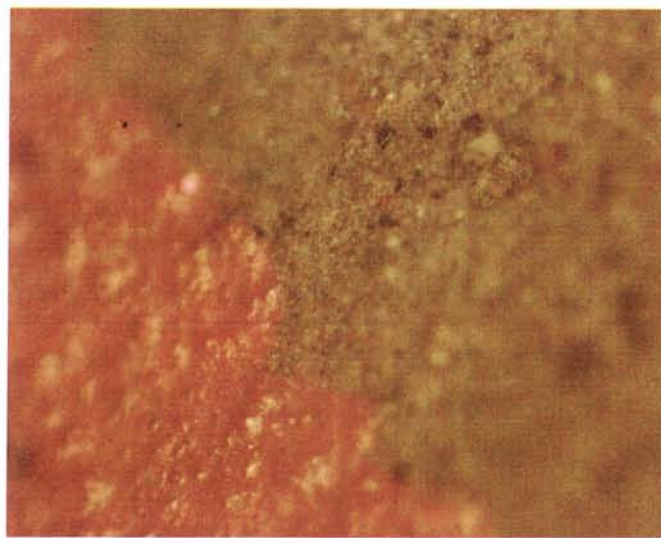


Figura 8a.- Detalle de un surco con mucha deposición en la Pieza 11139

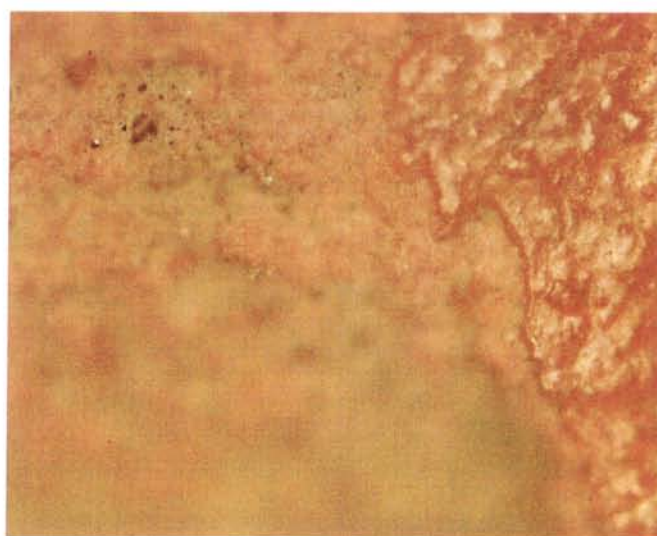


Figura 8b.- Detalle de un surco con poca deposición en la Pieza 11139



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea



Figura 9a.- Detalle de un surco con mucha deposición en la Pieza 15910

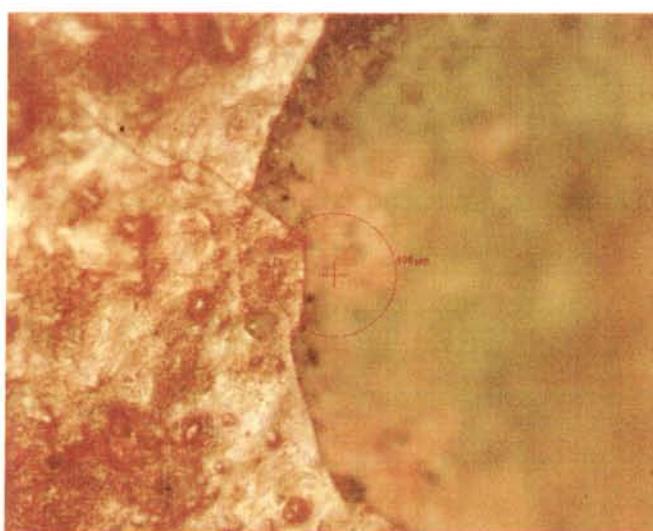


Figura 9b.- Detalle de un surco con poca deposición en la Pieza 15910

Son varias las diferencias que se observan entre ambas piezas así como entre zonas de trazos diferentes dentro de la misma pieza. Quizá lo más llamativo sea la existencia de trazos con surco redondeado (pieza 11139 en Figura 8) y trazos con surcos marcados por fuertes aristas (pieza 15910 en Figura 9).





**IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)**  
**GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea**

Por lo que respecta a los análisis de composición molecular, se ha observado en la superficie sin trazos la presencia de microcristales de carbonato cálcico (ver los pequeños granos en la Figura 8a) que parecen ser depósitos a escala microscópica. En este sentido, se podría considerar parte de la pátina que puede estar recubriendo las piezas.

También se ha observado la presencia mayoritaria de carbonato cálcico en los surcos con alto contenido en depósito, pero en este caso no son pequeños cristales sino un depósito de color gris de tipo amorfo, que presenta señal DRIFT de carbonato cálcico. En la zona de surco sin mucho depósito, la presencia de carbonato cálcico es menor y parece provenir del propio interior de la cerámica que ha quedado visible tras haber realizado el trazo, no siendo el aspecto similar a los cristales observados en la superficie de la cerámica.

Otro de los lugares donde se ha encontrado carbonato de calcio son las costras blancas, visibles a simple vista, que presentan algunas de las piezas y que no se han disuelto ni tras los procesos de lavado a que se sometieron en su día.

Las Figuras 10 y 11 presentan otros dos detalles de surco de otras piezas en donde se aprecian formas diferentes a las anteriores pero donde siempre hay más o menos depósito en dichos surcos. En este sentido, se puede cuestionar si el concepto de continuidad de pátina es aplicable cuando la microscopía óptica demuestra claramente la existencia de depósitos en los surcos de los trazos, tal como se ha podido apreciar en las Figuras 8-11.



*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)*  
*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*



Figura 10.- Detalle de un surco con deposición en la Pieza 15920



Figura 11.- Detalle de un surco con deposición en la Pieza 16365

Al objeto de comprobar el tipo de material existente en el depósito de los surcos, se recogieron espectros FT-IR en modo DRIFT de diferentes zonas de los depósitos en los surcos de diferentes letras/grafitos de las piezas analizadas.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea



La Figura 12 recoge uno de esos espectros tomados sobre un depósito de un surco de la pieza 15910. Como se puede apreciar, el depósito es en realidad tierra de suelos que presenta muchos granos de color blanco. Realizado el espectro DRIFT de dichas deposiciones/granos blancos, se pudo comprobar que se trataba de hidroxifosfato de calcio (en este caso sería la hidroxiapatita). Este compuesto apareció en otros surcos de la misma pieza, pero nunca en otras piezas.

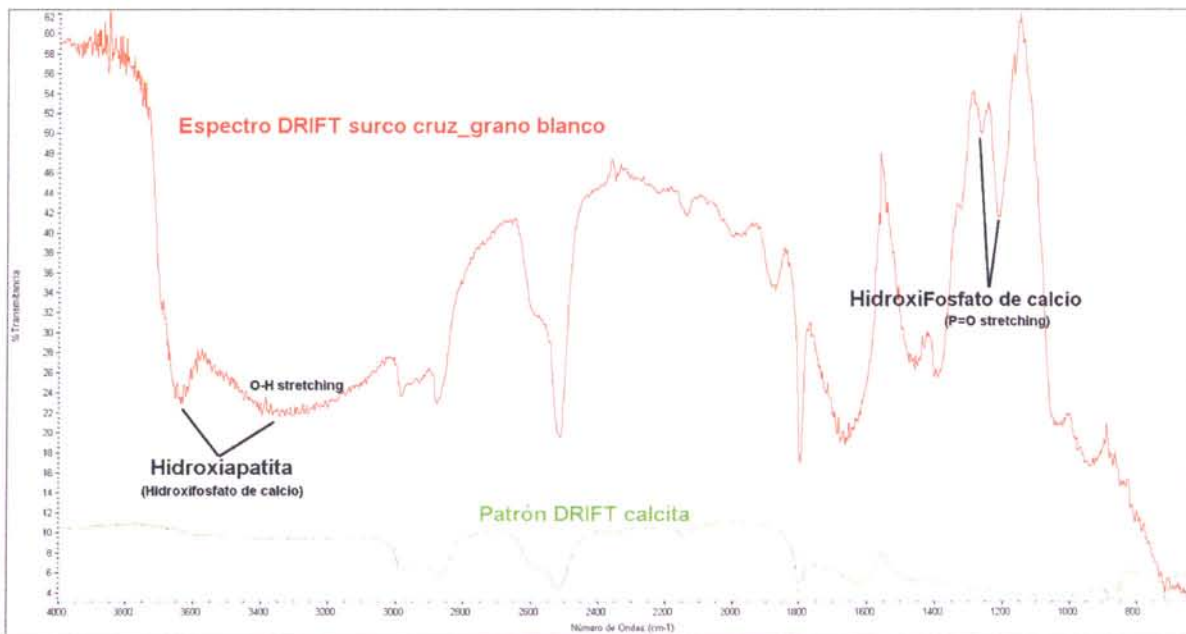


Figura 12. Espectro FT-IR en modo DRIFT para granos blancos presentes en los surcos de la pieza 15910. Las bandas que no se corresponden con calcita o con hidroxiapatita se deben a compuestos orgánicos (humus) presentes en la tierra.

La Figura 13 recoge otro espectro tomado de la deposición de otro surco o trazo. Como se observa, parece haberse perdido intensidad en la respuesta espectral pero vuelve a aparecer de un modo nítido la hidroxiapatita siendo menor la intensidad de las bandas de calcita y las debidas a compuestos orgánicos.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

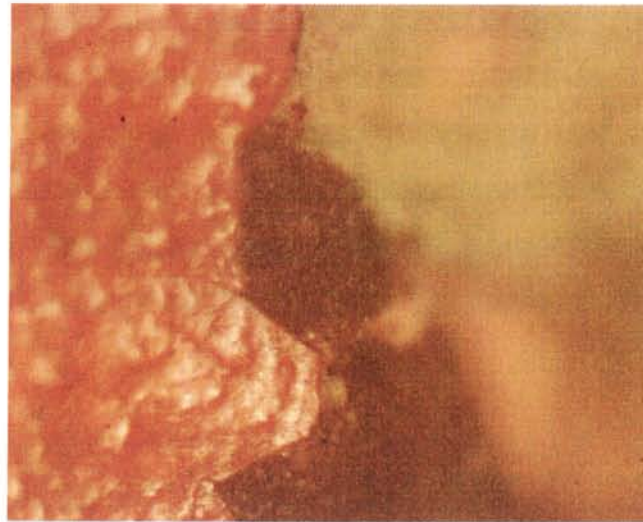


Figura 13a.- Microfotografía del detalle a analizar en la Figura 13b.

