



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatez
Facultad de Ciencia y Tecnología

16656

Kimika Analitikoa Saila
Dpto. de Química Analítica

IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)



Arabako Foru
Aldundia
Diputación
Foral de Álava

Diputatu Nagusiaren
Saila

Departamento de
Diputado General



SARRERA 2019 URR. 03 IRTEERA
zk. 12115 zk.

Idazkaritza Teknikoko eta Herritarrak
Atentitzeko Zuzendaritza

Servicio de Secretaría Técnica
y Atención Ciudadana

INFORME SOBRE LOS ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICOS REALIZADOS A ALGUNAS PIEZAS DEL YACIMIENTO DE IRUÑA VELEIA CON POSTERIORIDAD A NOVIEMBRE DE 2008

IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitiko)
Leioa, 3 de Octubre de 2.019

Juan Manuel Madariaga

16557



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

Kimika Analitikoa Saila

Dpto. de Química Analítica

IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)



ANTECEDENTES

A petición del Departamento de Cultura, Euskera y Deportes de la Diputación Foral de Álava (DFA) se realiza este informe sobre los análisis espectroscópicos llevados a cabo en algunas piezas de los yacimientos arqueológico de Iruña-Veleia y Arkaia con posterioridad a noviembre de 2008, particularmente con posterioridad a la entrega del informe que lleva por título **"INFORME FINAL - ESTUDIO E INVESTIGACIÓN DEL YACIMIENTO DE IRUÑA VELEIA - Análisis Químicos"** elaborado por los miembros del Grupo de Investigación IBeA (Ikerkuntza eta Berrikuntza Analitikoa) del Departamento de Química Analítica de la UPV/EHU y presentado con fecha de Noviembre de 2008 ante la DFA por el Dr. D. Juan Manuel Madariaga Mota.

Con fechas 10 de marzo, 17 de septiembre y 7 de noviembre de 2008 la DFA nos hizo entrega de diverso material arqueológico del yacimiento de Iruña-Veleia al objeto de que investigadores del Grupo IBeA procedieramos al estudio analítico de los mismos para esclarecer diversos aspectos sobre los "grafitos excepcionales" de ese yacimiento, en particular si existía continuidad de pátina entre la superficie de las piezas y el interior de los surcos de los grafitos. Con fecha 27 de octubre de 2008 la DFA nos entregó otros materiales arqueológicos procedentes de los yacimientos romanos de Arkaia con el objeto de compararlos con los materiales de la excavación dirigida por Eliseo Gil entre 1994 y 2008.

Con fecha 23 de febrero de 2011 se devolvieron todos estos materiales al Servicio de Patrimonio Histórico-Artístico y Arqueológico de la DFA para su depósito definitivo.

16658



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultateak
Facultad de Ciencia y Tecnología

Kimika Analitikoa Saila
Dpto. de Química Analítica

IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)



INFORME

La Tabla 1 recoge los detalles de los análisis que mediante las técnicas SEM y EDX (ver pág. 46 del Informe Final consignado en la Sección de Antecedentes del presente informe) se llevaron a cabo por el Grupo IBeA en algunas de las piezas recibidas pertenecientes a los conjuntos señalados en la citada sección.

Como se puede apreciar en ella, y como consta en el cuaderno de laboratorio del Dr. Luis A. Fernández (Anexo I), así como en los archivos informáticos derivados del empleo de las técnicas analíticas mencionadas, las fechas de realización de las medidas y el posterior tratamiento de los datos experimentales es en todos los casos posterior a la entrega del Informe Final de noviembre de 2008, excepto para la pieza #11427.

Debido a la premura de fechas, la DFA nos pidió que seleccionáramos una de las piezas para concluir el informe de resultados. Se optó por empezar con la pieza #11427 ya que presentaba un mayor número de casuísticas: rayas finas, surcos de grafitos, desprendimientos y pérdidas de capa coloreada.

