



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**MÁSTER EN PROFESOR DE EDUCACIÓN SECUNDARIA OBLIGATORIA Y
BACHILLERATO, FORMACIÓN PROFESIONAL Y ENSEÑANZAS DE**

IDIOMAS.

ESPECIALIDAD: BIOLOGÍA Y GEOLOGÍA.

2013-2014.

“ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ARQUEOLÓGICOS PROCEDENTES DEL MUNDO VACCEO”

Autor: Javier Blanco Martín

Tutor: Carmelo Prieto Colorado

ÍNDICE

1 MARCO DEL PROYECTO.....	pág. 3
1.1 Preámbulo.....	pág. 3
1.2 Bachillerato de excelencia.....	pág. 3
1.3 Implementación del Bachillerato de excelencia.....	pág. 4
1.4 La asignatura de “Iniciación a la Investigación”.....	pág. 6
1.5 Descripción general del proyecto.....	pág. 7
1.6 Objetivo general.....	pág. 9
1.7 Objetivos específicos.....	pág. 10
2 PROYECTO DE INVESTIGACIÓN “ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ARQUEOLÓGICOS PROCEDENTES DEL MUNDO VACCEO”...pág.	11
2.1 Descripción del proyecto.....	pág. 11
2.2 Contextualización.....	pág. 12
2.2.1 Quiénes eras los vacceos y sus orígenes.....	pág. 13
2.2.2 Región Vaccea.....	pág. 14

2.2.3 Yacimiento Arqueológico de Pintia.....	pág. 16
2.2.3.1 La ciudad de Las Quintanas.....	pág. 16
2.2.3.2 El barrio de Carralaceña.....	pág. 18
2.2.3.3 La necrópolis vacceo-romana de Las Ruedas.....	pág. 19
2.2.4 Trabajos previos llevados a cabo en la necrópolis de Las Ruedas.....	pág. 20
2.3 Materiales.....	pág. 23
2.3.1 Descripción morfológica de las muestras.....	pág. 25
2.4 Experimental.....	pág. 34
2.4.1 Técnica y equipo empleado.....	pág. 34
2.4.2 Resultados obtenidos.....	pág. 36
2.4.3 Análisis de los espectros FTIR-ATR.....	pág. 52
2.5 Análisis de asfaltos naturales en la Península Ibérica.....	pág. 77
2.6 Conclusiones.....	pág. 79
2.7 Referencias.....	pág. 80

1 MARCO DEL PROYECTO

1.1 Preámbulo

El presente trabajo pretende ser un caso práctico de referencia dentro de la asignatura de *Iniciación a la Investigación* del primer curso del Bachillerato de Investigación/Excelencia en la rama científica. En este trabajo se ha llevado a cabo una investigación de carácter científico que pretende generar un nuevo recurso educativo con el cual se pueda ayudar a los alumnos de dicho bachillerato a comprender tanto las posibilidades como el alcance que ofrece el campo de la investigación.

Además con este nuevo recurso se pretende contribuir a generar una motivación de los alumnos por el campo de la investigación científica lo que en un futuro se espera se traduzca en un mayor rendimiento en las asignaturas y posteriores carreras universitarias relacionadas.

1.2 Bachillerato de Excelencia

El Bachillerato de Investigación de Excelencia ha surgido recientemente en España ante la más que significativa carencia del sistema a la hora de educar a los alumnos con altas capacidades.

Según el informe PISA del año 2009 (Informe Pisa, 2009) en España un 3,4% de los alumnos tiene altas capacidades diagnosticadas frente al 7,6% de media de la OCDE. Estos porcentajes permanecen constantes en el mismo informe llevado a cabo tres años después en 2012 (Informe Pisa, 2012). Por otra parte, el informe Enciende (Enseñanza de las Ciencias en la Didáctica Escolar para edades tempranas) de la Confederación de Sociedades Científicas de España (COSCE) (Informe Enciende, 2011) ve necesario crear una educación específica para que estos alumnos con altas capacidades puedan tener la oportunidad de desarrollar su potencial. Este informe propone crear una educación de excelencia del mismo modo que se lleva a cabo en otros países de la unión europea.

Ante esta clara necesidad, este Bachillerato ha entrado en vigor en Castilla y León a partir de la ORDEN EDU/551/2012, siendo el curso 2012 - 2013 el primer curso escolar en el que este Bachillerato se implanta e imparte. Uno de los principales aspectos que destaca en el Bachillerato de Investigación/Excelencia es el estudio de la asignatura "*Inicio a la Investigación*", en el curso primero y la existencia en segundo curso de un "*Proyecto de investigación*".

1.3 Implementación del Bachillerato de Excelencia en Castilla y León

En la comunidad de Castilla y León la implantación y el desarrollo del Bachillerato de Investigación/Excelencia viene regulada mediante la ORDEN EDU/551/2012, de 9 de julio. Con posterioridad esta orden ha sido modificada por el primer lugar por la ORDEN EDU/474/2013 y finalmente por la ORDEN EDU/5430/2014. La Ley Orgánica 2/2006, de 3 de mayo, de Educación, dispone en su artículo 32.1 que *«el bachillerato tiene como finalidad proporcionar a los alumnos formación, madurez intelectual y humana, conocimientos y habilidades que les permitan desarrollar funciones sociales e incorporarse a la vida activa con responsabilidad y competencia. Asimismo, capacitará a los alumnos para acceder a la educación superior»*. De igual manera, el artículo 35.1 de dicha ley establece, como principio pedagógico, *«las actividades educativas en el bachillerato favorecerán la capacidad del alumnado para aprender por sí mismo, para trabajar en equipo y para aplicar los métodos de investigación apropiados»*.