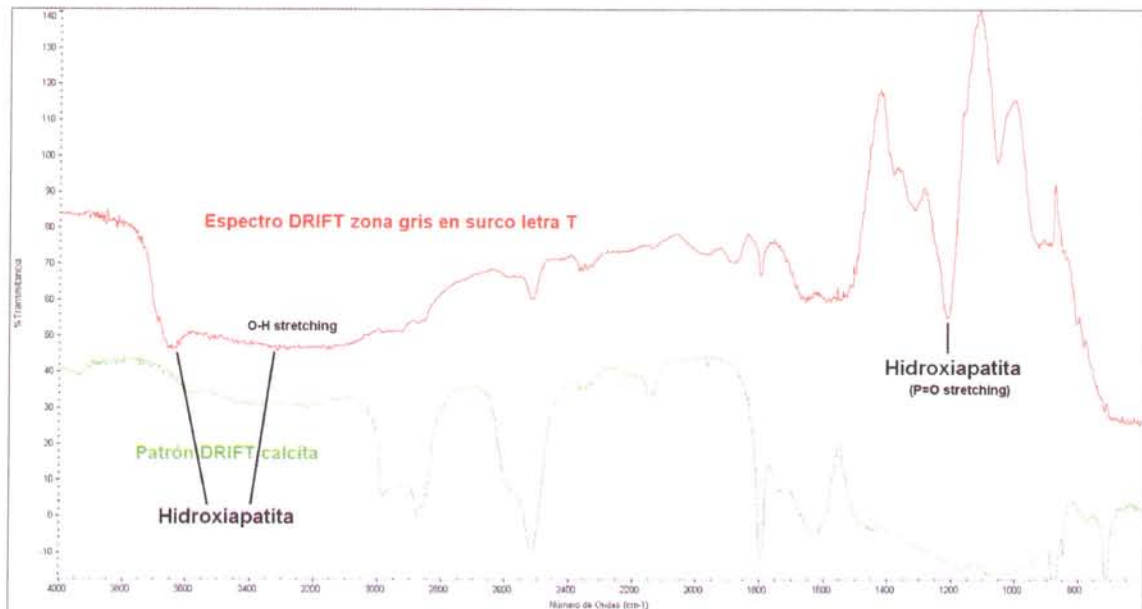


Figura 13b.- Espectro DRIFT de una zona con alta densidad de depósito dentro del surco donde nuevamente calcita e hidroxiapatita vuelven a aparecer íntimamente unidas al suelo. El resto de bandas se puede atribuir a la presencia de materia orgánica (humus?) mezclada con la tierra.



**IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)**  
**GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea**

En algunas zonas, especialmente en los depósitos de tierra pegados a la superficie aparentemente intacta de las piezas, se han recogido espectros FT-IR en modo ATR (requiere tocar la muestra con el objetivo del microscopio). Alguno de ellos se recoge en la Figura 14.

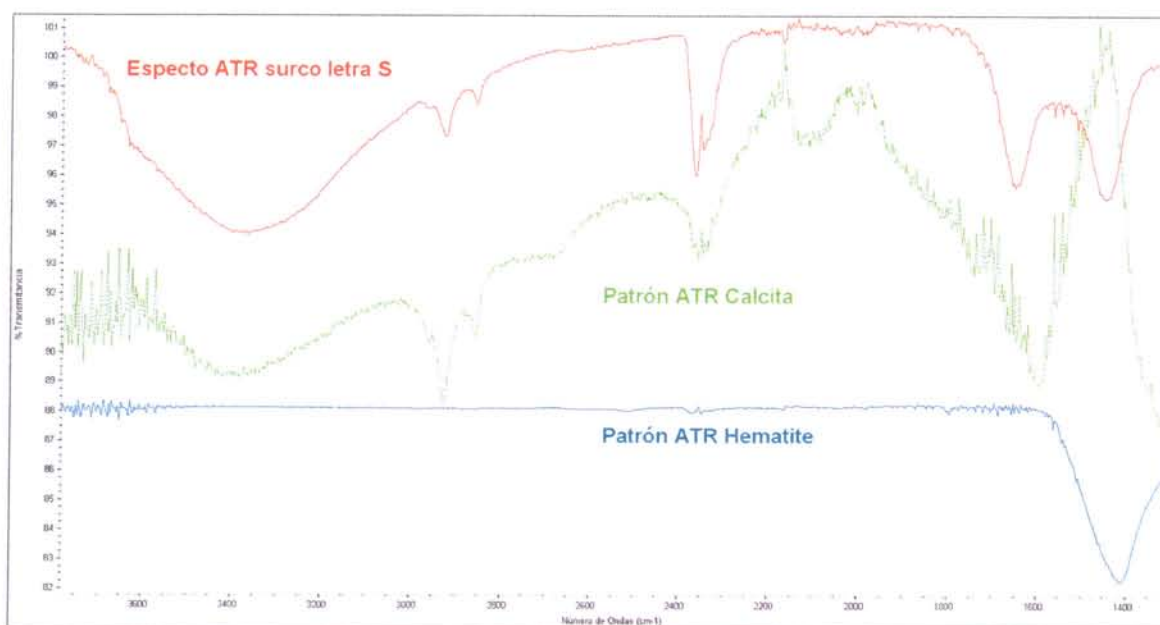


Figura 14. Espectro FT-IR en modo ATR para un surco con depósito encontrado en la letra S y en ningún otro espacio o contexto.

Como se aprecia, sobre el fondo espectral del óxido de hierro rojo (hematita) se obtiene una clara señal de calcita, compuesto que se debe considerar un depósito que sigue permaneciendo en la superficie de la pieza a pesar que ésta ha sido lavada.



## ***Microspectroscopia Raman***

Al margen de los compuestos propios de las cerámicas (sílice, óxidos de hierro rojo principalmente en el exterior, mientras que en los surcos los principales compuestos detectados fueron calcita, óxido de titanio en forma rutilo, negro de humo y óxido de hierro amarillo), se ha podido constatar la presencia de carbonato cálcico en los mismos lugares que los señalados anteriormente. Pero además aparecen en algunas zonas de las piezas señales Raman atribuibles a compuestos orgánicos. Estas señales se corresponden con zonas más o menos grisáceas fundamentalmente de los trazos.

Sin embargo, algunos de estos compuestos se corresponden con granos-cristales-depósitos con color. Todos ellos se han encontrado en las zonas de surco y no en las zonas de superficie de las piezas 15910, 15918, 15920 y 15926. Los detalles se presentan más adelante.

También se ha podido constatar por esta técnica que muchos de los depósitos que aparecen en los surcos son simplemente de tierra. A modo de ejemplo se recogen en la Figura 15 espectros de la superficie y del surco de la pieza 15910, junto con un patrón de tierra roja. La tierra roja tiene las típicas señales Raman del óxido de hierro rojo que son las que dan la coloración rojiza a las piezas de cerámica. Como se ve en el espectro verde, la tierra del surco no es del tipo roja (no tiene los picos entre  $450-200\text{ cm}^{-1}$ ) pero presenta el mismo perfil en el resto del espectro.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

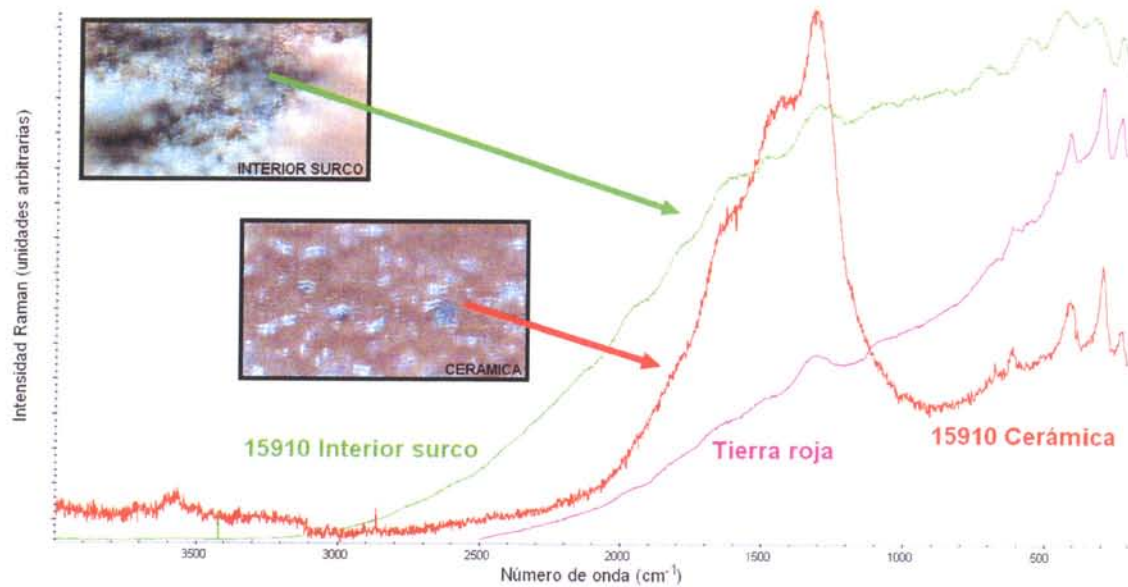


Figura 15.- Comparación de espectros Raman de la pieza 15910, de uno de los surcos y de un patrón de tierra roja

Espectros Raman como el del color verde mostrado en la Figura 15, han aparecido en muchos de los surcos analizados de esa pieza y de otras, lo que sugiere la presencia sistemática de depósitos de tierra. En ese caso, difícilmente se puede hablar de continuidad de pátina entre la superficie de las piezas y el interior de los surcos ya que en la superficie no existen tierras después de haberse lavado las piezas, mientras que en muchos de los surcos sí.

Además, en muchas de esas “tierras” detectadas en los surcos aparecen señales claras de calcita (carbonato cálcico) tal como se había observado en los espectros de microscopía FT-IR en modo DRIFT, pero no se han visto los típicos cristales blancos con las microcámaras de video, lo que sugiere una forma amorfa de dicho carbonato de calcio disperso entre la matriz “tierra”.



*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)*  
*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*

Lo que sí ha identificado con claridad esta técnica analítica son dos espectros no esperados y que plantean serias dudas que este Grupo de Investigación no sabe responder.

La primera de estas dudas tiene que ver con unos granos azules (piezas 15910, 15918, 15920 y 15926) que han podido ser identificados inequívocamente como el pigmento moderno azul de ftalocianina (ver Figuras 16 a y b).