Finalizado el análisis de la pieza #11427 y tratados los datos experimentales, los resultados se incluyeron en el informe de Noviembre de 2008 y éste se cerró, con el compromiso de ampliarlo si se detectaba alguna circunstancia nueva en el análisis del resto de piezas. Esta, y ninguna otra, es la razón de que únicamente se mencione en dicho informe de Noviembre de 2008 los análisis realizados con estas técnicas a la pieza #11427. Particularmente, cabe señalar que las piezas #11419 y #11459, especificadas en el requerimiento realizado a la DFA, fueron analizadas ambas durante los días 4 y 5 de diciembre de 2008, con posterioridad a la entrega del citado Informe Final.



Tabla 1. Resumen de los análisis realizados por las técnicas SEM y EDX a diversas piezas proporcionadas por la DFA.

#Pieza	Fecha Análisis	Lugar Realización	Analistas	Técnicas Empleadas	Nº Zonas Análisis	Tratamiento Datos	Conclusiones
#11427	2008-11-06	SMEMM	L AFC	SEM, EDX	4	TC, PCA	NCP
#11427	2009-01-08	LASPEA	KCOP	SEM	3	IV	NCP
#11459	2008-12-05	SMEMM	L AFC	SEM, EDX	4	PCA	NCP
#11459	2008-12-22	LASPEA	KCOP	SEM	3	IV	NCP
#11419	2008-12-05	SMEMM	L AFC	SEM, EDX	4	TC, PCA	NCP
#IR-32	2008-12-05	SMEMM	L AFC	SEM, EDX	4	PCA	NCP
#319	2008-12-16	LASPEA	KCOP, L AFC	SEM, EDX	4	PCA	NCP
#319	2009-10-22	LASPEA	KCOP	SEM	2	IV	NCP
#46	2008-12-16	LASPEA	KCOP, L AFC	SEM, EDX	4	PCA	NCP
#46	2009-10-22	LASPEA	KCOP	SEM	2	IV	NCP

A continuación, se presentan diversos comentarios sobre las informaciones aportadas en esta tabla.



Piezas

Se eligieron piezas para los análisis con las técnicas SEM y EDX principalmente en base a su representatividad, unas por su 'excepcionalidad' (#11427, #11459 y #11419) y otras a modo de contraste al tratarse de piezas 'normales' provenientes del yacimiento de Arkaia (#IR-32, #319 y #46). Asimismo, se tuvieron en cuenta otros criterios como tiempo y coste global de los análisis, así como la disponibilidad de los equipos para llevarlos a cabo. En todos los casos, estas elecciones fueron consensuadas entre los miembros de IBeA y de la DFA.

Fechas de Análisis

Como se puede observar en la Tabla 1, únicamente se pudo analizar la pieza #11427 en los laboratorios del SMEEM con anterioridad al final de noviembre de 2008. La premura para la entrega del Informe Final señalado anteriormente, así como las disponibilidades de uso de los equipos empleados como de tiempo de los investigadores que los llevaron a cabo dictaron las fechas de los demás análisis recogidos en esa tabla.

Lugar Realización

Todos los análisis realizados por las técnicas SEM y EDX se llevaron a cabo en las instalaciones de los Servicios Generales de Investigación de la UPV/EHU, tanto en el Servicio de Microscopía Electrónica y Microanálisis de Materiales (SMEEM), ubicado en la Facultad de Ciencia y Tecnología de la UPV/EHU, así como en el Laboratorio Singular de Multiespectroscopías Acopladas (LASPEA), ubicado en la Facultad de Medicina de la UPV/EHU, de acuerdo con lo consignado en la Tabla 1.

Analistas

Los análisis y tratamientos de datos a partir de la información recogida se llevaron a cabo por los doctores Luis Ángel Fernández Cuadrado (LAF) y Kepa Castro Ortiz de Pinedo (KCOP), ambos pertenecientes al Grupo IBeA del Departamento de Química Analítica de la UPV/EHU según lo señalado en la Tabla 1. Los doctores Sergio Fernández y Alfredo Sarmiento, ambos pertenecientes a SGIKER, asistieron en la realización de las medidas en SMEEM y LASPEA, respectivamente.

16661



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

Kimika Analitiko Saila
Dpto. de Química Analítica



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)

Técnicas Empleadas

La descripción de las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, en Inglés) y Espectroscopia de Rayos X Dispersiva (EDX, en Inglés) y su pertinencia para el esclarecimiento de las hipótesis en cuestión en esta investigación se realizó en el Informe Final señalado en los antecedentes.