Según el BoCYL del miércoles 18 de Julio de 2012, el Bachillerato de Investigación/Excelencia constituye una opción educativa dentro del bachillerato dirigida al alumnado que tenga interés en profundizar en los diferentes métodos de investigación y en el análisis de los problemas propios de cualquier investigación. Permite conciliar la formación generalista imprescindible con la capacidad para investigar y ahondar en su conocimiento y su práctica. En este sentido, los métodos de trabajo se convierten en fundamentales.

Según esa misma publicación del BOCyL se crea esta nueva opción en el bachillerato poniéndola a disposición de los alumnos que decidan optar por él recursos y posibilidades de trabajo que les permitan habituarse a la investigación como principio esencial y adquirir una formación actualizada que les estimule para los máximos retos en sus estudios universitarios. En el punto número 2 del artículo 1 de la ORDEN EDU/551/2012, *“El bachillerato de Investigación/Excelencia se impartirá en Institutos de Educación Secundaria designados previamente por la Consejería competente en materia de Educación para impartir estas enseñanzas”*.

El artículo 2 de la ORDEN EDU/551/2012, describe que el Bachillerato de investigación/Excelencia tiene la siguiente finalidad: *“El bachillerato de Investigación/Excelencia, además de cumplir con la finalidad prevista en el artículo 2 del Decreto 42/2008, de 5 de junio, por el que se establece el currículo de bachillerato en Castilla y León, contribuirá a favorecer una mentalidad científica rigurosa, ordenada y crítica y a proporcionar una relación más estrecha entre el profesorado y el alumnado en aras a la elaboración de investigaciones de forma conjunta”*.

La **metodología** que se sigue a la hora de la impartición de este bachillerato viene definida en el artículo 4 de dicha Orden.

1. El principio metodológico básico de este Bachillerato será la formación práctica de los contenidos y el inicio a la investigación a través de la realización de un proyecto.
2. Los alumnos integrarán como parte de su desarrollo formativo aquellos métodos de trabajo próximos a la dinámica universitaria, que les permitan elaborar, exponer y argumentar de forma razonada proyectos de investigación.
3. En todas las materias se potenciará el uso de las tecnologías de la información y la comunicación.
4. En la modalidad de Ciencias y Tecnología las tareas y prácticas de laboratorio constituirán el aspecto esencial de su metodología.
5. En la modalidad de Humanidades y Ciencias Sociales la metodología se basará fundamentalmente en el análisis de textos completos y obras diversas, y la introducción a la elaboración de ensayos que permitan al alumnado profundizar en un aspecto concreto o descubrir las líneas maestras de las distintas materias.
6. En la modalidad de Artes, vía de Artes Plásticas, Imagen y Diseño, la metodología fomentará la sensibilidad artística y la creatividad del alumno, así como el dominio de las habilidades propias del lenguaje artístico. La investigación en el campo de la estética y de las producciones artísticas también será objeto de esta metodología.

Por otra parte, el contenido de la Ordenación de las enseñanzas en el bachillerato *Bachillerato de Investigación/Excelencia* viene regulada mediante el artículo nº 5.

1. El alumnado que se incorpore a este bachillerato cursará, a todos los efectos, una modalidad de las reguladas en el Decreto 42/2008, de 5 de junio, de acuerdo con la siguiente organización:
 - a. Las materias comunes definidas en el artículo 6 de dicho decreto.
 - b. Las seis materias de modalidad elegidas de entre las establecidas en el artículo 7 del citado Decreto, tres en cada curso.
 - c. Una materia denominada «Iniciación a la investigación» en primer curso.
 - d. Un Proyecto de investigación en segundo curso.
 - e. Actividades complementarias de formación en los departamentos universitarios colaboradores.
2. El currículo de las materias comunes y de modalidad será el establecido en el Anexo de dicho Decreto.
3. Los alumnos cursarán obligatoriamente: en la modalidad de Ciencias y Tecnología, Matemáticas I y Física y Química; en la modalidad de Humanidades y Ciencias Sociales, Historia del Mundo Contemporáneo y Literatura universal; y, en la modalidad de Artes, vía Artes Plásticas, Imagen y Diseño, las materias de Dibujo Artístico I y Volumen.

1.4 La asignatura de “Inicio a la Investigación”

El trabajo aquí desarrollado se engloba dentro de la asignatura de “*Inicio a la Investigación*” del ya citado Bachillerato de Investigación/Excelencia.