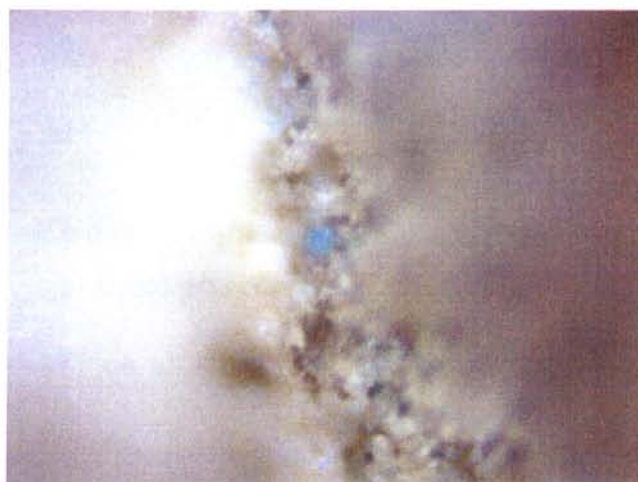


Figura 16a.- Microfotografía del detalle a analizar en la Figura 16b.

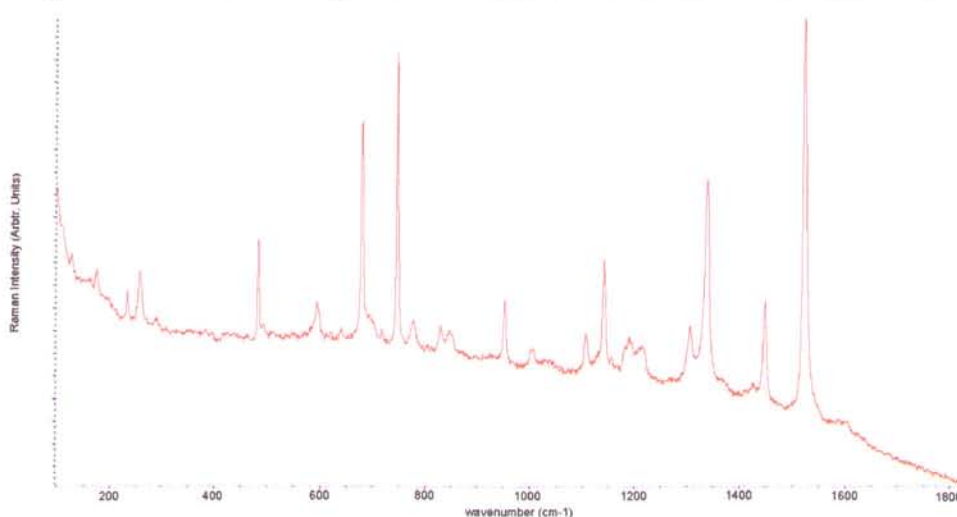


Figura 16b.- Espectro Raman del grano azul donde se aprecian todas las bandas del pigmento azul de ftalocianina.





IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea



También se ha recogido el espectro Raman de granos de color rosa aparecidos en los surcos de las mismas piezas 15910, 15918, 15920 y 15926. El compuesto rosa no ha podido ser identificado por los métodos clásicos pero es claramente un compuesto orgánico.

La segunda de las identificaciones positiva que se pudo reconocer fue la naturaleza del pegamento usado para unir dos trozos de cerámica (con grafitos) y formar una única pieza, tal como la inventariada con el número 11709. Se trata de cianoacrilato, la sustancia base de los modernos pegamentos instantáneos. La Figura 17 muestra el detalle del espectro Raman obtenido sobre la pieza y el espectro Raman del patrón de un pegamento comercial en base a cianoacrilato.

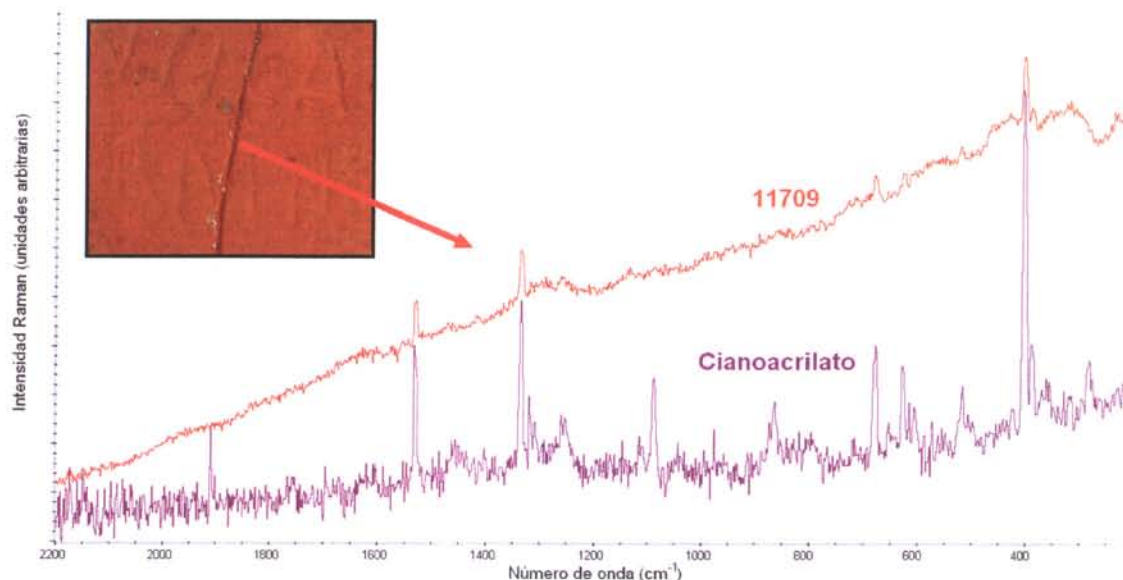


Figura 17.- Espectro Raman del pegamento medido en la pieza 11709 y del patrón de cianoacrilato

Quizá lo más destacable de lo encontrado con la microespectroscopia Raman es la presencia de materia orgánica asociada fundamentalmente a los surcos, siendo este el dato que permitió definir las mejores condiciones de uso de las medidas de imagen infrarroja que se muestran a continuación.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea



### Imagen Visible vs. Imagen Infrarroja

La pátina de recubrimiento debería ser de naturaleza inorgánica ya que la pieza cerámica es enteramente inorgánica y la tierra donde haya estado enterrada será mayoritariamente inorgánica. Por tanto, si se quiere ver si existe o no continuidad de pátina es necesario buscar una ventana espectral en el Infrarrojo que sea transparente a compuestos inorgánicos de modo que se obtenga continuidad en la respuesta espectral.

Para verificar esta hipótesis de partida en la Figura 18 se comparan las Imágenes Visible e Infrarroja de la pieza 11427, donde previamente se habían identificado dos costras de carbonato de calcio que son los granos blancos que se señalan en la Imagen Visible.

Costra de Carbonato Cálcico  
Espectroscopia Raman y FT-IR/ATR



Obsérvense las letras a modo de contraste



La Costra no se visualiza (Espectroscopia IR-NIR)

Figura 18.- Imágenes Visible e Infrarroja de la pieza 11427.



**IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)**  
**GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea**

Como se puede ver, en la Imagen Infrarroja esas costras no se distinguen del resto de la superficie que no tiene inscripciones, es decir, se produce una continuidad espectral entre la superficie y compuestos inorgánicos que puedan existir sobre ella, verificándose la validez de la hipótesis planteada.

La Figura 19 es otro ejemplo donde se visualiza esta continuidad espectral, incluso en las zonas con desprendimientos del esmalte (no se ven los depósitos inorgánicos aunque se aprecian perfectamente los volúmenes del relieve). En base a esa continuidad espectral, se puede decir que esas zonas han estado sometidas a un mismo tipo de interacción con el medio.

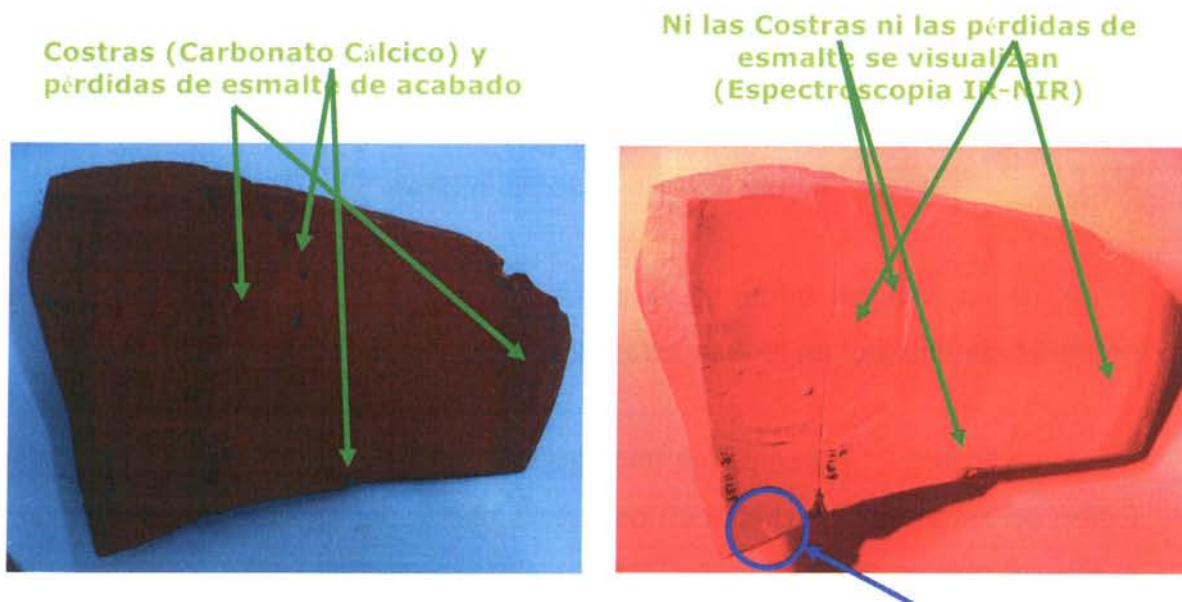


Figura 19.- Imágenes Visible e Infrarroja de la pieza 11139. La zona marcada en azul, no presenta continuidad espectral.