Los equipos empleados fueron los microscopios electrónicos (SEM) Jeol JSM-6400 (en SMEMM) y EVO40 (en LASPEA) acoplados a los espectroscopios de rayos X no dispersivos (EDX) Oxford INCA 6508 (en SMEMM) y Oxford XMax (en LASPEA), respectivamente.

Cabe volver a señalar aquí que para llevar a cabo las medidas de SEM es preciso 'metalizar' de forma previa las piezas a analizar con objeto de que éstas se puedan descargar eléctricamente del haz de electrones que inciden sobre ellas y que, de otra forma, impedirían la correcta realización de las mismas. Esto se puede llevar a cabo recubriéndolas de una fina capa de metal, normalmente oro para piezas de composición mayoritariamente metálica, o de carbono, como se aconseja para piezas de cerámica como las aquí estudiadas.

Esta es la razón de que, tras el análisis, las piezas aparezcan oscurecidas. Esta capa puede ser posteriormente eliminada con distintos métodos que van desde el empleo de abrasivos muy ligeros como el Al_2O_3 hasta el empleo de disolventes como metanol, etanol, isopropanol o acetona.

Nº Zonas Análisis

Como también se discute en el mencionado Informe Final de Noviembre 2008 y con objeto de obtener una mayor representatividad de los resultados obtenidos y evitar sesgos que pudiesen originarse por una elección muy escueta del número de puntos a analizar en cada pieza, en la mayoría de estas piezas se eligieron 4 zonas de observación.

Tratamiento Datos

El tratamiento de los datos obtenidos con las técnicas SEM y EDX se describió en el Informe Final de Noviembre de 2008. Allí también se describió la hipótesis de la 'continuidad de pátina' y como esta podría ser investigada, por una parte, analizando la denominada 'Tasa de Cationes' (TC) o relación de la suma de los elementos Ca y K entre Ti.

16662



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultateak
Facultad de Ciencia y Tecnología

Kimika Analitikoa Saila
Dpto. de Química Analítica

IBeA (Ikerketa eta Berrikuntza Analitikoa)



Asimismo, se describió el uso que puede hacerse de técnicas quimiométricas como el Análisis de Componentes Principales (PCA, en Inglés) con el mismo fin. La Inspección Visual (IV) de las imágenes SEM de las piezas y las distintas zonas de ellas estudiadas, obtenidas con distintas magnificaciones, también es de gran ayuda a la hora de indagar si se produce la supuesta continuidad de la pátina que recubriría tanto las incisiones de los grafitos como las zonas externas adyacentes a las mismas, incluidas las zonas con pérdidas de capa coloreada.

Conclusiones

Sin entrar en los detalles de cada uno de los análisis realizados con posterioridad a la entrega del Informe Final de Noviembre de 2008, lo que requeriría una extensión mucho mayor de lo que el presente informe pretende, se puede resumir que, de forma general y para todas las piezas estudiadas no es posible concluir que exista esa pretendida 'continuidad de pátina', lo que en la Tabla 1 se representa como NCP. Los espectros de EDX realizados muestran que, en la mayoría de los casos, las cantidades de K son superiores en las zonas externas, mientras que las de Ca predominan en las zonas que han sido alteradas (zonas internas de grafitos, desconchados, depósitos, etc.) y las de Ti se muestran muy erráticas. Esto hace que las discontinuidades entre ambos tipos de zonas internas y externas sean muy notables, cuanto menos a nivel de composición elemental y que, por tanto, la citada hipótesis de la continuidad de la pátina no se haya podido verificar ni por TC ni por PCA. La inspección visual de las imágenes obtenidas por SEM con distintas magnificaciones corrobora lo antedicho.

Estas conclusiones se transmitieron a los miembros de la DFA y como no diferían de las recogidas en el informe de Noviembre de 2008, nunca se nos requirió que redactásemos un informe detallado con todos los análisis realizados.

Cuando devolvimos las piezas a depósito, tampoco se nos requirió que limpiásemos las bandas de carbono con las que se habían recubierto algunas de las piezas.