El contenido de esta materia viene descrito en el artículo 7, Materia «*Iniciación a la investigación*», de la ORDEN EDU/551/2012. Según dicho artículo:

1. El currículo de la materia «*Iniciación a la investigación*», concebida como multidisciplinar, estará orientado a desarrollar la habilidad del alumnado para investigar y comunicar, oralmente y por escrito, los resultados de los proyectos de investigación que se vayan a desarrollar en segundo curso.
2. Cuando en un centro se imparta el Bachillerato de Investigación de Excelencia en las modalidades de Ciencias y Tecnología, Humanidades y Ciencias Sociales y Artes se diseñará el currículo de esta materia para cada una de ellas.
3. El Equipo directivo determinará a qué departamento didáctico se adscribe, el cual elaborará el currículo incluyendo las aportaciones de todos los departamentos didácticos implicados en los contenidos programados para la materia.
4. El currículo será informado por la Inspección de educación y su impartición será autorizada por la Dirección General competente antes del inicio del curso escolar.

A su vez, en la modalidad de Ciencias y Tecnología las tareas y prácticas de laboratorio constituirán el aspecto esencial de su metodología. El objetivo principal de la asignatura “*Inicio a la Investigación*”, a parte de otros objetivos de carácter más secundario, no es otro que asentar en los alumnos las bases de la investigación científica que permita en el segundo curso del bachillerato llevar a cabo un “*Proyecto de investigación*”.

En Castilla y León los únicos centros que en el presente curso académico 2013-2014 imparten el Bachillerato de excelencia, son el I.E.S. Diego de Praves (Ciencias y Tecnología), de Valladolid -donde ya se ha implantado el segundo curso- y los I.E.S. Claudio Sánchez Albornoz (Ciencias y Tecnología) de León, I.E.S. Vaguada de la Palma (Ciencias y Tecnología) de Salamanca, I.E.S. Andrés Laguna (Ciencias y Tecnología) de Segovia, I.E.S. Politécnico (Ciencias y Tecnología) de Soria e I.E.S. La Merced (Humanidades y Ciencias Sociales) de Valladolid.

En la asignatura “inicio a la Investigación” de 1º de Bachillerato se imparten 2:00 horas de docencia a la semana. Una parte de los contenidos son impartidos por los profesores del centro, pero al mismo tiempo, los alumnos se desplazan un total de 30:00 horas entre el primer y segundo cuatrimestre, a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid, donde se realizan una

serie de actividades regladas, como charlas, conferencias y trabajos prácticos de laboratorio.

1.5 Descripción General del Proyecto

Como se ha mencionado en el preámbulo, este proyecto se enmarca dentro de la asignatura de *Iniciación a la Investigación* del primer curso del Bachillerato de Investigación/Excelencia en la rama de ciencias.

Hay que tener en cuenta que el objetivo principal de esta asignatura es que los alumnos entren en contacto y se familiaricen con métodos y técnicas de trabajo de investigación usados en la dinámica universitaria, que les proporcione una base para al año siguiente ser capaces de llevar a cabo un proyecto de investigación sencillo.

Con ese objetivo general siempre presente, nace este proyecto con la idea de crear un caso de desarrollo práctico y real que, dentro de la ya citada asignatura, establezca las bases de la investigación y dentro del cual los alumnos puedan ver reflejados los diferentes pasos en el proceso de investigación así como sus resultados.

Para la creación de este caso de referencia, se ha realizado un proyecto de investigación basado en el análisis y caracterización de materiales arqueológicos procedentes del mundo vacceo. La elección de esta temática para el proyecto no ha sido casual, sino que se ha elegido una temática que tenga que ver con la historia local, ya que la provincia de Valladolid es donde se asentaba el epicentro de la región vaccea. De esta manera los alumnos, a la vez que entran en contacto con el mundo de la investigación, tienen la oportunidad de aprender de una manera más detallada la historia de su tierra y comprender el paso y la evolución de las diferentes culturas que las han habitado, lo que sin duda añade carácter transversal e interconexiones entre los dominios humanísticos y científicos a través del desarrollo del proceso de investigación.

De manera más concreta la asignatura de "Iniciación a la Investigación" pretende que los alumnos se familiaricen con métodos de trabajo próximos a los desarrollados en la dinámica universitaria, que les permitan elaborar, exponer y argumentar de forma razonada proyectos de investigación. Para trabajar sobre estos contenidos los alumnos tienen una programación a desarrollar en las aulas del instituto, que se combinan con las 30 horas de charlas y otras actividades formativas en la Universidad.

Por tanto, en este proyecto se realiza una investigación científica con el objetivo concreto de recopilar datos experimentales que en el desarrollo de una investigación permitan tener material base para desarrollar actividades en las aulas del instituto complementarias a las ofrecidas en las visitas a los laboratorios universitarios. Se debe tener presente que el fin último de los

posibles trabajos posteriores debe ser transmitir a los alumnos, los pasos a seguir dentro de un proceso de investigación científica.

Una vez desarrollado el trabajo de investigación, se proponen tres actividades concretas para desarrollar con relación directa al proyecto concreto:

- Salida de campo
- Charla Divulgativa e informativa
- Sesión de Laboratorio Divulgativa e informativa

La salida al campo está pensada para para trabajar la contextualización del proyecto. Se plantea que los alumnos realizarán una salida a visitar el yacimiento arqueológico de Pintia, ubicado en el término municipal de Padilla de Duero / Peñafiel, Valladolid.