En esas mismas ventanas espectrales donde no se ven los compuestos inorgánicos, hay compuestos orgánicos que dan señal Infrarroja y por tanto “se ven”. Si en la superficie de una pieza que ha estado enterrada hay marcas antiguas que sólo tienen compuestos inorgánicos, estos no se verán en el infrarrojo. Por el contrario, si existen compuestos orgánicos que dan señal, éstos



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

si se verán y su trazo dará un contraste nítido. Esto se aprecia en las Imágenes recogidas en la Figura 20, correspondientes al reverso de la pieza 15910. Los desprendimientos del esmalte no se ven mientras que los números del inventario escritos en rotulador sí se ven.

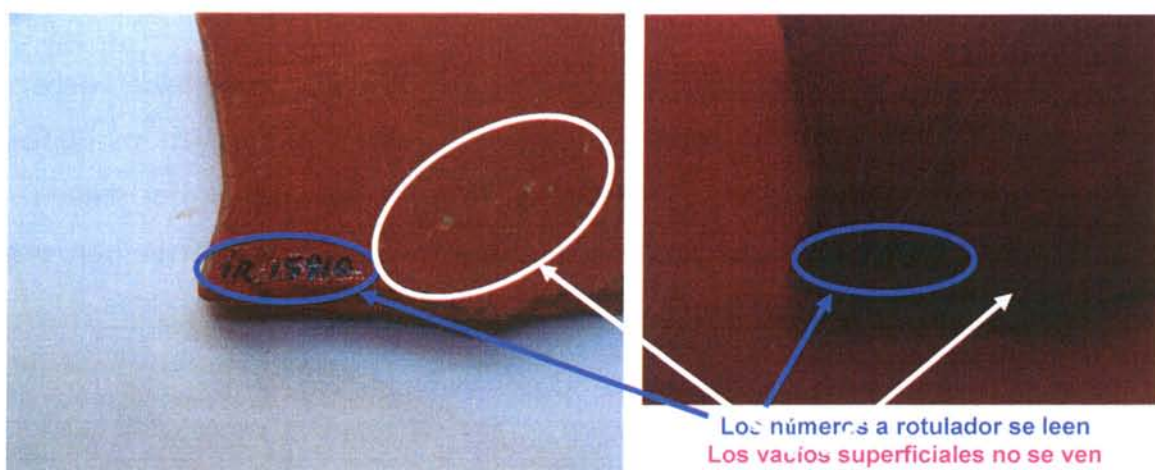


Figura 20.- Reverso de la pieza 15910.

De la Imagen Infrarroja recogida en la Figura 20 se puede decir que presenta continuidad en la respuesta espectral.

La Figura 21 presenta las Imágenes del anverso de la misma pieza 15910. Como se aprecia, hay zonas con desprendimiento del esmalte (las señaladas en la Figura) que no dan señal en el Infrarrojo, mientras que los trazos dan dos tipos de señales unas muy nítidas, correspondientes a las zonas con depósito de tierra, y otras más suaves de tono, correspondientes a los surcos sin depósito apreciable de tierra. En ambos casos se puede decir que no existe continuidad en la respuesta espectral.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

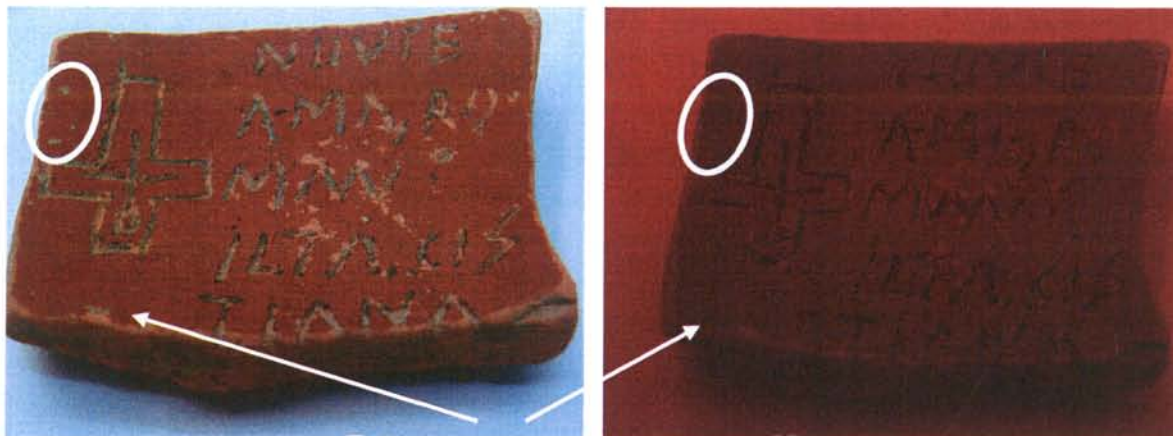


Figura 21.- Imágenes Visible e Infrarroja del anverso de la pieza 15910

En las siguientes 5 figuras (Figuras 22-26) se muestran otros ejemplos en donde aparecen zonas con continuidad en la respuesta espectral (marcadas en blanco) y zonas con discontinuidad, tanto en la misma cara como entre caras de las mismas piezas.

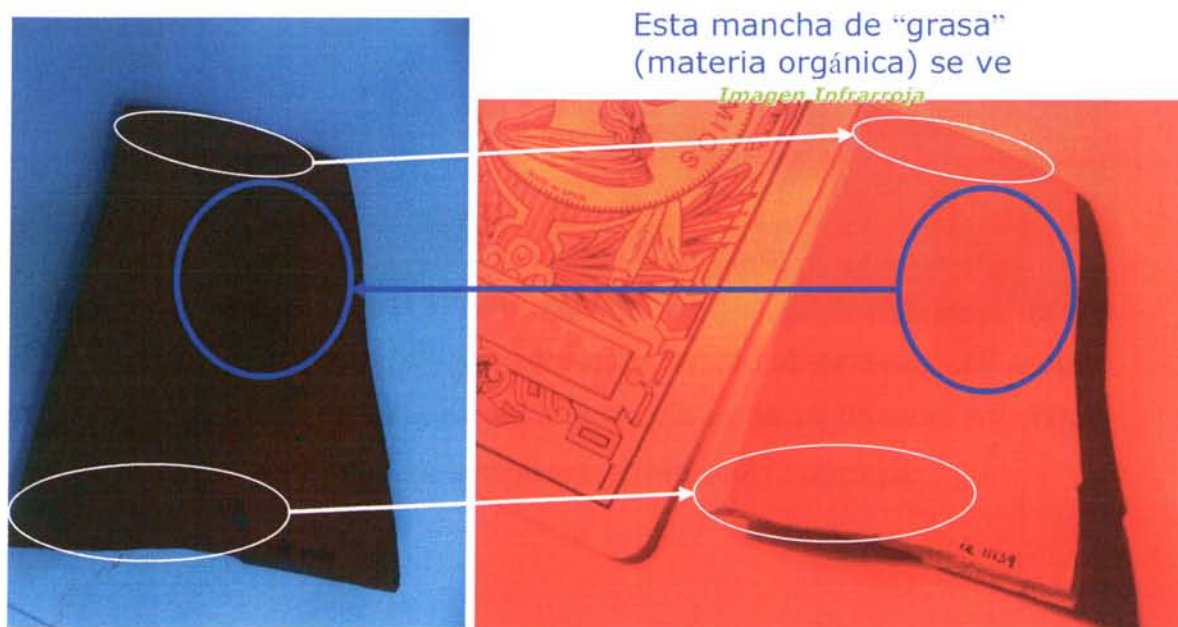


Figura 22.- Anverso de una de las piezas con número de inventario 11139



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

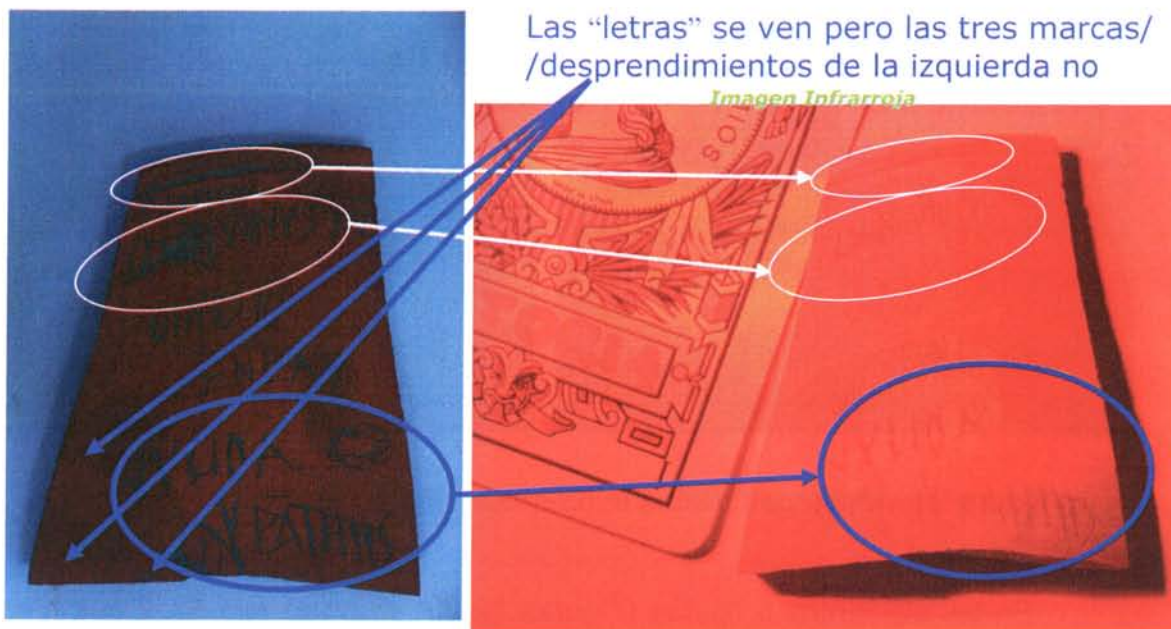


Figura 23.- Reverso de la pieza mostrada en la Figura 22

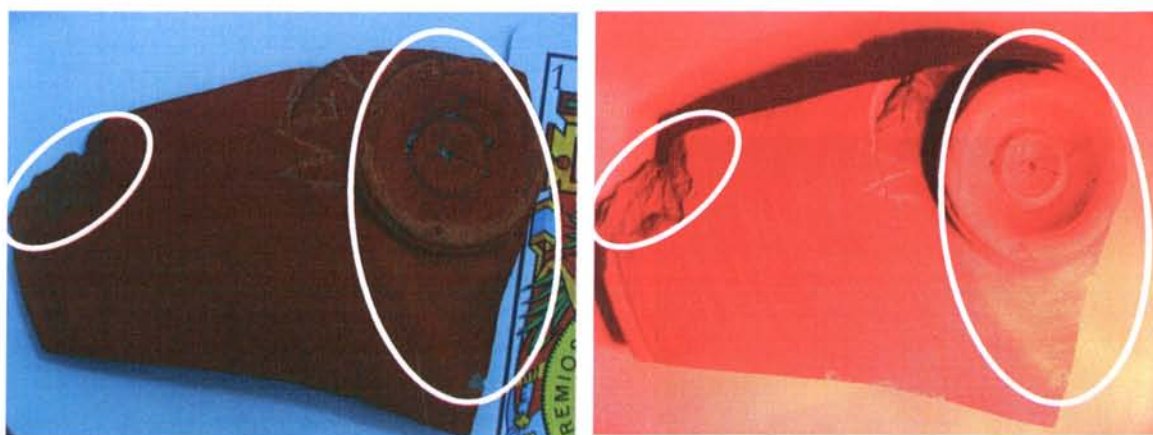


Figura 24.- Reverso de otra de las piezas inventariadas con el número 11139 donde los desprendimientos del asiento de la vasija no se ven ni tampoco sus depósitos ni los del desprendimiento de la izquierda.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