ANEXO I

Copia escaneada del cuaderno de laboratorio del Dr. Luis Ángel Fernández Cuadrado relativa a los análisis por SEM-EDX de las piezas #11459, #11419 y #IR-32

24

¿Cuáles son las partículas de la imagen? ¿Qué elementos tiene? ¿Cuál es su composición? ¿Qué análisis se ha hecho?

EDX: Oxidación de la muestra

4 - Diciembre 2008 = SEM + EDX

Pieza 11469 - 11459

⇒ Z1: Lata P de WPTUR

• Se hace foto de la muestra
an: IR (cuando parte materia)
• Se hacen 2 spots en la zona superior y 2 en la inferior

SEI: 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24

Se hacen imágenes SEM de la muestra y del interior (x100)

25

⇒ Zona 2: Interacción parte de la muestra

EDX: 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24

• Se hacen 6 spots en las zonas

• Se hacen 3 spots SEM (4, 3, 5)

⇒ Zona 3: "q" grande del estado

• Se hace foto en la muestra (125x)

• Se hacen 4 spots en la zona superior y 2 en la inferior

⇒ Zona 4: Bucle de interacción superior

• Se hace foto en la muestra (x500)

• Se hacen 5 spots en la zona superior y 5 en la inferior

• Se hacen 2 fotos SEM (1 y 3)

16664



7 Proa 11/19

⇒ **Zona 1: Intersección A → B**

OCTAVIO
Aulus
- Se han unido SEU de la punta (SOX)
- Se han unido puntas de la zona secundaria:
x1 Est.
x2
x3 Int. 13
x4

⇒ **Zona 2: Desembarque de pisco? en D interior de la zona de Octavio**

VID
- Se han unido SEU en la punta (1150)
- Se han unido puntas de la zona secundaria: x1, x2, x3, x4, x5
- Se han unido puntas de la zona secundaria: x1, x2, x3, x4, x5

⇒ **Zona 3: Intersección de T y A**

II
- Se han unido SEU en la punta (1100)
- Se han unido puntas de la zona secundaria: x1, x2, x3, x4, x5
- Se han unido puntas de la zona secundaria: x1, x2, x3, x4, x5

⇒ **Zona 4: Vertice superior de V123**

Est. 1
- Se han unido a la punta (1100)
- Se han unido puntas de la zona secundaria: x1, x2, x3, x4, x5
- Se han unido puntas de la zona secundaria: x1, x2, x3, x4, x5

1. Pizarra (sin dibujo) horizontal. Ene 11/15 (11/22)

2. Zona 1: Intersección de A y B

3. Zona 2: Intersección de T y A

4. Zona 3: Intersección de T y A

5. Zona 4: Vertice superior de V123

16665



28 02001 Seminario Práctico Química Analítica 144 1441145 1441145 1441145

⇒ Zona 4 Intersección
 - Se hace foto en la fuente (100)
 - Se hacen 2 partes en las
 200s escaladas

⇒ Zona 4. Final de la longitud de onda.
 - Se hace foto SUU (100)
 - Se hacen 2 partes en
 las 200s escaladas

5-12-2008

- Zona SUU
 - Se hace foto de palatit CH500 CH55
 en calibraciones de calibración y anal. Fin
 (Mag 3502) 212 €
 - Se hace con Sarsir de T² (Mag 5002) 140 €
 - Se hace de pte cubierta con (50230) 140 €
 - Se hace de pte de pte (50230) 140 €
 - Se hace de pte de pte (50230) 140 €
 - Se hace de pte de pte (50230) 140 €
 - Se hace de pte de pte (50230) 140 €

29 02001 Seminario Práctico Química Analítica 144 1441145 1441145 1441145

10-Dic-2008 División Continúa PH2001
 - Se divide por el río Chupel con la
 UVV + Sarsir - leme y - donde se optó

- Se hace la calibración por el agua en
 Escala de 11-2000-20000
 (Muestra 11-2000-20000)

- Hacer con Sarsir por el donde se
 está calibrando la pte por el agua
 y la división de muestra

11-Dic-2008 División Continúa 3^a Div.
 - Se hace de pte de pte por el agua por
 el agua en la división

- Se hace de pte de pte por el agua por
 el agua en la división

- Se hace de pte de pte por el agua por
 el agua en la división

- Se hace de pte de pte por el agua por
 el agua en la división