Se trata de que los alumnos comprendan los métodos de trabajo que se están usando año tras año en las diferentes campañas de excavación y cómo estos permiten la recopilación de datos con el suficiente rigor científico para ir aportando pruebas, en un futuro, que permitan comprender quienes eran los vacceos y su cultura. Así una vez que se tenga una muestra suficientemente significativa de datos científicamente fiables y útiles para poder posteriormente elaborar teorías y/o sacar conclusiones.

Por otra parte, en la charla divulgativa se propone hacer una descripción del trabajo directamente desarrollado en este proyecto de investigación. Se pretende explicar a los alumnos las diferentes fases y tareas que articulan el proyecto de investigación. En concreto se trata de poner al alumno en situación y que sean capaces de ver y comprender el proceso de investigación como un proceso continuo y lógico. Para ello se analizará cada una de las fases por separado pero también las relaciones entre todas ellas. De esta manera los alumnos podrán ver el método científico usado en investigación reflejado en un caso real.

Se analizará la fase de trabajo de campo donde se hace una observación, la investigación previa, el planteamiento de una hipótesis o modelo de partida, el diseño y realización de experimentos, obtención de resultados y discusión de los mismos y por último la obtención de conclusiones finales. Esto se espera contribuya de manera decisiva a la comprensión de todo el proceso de investigación en sí, y por otra parte a suscitar el interés del alumno por el campo de la investigación científica.

Por otra parte la tercera actividad propuesta consiste en que los alumnos realicen una visita a uno o dos laboratorios de la Universidad en los que se llevan a cabo las técnicas de análisis científico propuestas en el desarrollo del proyecto. En esta visita, el personal especializado del laboratorio mostrará a los alumnos el lugar y los equipos de trabajo con el que se realiza la fase de experimentación. Además se podrán realizar análisis práctico de carácter

demostrativo, para que los alumnos puedan ver como tal el desarrollo de un análisis. El objetivo de esto, no es otro que el que los alumnos se familiaricen de primera mano tanto con las técnicas científicas como el lugar y la manera en las que son llevadas cabo, como con el personal científico de la Universidad.

Aunque en este trabajo se propone material concreto de trabajo con los alumnos siempre a partir del trabajo de investigación realizado y que se mostrará a continuación, es necesario aclarar que el objetivo de este proyecto no es la planificación de este trabajo posterior (salida, charlas divulgativas, visitas a laboratorios...). El objetivo de este proyecto como tal, es la realización de una investigación científica que cree un caso práctico real con el que posteriormente tener material bien documentado que permita ofrecer a los alumnos ejemplos concretos y bien argumentados para que comprendan exactamente el proceso de investigación en cada una de sus fases así como el posible alcances en su conjunto.

1.6 Objetivo General

En este Trabajo Fin de Master se pretende crear una herramienta que pueda integrarse dentro del marco de trabajo de la asignatura Iniciación a la Investigación. Esta herramienta consiste en un caso práctico real que ayude a los alumnos a comprender los pasos a seguir en un proceso de investigación, contemplando el estado del arte y planteamiento del problema, estudio bibliográfico, temporización, desarrollo metodológico y experimental, obtención de resultados y análisis de los mismos y por último la elaboración de las posibles conclusiones y definición de campos de aplicabilidad.

Así pues, el presente trabajo pretende elaborar mediante una investigación científica un recurso educativo que sirva como base para el desarrollo de nuevos recursos didácticos que trabajen el desarrollo del método científico destinado a la investigación.

Obviamente, este caso práctico solo pretende ser un recurso más a la hora de desarrollar la asignatura con un peso relativo dentro de la asignatura, pero no su conjunto global. Este caso práctico puede impartirse durante el

1.7 Objetivos específicos

En cuanto a los objetivos específicos del proyecto cabe resaltar:

- Proporcionar un recurso científico que sirva de base para la elaboración de otros recursos didácticos.
- Ayudar a introducir a los alumnos en el campo de la investigación científica.
- Ayudar a la comprensión de cada una de las fases del método científico en una investigación así como como un proceso continuo y en conjunto.
- Comprensión por parte del alumno de la importancia de obtener pruebas científicas para intentar elaborar y demostrar teorías.
- Comprensión por parte de los alumnos de la importancia de trabajar de manera sistemática con un adecuado rigor científico.
- Estimular y potenciar el desarrollo de habilidades científicas.
- Desarrollar en los alumnos una curiosidad por el descubrimiento de nuevas técnicas
- Implantar entre los alumnos la base de una cultura investigadora científica.
- Proporcionar al alumno todos los conocimientos necesarios para afrontar en el segundo curso un proyecto sencillo de investigación.
- Familiarizar a los alumnos con algunas técnicas científicas.
- Permitir a los alumnos entrar en contacto con personal científico de la universidad.
- Comprensión del alumno de los posibles alcances y aplicaciones de la investigación científica.
- Aprender la importancia de evaluar la idoneidad de diferentes técnicas y seleccionar las más adecuadas para conseguir un objetivo concreto.
- Comprender la necesidad de documentar el material y las técnicas científicas correctamente.
- Aprender la importancia de citar las fuentes bibliográficas de manera correcta.
- Comprender la complejidad de un proceso de investigación científica.
- Aprender a describir de manera científica el material con el que se cuenta para poder presentarlo posteriormente a la comunidad científica.
- Proporcionar una herramienta para conocer la cultura del mundo vacceo.
- Adquisición por parte del alumno de una perspectiva amplia de las cosas que puede llegar a aportar la investigación científica
- Comprender que una investigación científica no siempre tiene porque aportar resultados positivos o el fin que perseguía.
- Motivar a los alumnos para elegir con posterioridad estudios relacionados con la Ciencia.