Imagen Visible

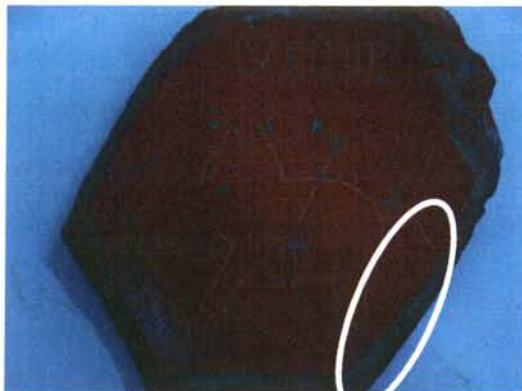


Imagen Infrarroja



Figura 25.- Anverso de la pieza 11459 donde existen desprendimientos (zona marcada) que no se ven en la Imagen Infrarroja

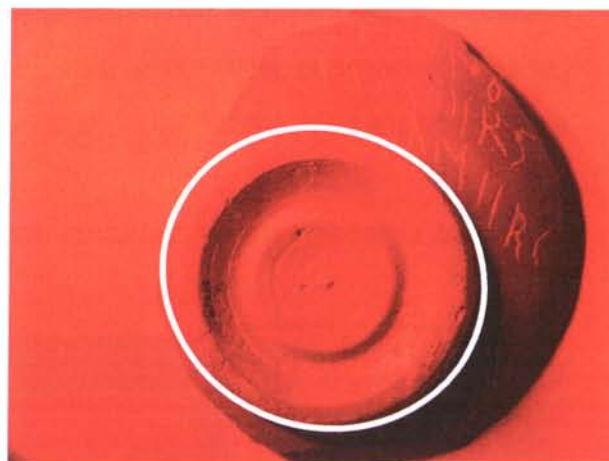


Figura 26.- Reverso de la pieza 11459 donde no se ven ni depósitos ni desprendimientos (círculo blanco), aunque se aprecian los relieves de esa zona

En definitiva, existen zonas de las piezas, que no se corresponden con trazos intencionados, donde se ve claramente continuidad de respuesta espectral. Pero en la mayoría de los trazos intencionados se aprecian discontinuidades si bien hay algunas, la menor parte de ellos donde si parece existir esa continuidad.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

## Medidas SEM-EDX

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM), acompañada de análisis por rayos x es considerada como una aproximación relativamente rápida y básicamente no destructiva al análisis de superficies. Se utiliza a menudo en problemas analíticos de superficies antes de proceder con técnicas más especializadas.

Dado que para la realización de este tipo de análisis es preciso 'metalizar' las piezas (cubrir las con carbono para hacerlas conductoras) de forma previa al análisis y que ello supone una alteración parcial de las mismas, únicamente se ha llevado a cabo hasta el momento el análisis de la pieza 11427, una vez que se recibió el permiso pertinente para hacerlo, muy pocas semanas antes de la entrega de este informe.

Se seleccionaron 4 zonas de medida tal como se visualiza en la Figura 27.

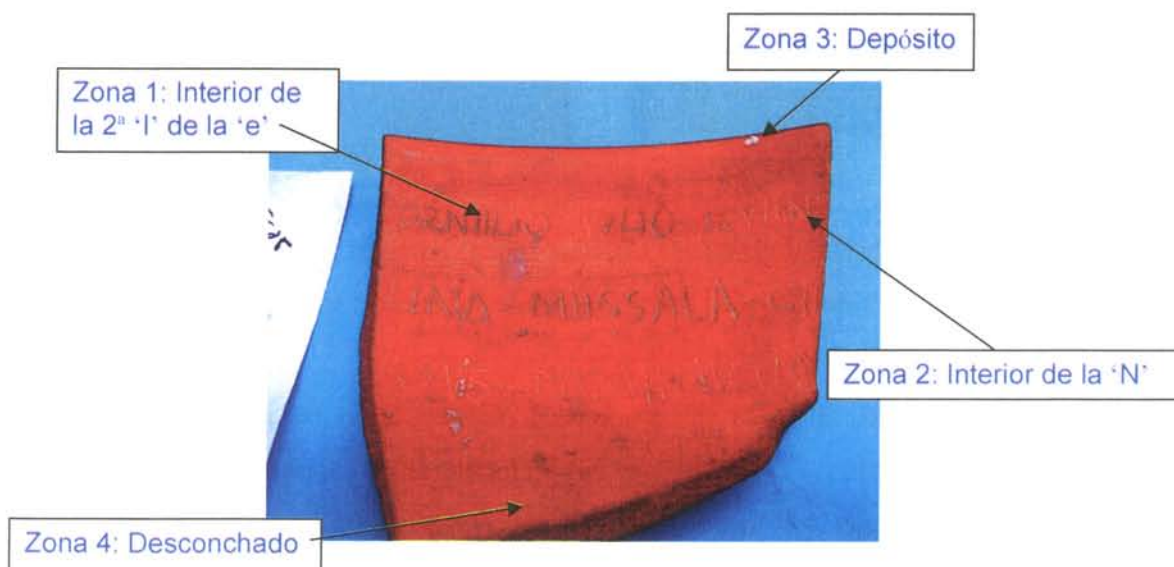


Figura 27. Zonas analizadas de la pieza 11427.





*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)*  
*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*



Las Figuras 28-30 muestran las imágenes SEM obtenidas en las zonas 1, 2 y 4. En la zona 3 fue imposible obtener imágenes debido a que, según se pudo comprobar, la composición del depósito origina una pérdida de la metalización que desestabiliza la imagen. Para cada una de las zonas se presentan imágenes en perspectiva global, en las zonas fronterizas entre la superficie y las incisiones así como en el interior de las mismas y en zonas exteriores a ellas.

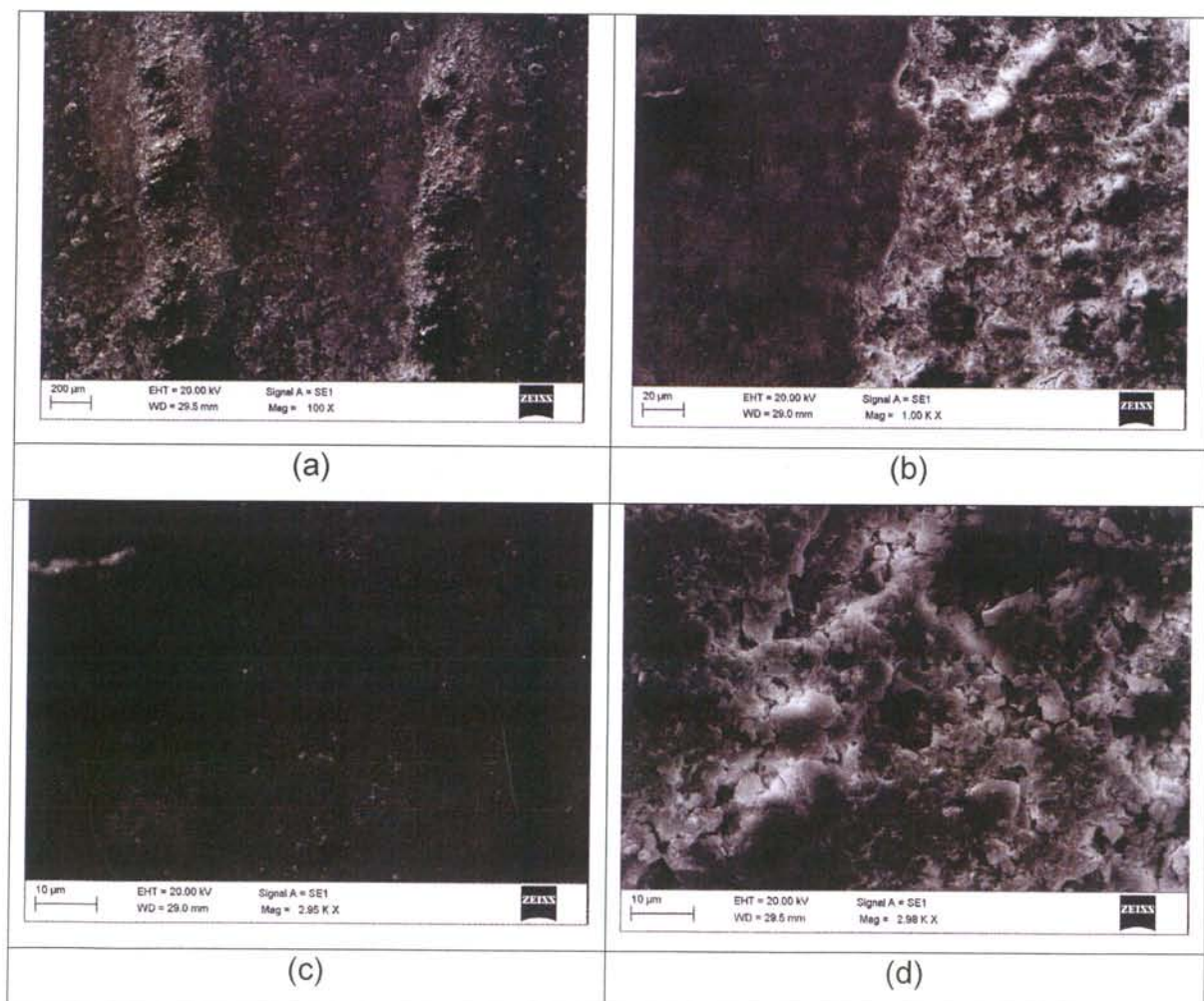


Figura 28. Imágenes SEM de la Zona 1 de la pieza 11427: (a) Perspectiva general; (b) Zona fronteriza de la hendidura; (c) Superficie exterior aneja a la hendidura; (d) Superficie interior de la hendidura.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