2. PROYECTO DE INVESTIGACIÓN “ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ARQUEOLÓGICOS PROCEDENTES DEL MUNDO VACCEO”

2.1 Descripción del proyecto

En el presente trabajo de investigación se pretende efectuar un estudio analítico y de caracterización de muestras de aspecto bituminoso y forma esférica que acompañan a las ofrendas viaticas de algunos enterramientos excavados en la necrópolis de *“Las Ruedas”*, en Pintia.

El estudio fundamental se ha efectuado mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada, FTIR-ATR. Un estudio de caracterización precedente, fue efectuado utilizando un analizador CS, difracción de rayos-X, DRX, espectroscopía Raman en modo microscópico (RS) y FTIR-ATR.

Se puede enmarcar, de modo genérico, en un contexto de Arqueología de la muerte, que apoyado mediante el análisis de contenidos, correlacione la forma de trascender la materialidad de los objetos para intentar desentrañar la dialéctica creada entre el mundo de los vivos y el de los muertos, como expresión de una realidad social determinada.

Así pues, la determinación y reconstrucción de los rangos sociales, tanto verticales como horizontales, es posible a través de las aportaciones analíticas de los restos de contenidos de los ajuares y de las ofrendas funerarias. Estos gestos funerarios pueden correlacionarse con las personas, ligazones y afectos, de modo que determinados ritos se repetirían en función de perfiles concretos, y a partir del registro funerario se puede intentar aislar estándares de comportamiento mediante el conocimiento de los elementos que acompañan al finado como viáticos.

Por tanto, no solo a partir de los recipientes cerámicos llenos de tierra cuando son excavados, pero que fueron contenedores en su momento de diversos alimentos y bebidas de carácter viático, se puede conocer su naturaleza y usos a través del estudio de residuos obtenidos del raspado interior de los mismos, si no también, a través de los materiales en posición secundaria que acompañan el proceso funerario.

Es patente que la determinación de usos y contenidos de los recipientes cerámicos utilizados como ofrendas viaticas, contribuirá a definir con mayor precisión, los rangos sociales en función de sexo, edad o condición, así como a detectar comportamientos reiterativos o patrones de conducta según los casos.

De igual forma, que los resultados analíticos son las evidencias científicas primarias que permiten correlacionar recipientes arqueológicos con usos antropogénicos la caracterización de estas "bolas bituminosas vacceas" permitirá obtener información exhaustiva sobre estos materiales de uso funerario, que posibilite determinar -en estudios posteriores-, las posibles áreas fuentes y procedencias de estos materiales, para determinar las relaciones y vectores comerciales del pueblo vacceo con los pueblos prerromanos vecinos en la península ibérica.

2.2 Contextualización

2.2.1 Quiénes eran los vacceos y sus orígenes

En los siglos anteriores al nacimiento de Cristo, la Península Ibérica se hallaba habitada por una serie de pueblos, a los que de manera general se les denomina pueblos prerromanos, ya que fueron los que se encontró Roma en la conquista de la península. Uno de estos pueblos fueron los Vacceos.

Los Vacceos fueron, según una cita de Diodo, el pueblo prerromano más culto, que estuvo asentado en la Meseta Central, extendiéndose por el sector central de la cuenca del Duero y que ocupó una superficie estimada de unos 50.000 km². A esta zona que ocuparon, Federico Wattenberg, le dio el nombre de Región Vaccea (*Wattenberg, F, 1959*).

Gracias a algunas citas históricas, se sabe de la existencia de los vacceos desde finales del siglo III a.C. Concretamente el historiador griego Polibio narra la inclusión de Anibal por las tierras del interior peninsular en verano del año 220 a.C conquistando varias ciudades vacceas. Sin embargo, los trabajos de arqueología han permitido demostrar la presencia del pueblo de los vacceos en el valle del Duero desde el siglo IV o V a.C.

En cuanto al origen del pueblo vacceo son varias las corrientes que existen. Una primera corriente plantea aproximaciones invasionistas o difusionistas. Dentro de esta corriente destacan los trabajos de P. Bosh Gimpera (*Bosh Gimpera, P., 1944*) y de Federico Wattenberg (*Wattenberg, F, 1959*).

P. Bosh Gimpera planteó que el origen de los vacceos provendría de los belovacos, que en la primera mitad del siglo VI a.C habrían llegado como integrantes de la segunda oleada céltica al entorno del Duero, procedentes de Europa Septentrional.

Por su parte y con posterioridad, F. Wattenberg es partidario de una invasión celta más continuada procedente del curso del Morava en el Danubio medio y la cual sitúa en torno al 400 a.C.

Esta primera corriente está cada vez más puesta en duda y actualmente parece estar cayendo en desuso. En su lugar, cobra cada vez más fuerza una segunda corriente la cual tiende a plantear un origen más endógeno del pueblo vacceo.

Con posterioridad son mencionados de forma reiterada en relación a las guerras con Roma que se extendieron durante los siglos II y I a.C hasta su definitiva conquista el 25 a.C. A partir de ahí el fenómeno de la romanización fue extendiéndose de manera lenta pero continuada por todos los ámbitos de la cultura vaccea.

2.2.2 Región Vaccea

Como se ha mencionado anteriormente, la Región Vaccea se extiende por una superficie de aproximadamente 45.000 km², es decir, más o menos la mitad de la actual Castilla y León y comprende la totalidad de la actual provincia de Valladolid y parte de las de León, Zamora, Salamanca, Ávila, Segovia, Burgos y Palencia.

La región Vaccea estaba limitada, los Astures al oeste y los Cántabros por el norte, por los turmogos y los Arevaccos por el este y el sureste respectivamente y los Vettones por el suroeste.

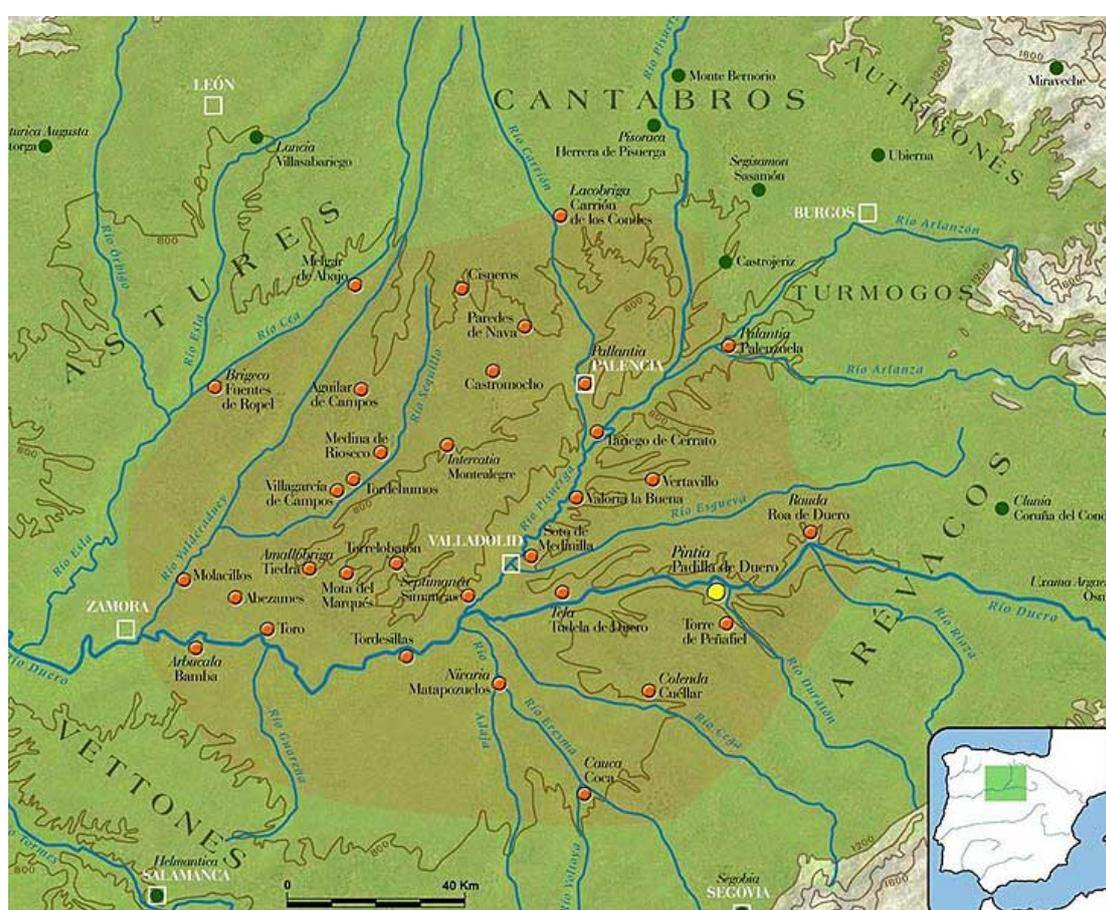


Figura 1: Mapa de la región Vaccea. Fuente: "Nuestros ancestros los vacceos" (Sanz Minguez, C. y Romero Carnicero, F., 2008)

De manera más concreta, los vacceos, ocuparon un espacio delimitado al oeste por los ríos Cea y Esla, que marcaban la frontera con los Astures. Por el norte, la región vaccea ocuparía aproximadamente hasta la línea de Carrión de los Condes y hasta la confluencia con el Pisuerga y el Arlanza, limitando con los cántabros y turmogos.

Por otra parte Roa de Duero sería la ciudad más oriental de las ciudades vacceas, que constituiría el límite con los arevaccos mientras que el límite meridional es el peor definido, estando delimitado por ciudades como Cuellar y Coca en Segovia y abarcando la sierra norte de Ávila y haciendo frontera por Salamanca con los vettones hasta el Viso de Bamba en Zamora.