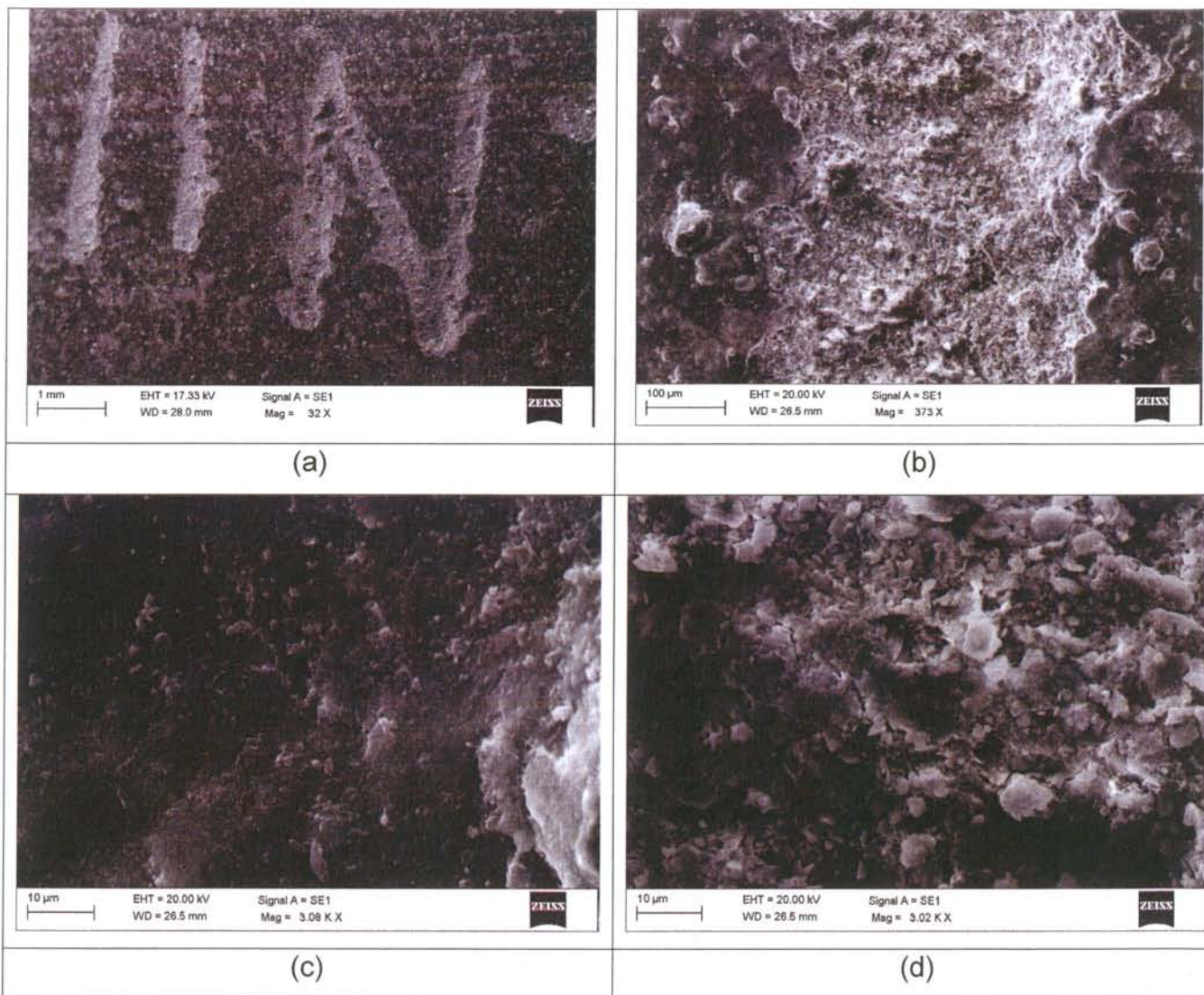


Figura 29. Imágenes SEM de la Zona 2 de la pieza 11427: (a) Perspectiva general; (b) Zona fronteriza de la hendidura; (c) Superficie exterior aneja a la hendidura; (d) Superficie interior de la hendidura.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

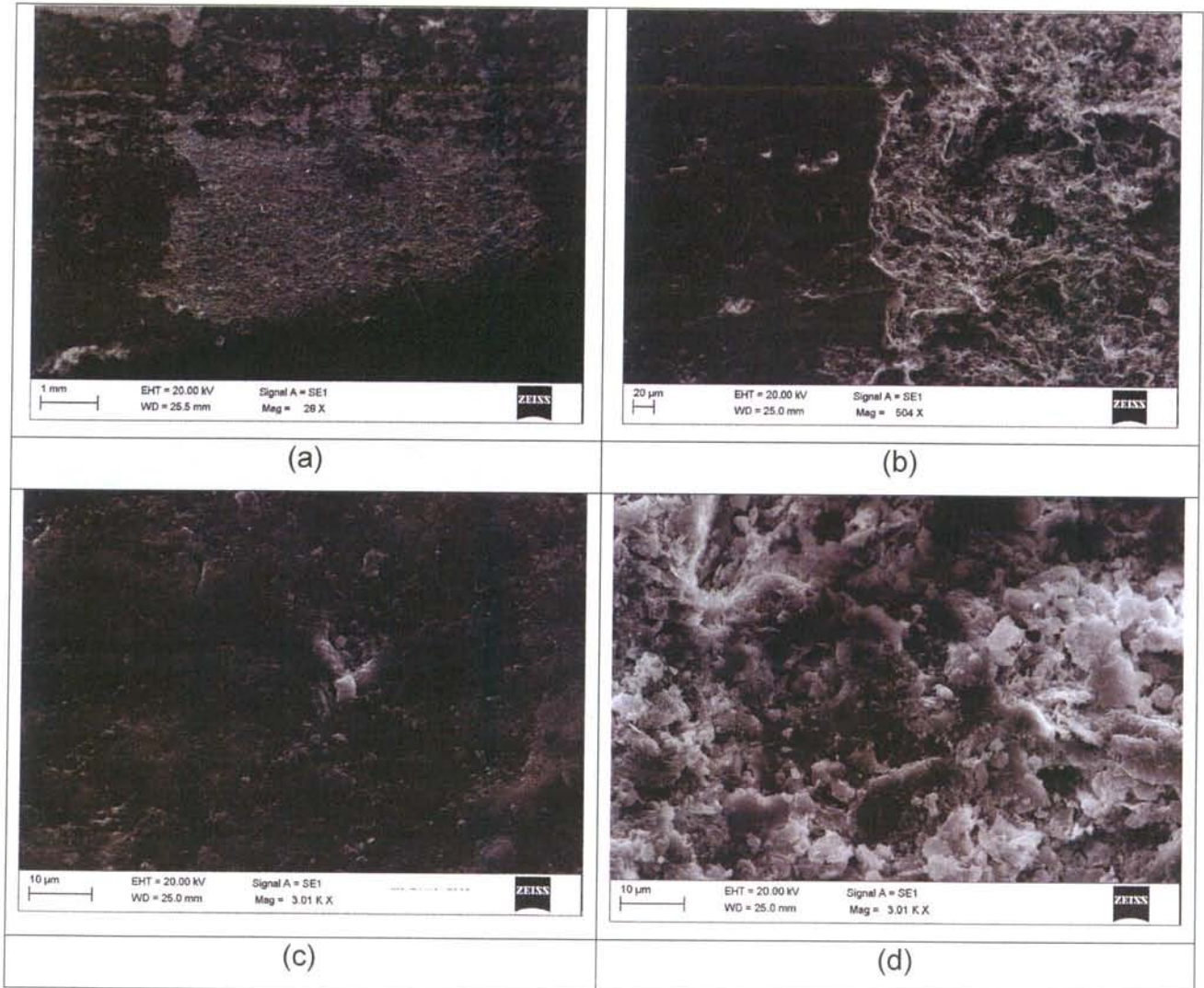


Figura 30. Imágenes SEM de la Zona 4 de la pieza 11427: (a) Perspectiva general; (b) Zona fronteriza del desconchado; (c) Superficie exterior aneja al desconchado; (d) Superficie interior del desconchado.

Como puede apreciarse en las figuras anteriores, las diferencias entre las superficies de las zonas exteriores e interiores de las inscripciones o del desconchado son manifiestas y, por tanto, la continuidad de la pátina superficial difícil de sostener.



En cuanto al análisis por EDX (Energy Dispersive X-ray, EDX), a modo de ejemplo, la Figura 31 muestra el espectro completo de del interior de la inscripción de la Zona 1 en la pieza estudiada.

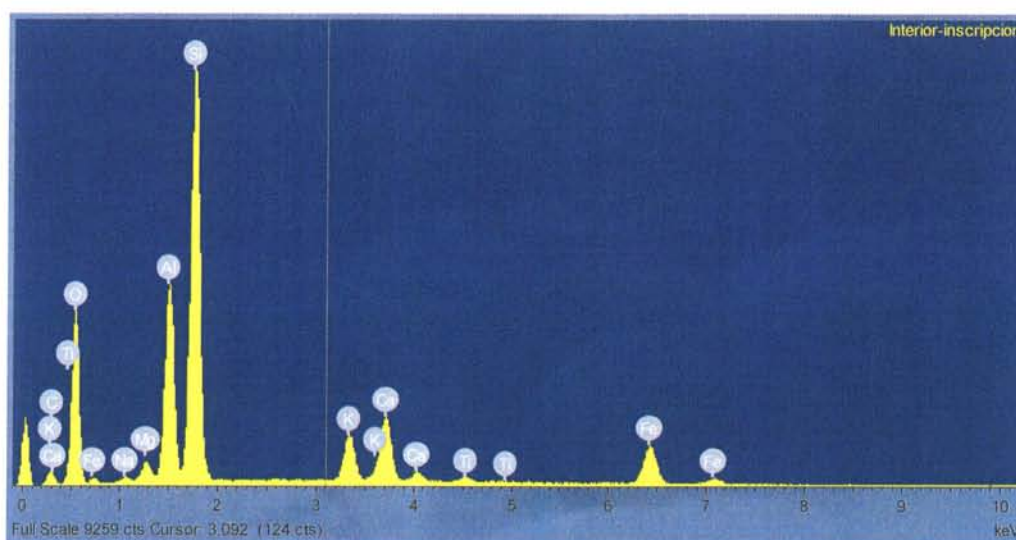


Figura 31. Espectro EDX completo del interior de la inscripción de la Zona 1.