En cuanto a las ciudades más importantes pertenecientes al área de los vacceos, dos de sus poblados más significativos son *Autraca* (Castrogeriz) y *Rauda* (Roa de Duero) dentro de la actual provincia de Burgos. *Cauca* (Coca), *Septimancas* (Simancas), *Pintia* (Padilla de Duero), *Intercatia* (Montealegre de Campos), *Amallobriga* (Tiedra), *Pallantia* (Palencia), *Dessobriga* (Osorno) y *Albocela* (Villalazán).

Según Sanz Mínguez, C. y Velasco Vázquez, J. en su obra "*Pintia. Un oppidum en los confines orientales de la región vaccea*" no debe pensarse en una región vaccea con organización central sino en un conjunto de ciudades con un elevado grado de autonomía, ligadas entre sí por un nexo étnico y cultural (*Sanz Mínguez, C. y Velasco Vázquez, J., 2003*).

2.2.3 Yacimiento Arqueológico de Pintia

El yacimiento arqueológico de Pintia está asentado a ambas orillas del río Duero entre los términos de Padilla de Duero y Pesquera de Duero, muy cerca de Peñafiel, al este de la provincia de Valladolid.

El espacio que integra ocupa una extensión aproximada de 125 hectáreas y presenta una enorme riqueza patrimonial ya que guarda testimonios de más de mil años de historia repartida en tres periodos culturales: vacceo, romano y visigodo. De estos periodos el periodo vacceo es el que tiene un mayor interés histórico. Si bien es aquel prerromano, desarrollado entre los siglos IV a.C. al cambio de Era, el más relevante de su historia.

Dentro del área que abarcaba la ciudad de Pintia, pueden identificarse diferentes espacios en función de su finalidad:

- La ciudad que recibe el nombre de "Las Quintanas" y que era el espacio donde vivían los propios vacceos y que ocupa una extensión de 25 hectáreas.
- El Barrio artesanal de "Carralaceda" que se sitúa al otro lado del río y que ocupa una superficie de 8 hectáreas.
- La necrópolis de "Las Ruedas" que ocupa 6 y hectáreas y que tiene un enorme interés histórico ya que en ella se han encontrado numerosas tumbas gracias a las cuales se ha podido obtener mucha información acerca de las costumbres de la cultura vaccea.

Además se puede destacar la presencia una zona donde se realizaba la cremación, que se designa con el término latino de *ustrinum* y a la que hoy en día se conoce como "Los Cenizales" y los restos de un posible santuario.

2.2.3.1 La Ciudad de Las Quintanas

El poblado de Las Quintanas, es decir el núcleo propiamente dicho de la ciudad de Pintia, ocupaba un espacio llano, de unas 25 hectáreas. En la actualidad este terreno se halla ligeramente elevado debido a la superposición de poblados sucesivos sobre el mismo lugar, y al cual los arqueólogos se refieren como tell.

La zona del yacimiento queda totalmente delimitada entre el curso del río Duero y una línea defensiva artificial recientemente detectada y que es observable a partir de fotografías aéreas. Ésta línea defensiva de más de un kilómetro de perímetro parece ser que incluye una muralla y una sucesión de hasta tres fosos consecutivos.

También a partir de fotografías aéreas se ha averiguado que la ciudad contaba con dos grandes avenidas que se dirigían a puertas abiertas en la muralla. Aunque lo que se ve desde el aire es lo más moderno, es decir, la ciudad romana, las excavaciones indican que también los vacceos tenían ese tipo de urbanismo.

En este espacio que abarcaba la Ciudad de las Quintanas, se han definido varias fases de ocupación que van desde el siglo IV a.C hasta el VII d.C. Pintia, tiene una excepcional riqueza patrimonial, sobretodo de la época vaccea, que se debe principalmente a las fases de destrucción violenta que se dieron en diferentes punto de la historia y que han quedado reflejadas.

Tras la conquista romana, la ciudad de Pintia continuo con vida hasta que entre los siglos IV y VII d.C se produce un progresivo declive de la ciudad probablemente a raíz de la presencia árabe.