El análisis subsiguiente de estos datos se llevó a cabo en las zonas comprendidas entre 3 y 5 keV, dado que es en dichas zonas donde se concentran los picos más significativos correspondientes a los elementos K, Ca y Ti.

Con objeto de estudiar la continuidad de la pátina superficial se calculó la relación  $([Ca]+[K])/[Ti]$  para cada una de las zonas interiores y exteriores estudiadas. Las concentraciones de estos elementos se calcularon mediante la integración del área de sus correspondientes picos en los espectros EDX, asumiendo proporcionalidad entre ésta y las concentraciones elementales. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos.

Como se desprende de los resultados de esa Tabla 1, tanto los interiores de las zonas 1, 2 y 4 así como el depósito de la zona 3 manifiestan valores de la



**IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)**  
**GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea**



relación  $([Ca]+[K])/[Ti]$  diferentes en forma estadísticamente significativa de la media de la superficie exterior de la pieza estudiada.

Tabla 1. Resultados de la integración y relación de concentraciones de las zonas estudiadas.

Zona	K (3.32 keV)	Ca (3.69 keV)	Ti (4.5 keV)	(k+Ca)/Ti
Z1-II	6450962,00	9743077,00	650972,13	24,9
Z1-SE	7533885,50	7145242,00	704300,94	20,8
Z2-II	6356767,50	13365620,00	1436929,75	13,7
Z2-SE	9648745,00	6212841,50	846141,19	18,7
Z3-Sobre-Deposito	735435,25	66718096,00	14825,75	4549,8
Z3-SE	8327149,50	6088275,50	700690,56	20,6
Z4-Interior	4456406,00	5272139,50	319971,66	30,4
Z4-SE	5499862,00	2615693,25	453367,50	17,9

PARA EL CONJUNTO DE ZONAS EXTERIORES:

Media =	19,5
Des. Est. =	1,4
Lim. Inf. =	15,2
Lim. Sup. =	23,8

Se ha llevado a cabo un Análisis de Componentes Principales (PCA) de los espectros usados para calcular los valores mostrados en la Tabla 1 con el objeto de comprobar, de la forma matemática más abstracta posible, la posible agrupación de las 'muestras', es decir, cada uno de los espectros obtenidos para el interior y exterior de las zonas estudiadas.



IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea



Sin entrar en las particularidades de este tipo de tratamiento de datos, en la Figura 32 se muestra el diagrama de 'scores' (PC2 vs. PC1) que refleja el agrupamiento o similitud de los espectros estudiados.

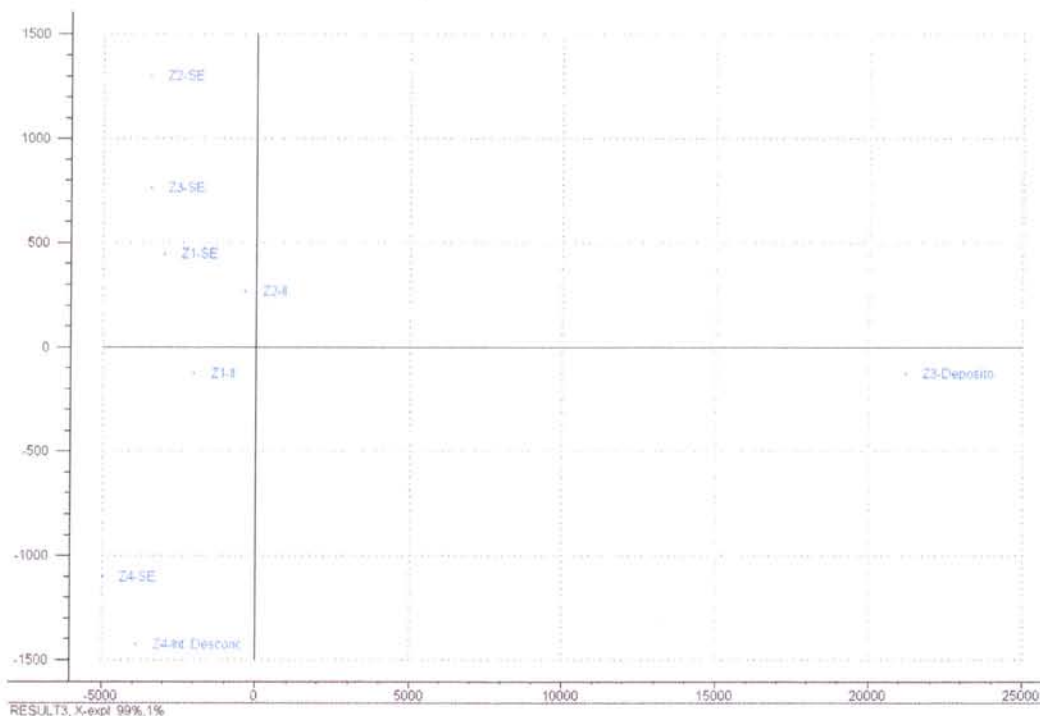


Figura 32. Diagrama de 'scores' del Análisis de Componentes Principales (PCA) realizado a los espectros de las distintas zonas estudiadas en la pieza 11427.

Como se aprecia en la Figura 32, el depósito de la zona 3, que se ha comprobado experimentalmente está formado básicamente por  $\text{CaCO}_3$ , muestra una clara diferenciación respecto del resto de zonas estudiadas. Es decir, dada su composición química se debe considerar un outlier o punto marginal porque no pertenece a la misma distribución normal del resto de los datos experimentales.

Para comprobar que ese punto experimental no modifica sustancialmente las relaciones del resto de las zonas, se repitió el PCA sin ese espectro, obteniéndose los resultados mostrados en la Figura 33.



*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)*  
*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*

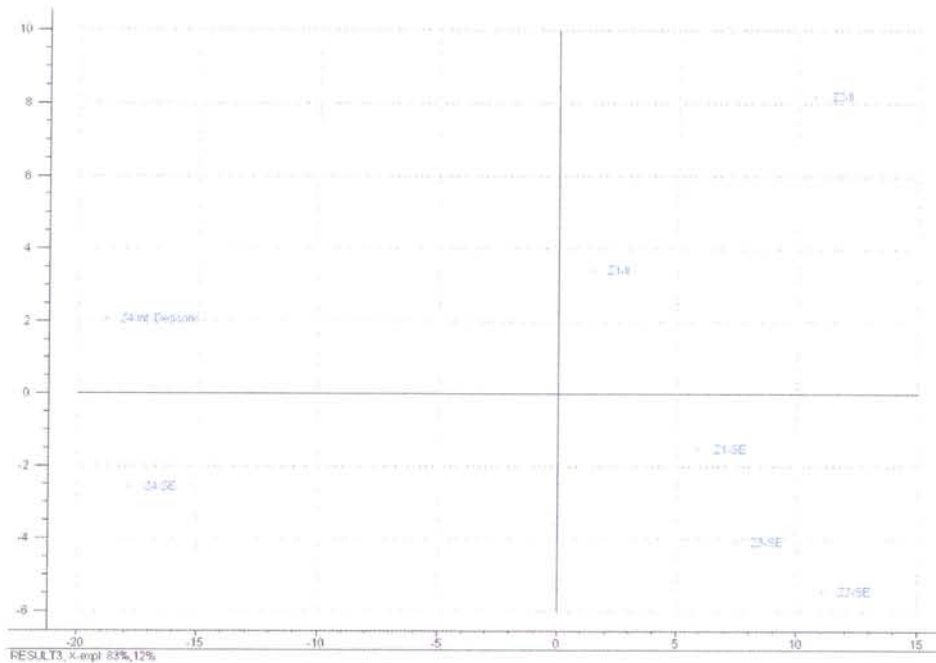


Figura 33. Diagrama de 'scores' tras eliminar del PCA el espectro del depósito de la zona 3.

Como se aprecia claramente en la Figura 33, existen diferencias significativas entre los espectros de las distintas zonas. Las tres zonas exteriores se agrupan en el cuadrante derecho, señalando que tienen una relación de cationes Ca, K, Ti similar. Los dos datos pertenecientes al exterior y interior del desconchamiento analizado (zona 4) se agrupan entre sí a la izquierda de la gráfica distribuidos simétricamente. Sin embargo, los datos de las dos zonas interiores no se puede decir que se agrupen entre sí ni que se agrupen con otros.

En vista de todo ello, se puede concluir que para esta pieza, la tasa de cationes no es constante dentro de los límites de la imprecisión experimental, para las cuatro zonas analizadas.



*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)*  
*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*



## ***MicroFluorescencia de Rayos-X***

Algunas de las piezas se mapearon con esta técnica de análisis elemental, tomando un total de 80 espectros en una superficie de 20 mm<sup>2</sup>. A modo de ejemplo, la Figura 34 muestra el detalle de uno de los puntos analizados de la pieza 15910. Los puntos se corresponden con zonas de superficie inalterada y con zonas de surco.

La información espectral se sometió a Análisis de Componentes Principales (PCA) al objeto de verificar si era posible o no separar los espectros en grupos, uno perteneciente a las superficies y otro a los surcos. Esa representación se muestra en la Figura 35 donde se observa una clara separación entre ambos tipos de espectros.

También se calculó la Tasa de Cationes para todos los casos observándose el incumplimiento de la misma entre las zonas de superficie y las zonas de surco.

Por tanto, para la pieza 15910 se ha encontrado una diferente respuesta espectral XRF entre los trazos y las superficies sin trazos. Para las otras piezas analizadas (números de inventario 11459 y 15926), esta separación no es tan nítida y se puede decir que existen zonas de esas piezas en las que la respuesta espectral de tipo XRF es indistinguible dentro del error experimental entre la superficie de las piezas y la superficie de los trazos de letra o grafito.





IBea (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)  
GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea

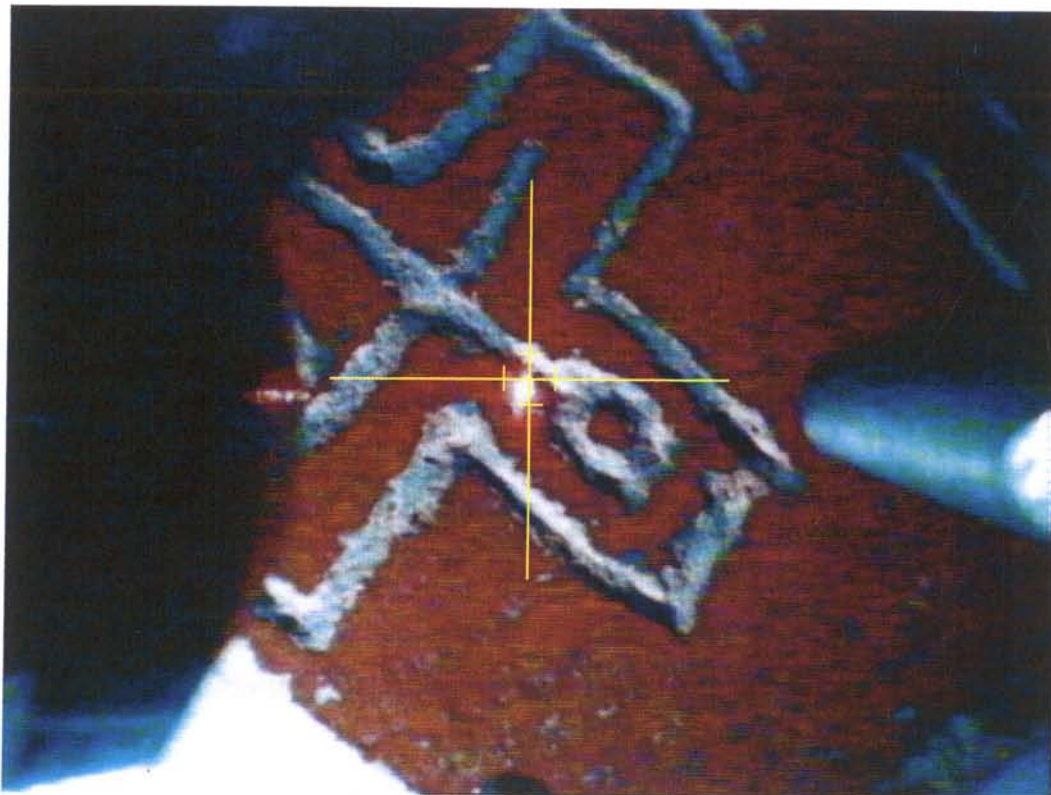


Figura 34.- Detalle de la pieza 15910 durante el mapeo XRF

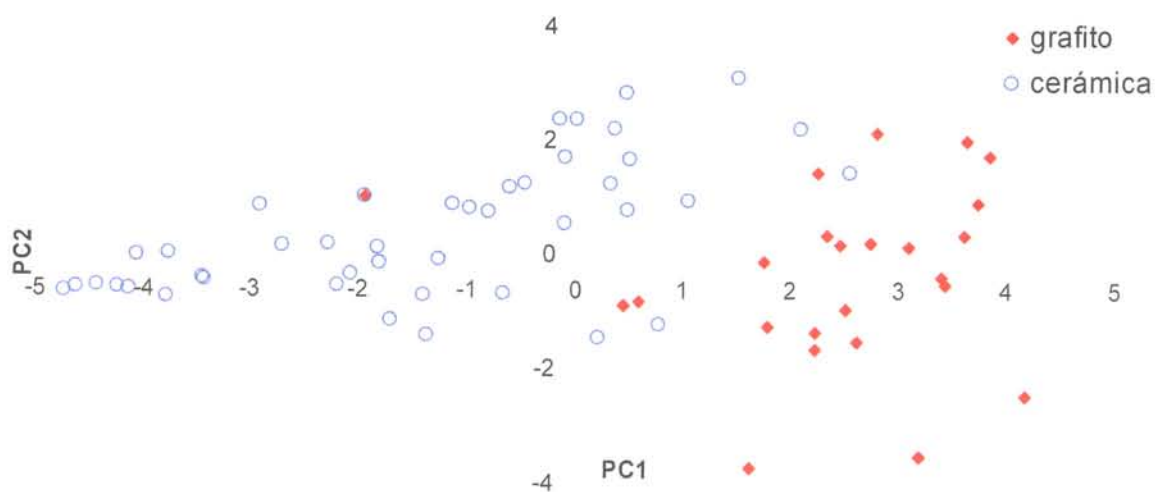


Figura 35.- Representación del PC2 vs. PC1 para el conjunto de espectros XRF tomados en el mapeo de la pieza 15910



## CONCLUSIONES

Desde el punto de vista químico no se puede afirmar ni que las piezas sean falsas ni que sean verdaderas, en lo referente al lugar de su extracción, al haberse perdido la tierra asociada a las mismas. Esa tierra sería la huella química que se podría usar para verificar si existe correspondencia con la tierra de su Unidad Estratigráfica (piezas verdaderas) o no (piezas falsas) tras construir el modelo de referencia para las tierras del Yacimiento.

Los análisis realizados sobre el interior de las piezas sugieren que se trata de piezas originales, cocida seguramente en horno de leña a baja temperatura y en atmósfera parcialmente reductora dada la presencia de partículas de carbón y la forma tan peculiar de los espectros Raman de sus superficies.

Además esas piezas manifiestan la presencia de dos compuestos que no son propios de una cerámica a no ser que la misma haya estado enterrada o que se le haya sometido a una serie de tratamientos de envejecimiento acelerado. Por una parte, se ha detectado en el interior de las piezas calcita que sólo puede formarse tras la hidratación del óxido de calcio, que se habrá formado tras su cocción, seguida de una posterior reacción de ese hidróxido con bicarbonato soluble para dar carbonato de calcio (calcita). Por otra parte, se ha detectado oxihidróxido de hierro que sólo puede proceder de la hidratación del óxido de hierro rojo, producto de hierro que se forma tras la cocción de la cerámica independientemente de la forma en la que ese hierro haya estado en la arcilla de la que se partió.

Respecto de los grafitos, se ha podido constatar la no continuidad de la respuesta espectroscópica entre la superficie no alterada de las piezas analizadas y la mayoría de los trazos estudiados. Además, algunos de los trazos tienen



*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)*

*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*



— simplemente depósitos de tierra y ahí no existe nunca continuidad. En otro  
— número menor de trazos sí se ha obtenido continuidad en la respuesta espectral respecto de la superficie de las piezas.

Por el contrario, en la mayoría de los desprendimientos naturales de esmalte (golpes, fondos de cuencos, etc.), si se observa continuidad en la respuesta espectral entre las superficies inalteradas y las zonas con dichos desprendimientos.

En consecuencia, parece que las piezas analizadas han estado enterradas o han sido sometidas a un proceso de envejecimiento acelerado ya que (a) se han encontrado en el interior de las piezas compuestos que no pueden formar parte de la composición de cerámicas (carbonato cálcico y oxi-hidróxido de hierro) y (b) existe continuidad de respuesta espectral entre la mayoría de desprendimientos naturales, que permiten ver el interior de las piezas, y la superficie de las piezas. Sin embargo, en la mayoría de los trazos de letras y grafiti analizados no se ha encontrado tal continuidad de respuesta espectral aunque sí es cierto que algunas de las partes de los trazos la manifiestan.





*IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)*  
*GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea*



## ANEXO

### DECLARACION DE CUMPLIMIENTO DEL COMPROMISO DE CONFIDENCIALIDAD

Los investigadores e investigadoras que se relacionan a continuación, pertenecientes todos ellos de la plantilla de la UPV/EHU,

**Juan Manuel Madariaga Mota**  
**Luis Angel Fernández Cuadrado**  
**Nestor Etxebarria Loizate**  
**María Angeles Olazábal Dueñas**  
**Gorka Arana Momoitio**  
**Alberto de Diego Rodríguez**  
**Olatz Zuloaga Zubieta**  
**Aresatz Usobiaga Epelde**  
**Kepa Castro Ortiz de Pinedo**  
**Irantzu Martínez Arkarazo**

miembros del Grupo de Investigación IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko), reconocido por el Gobierno Vasco como Grupo Consolidado de Investigación, Tipo A (ref. IT-245-07)

### MANIFIESTAN

**Primero.**- Que han participado en alguna o varias de las tareas del Proyecto "ESTUDIO E INVESTIGACIÓN DEL YACIMIENTO DE IRUÑA VELEIA" como consecuencia de los trabajos encomendados por Juan Manuel Madariaga Mota, Investigador Principal del Grupo de Investigación IBeA, y miembro de la Comisión Científico-Asesora del citado Proyecto, de acuerdo al Programa de Trabajo que se ha ido estableciendo durante el tiempo que han durado los trabajos.

**Segundo.**- Que han mantenido y asumido en todo momento el Compromiso de Confidencialidad firmado por Juan Manuel Madariaga Mota, a pesar de los varios intentos de obtener información que se han producido.

**Tercero.**- Que mantendrán en el futuro tal compromiso y que únicamente revelarán lo que se acuerde publicar a modo de trabajo científico en Congresos y Revistas de reconocido prestigio internacional.



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología

Kimika Analitikoa Saila

Dpto. de Química Analítica

IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)

GV-EJ IT-245-07 Ikerketako Taldea



**Cuarto.-** Que desean manifestar el gran potencial de avance científico que supone el acceso a las piezas del Yacimiento y sus tierras asociadas, que pueden ser la base para establecer nuevos modelos de estudio, y que en ningún caso se debería perder. En este sentido, animan a las Instituciones Públicas que tienen competencia en el Yacimiento a que los materiales de éste se hagan accesibles a miembros reconocidos de la Comunidad Científica para que, de un modo multidisciplinar, se pueda seguir trabajando y avanzando en un escenario de una gran importancia en el desarrollo del País.

Luis Angel Fernández Cuadrado  
DNI: 14932041G

Nestor Etxebarria Loizate  
DNI: 14596263A

María Angeles Olazábal Dueñas  
DNI: 30600499B

Gorka Arana Momoitio  
DNI: 30610325Q

Alberto de Diego Rodríguez  
DNI: 22731269R

Olatz Zuloaga Zubieta  
DNI: 29032917V

Aresatz Usobiaga Epelde  
DNI: 15385374F

Kepa Castro Ortiz de Pinedo  
DNI: 16066325C

Irantzu Martínez Arkarazo  
DNI: 45623946L

VºBº

Juan Manuel Madariaga Mota  
DNI 16025903D

Investigador Principal del Grupo IT-245-07