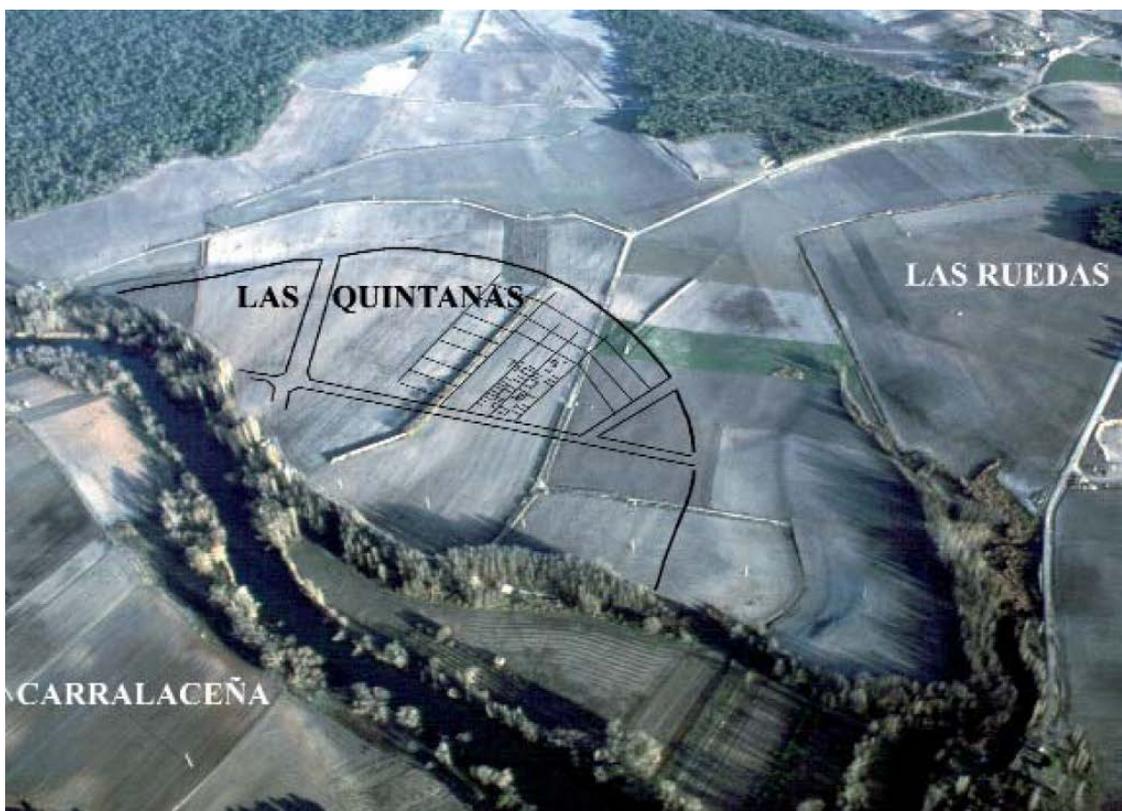


Figura 2: Ubicación de la ciudad de Pintia junto al río Duero: La ciudad de Las Quintanas, la Necrópolis de Las Ruedas y el barrio artesano de Carralaceña. Fuente: "Nuestros ancestros los vacceos" (Sanz Minguez, C. y Romero Carnicero, F., 2008)

2.2.3.2 El barrio de Carralaceña

El barrio de Carralaceña, está situado en la orilla derecha del río Duero frente a la ciudad de Las Quintanas. Carralaceña era el barrio alfarero y parece ser que su situación al otro lado del río.

En Carralaceña existen tres aéreas funcionales diferenciadas. La primera es una terraza de inundación donde se encontrarían los talleres y hornos de cocción, de los que destaca el horno núm. 2 por su buen estado de conservación (Escudero y Sanz, 1993), mientras que en la terraza superior destaca la presencia de restos de adobes construidos que sería donde vivían los alfareros. La tercera de las zonas está situada en el área más septentrional, donde en la actualidad termina las tierras de cultivo y empieza una masa forestal. Allí está presente un segundo cementerio que se suma a la Necrópolis de las Ruedas.



Figura 3: Horno núm. 2 del barrio alfarero de Carralaceña (Pintia). Siglo I a.C. Fuente: "Un centro alfarero de época vaccea: el horno 2 de Carralaceña (Padilla/Pesquera de Duero, Valladolid)", (Escudero Navarro, Z. Y Sanz Mínguez, C., 1993)

2.2.3.3 La necrópolis vacceo-romana de Las Ruedas.

Las Ruedas fue, el cementerio de la Pintia vacceo-romana. Esta necrópolis se sitúa a unos trescientos metros al sur de Las Quintanas, separado por el Arroyo de La Vega entre medias. Este espacio ocupa unas 6 hectáreas y se usó de manera ordenada y continuada entre los siglos V a.C y el inicio del II d.C.

Los fallecidos, en primer lugar eran cremados en la zona conocida como "Los Cenizales" debido a la gran acumulación de cenizas acumuladas a lo largo de los siglos. Posteriormente sus cenizas eran introducidas en unas vasijas, y éstas en unos agujeros en el suelo en compañía de algunos objetos personales y ajuares según la condición social del difunto.

Además en las tumbas se introducían ofrendas de los familiares que generalmente eran vasijas con trozos de comida y/o bebida para facilitar el viaje al más allá.

Hasta el presente, los trabajos arqueológicos que se han llevado a cabo han conseguido recuperar dos centenares y medio de tumbas de incineración con multitud de objetos. Destaca algunas tumbas en la que se han encontrado restos de alguna persona vinculada a la aristocracia, con más de cien piezas por tumba. Estas aportaciones arqueológicas no hacen sino aportar continuos datos y pistas que permiten poco a poco reconstruir el pasado de esta cultura vaccea y sus costumbres.

2.2.4 Trabajos previos llevados a cabo en la necrópolis de Las Ruedas

Ésta necrópolis fue descubierta en la época de los setenta (*Mañanes y Madrazo, 1978*) siendo intervenida por primera vez en invierno de 1979. Este primer trabajo de exploración proporcionó tan solo una tumba con dos piezas, pero lo suficiente como para confirmar la presencia de dicha necrópolis.

Los siguientes trabajos arqueológicos no se llevaron a cabo hasta 1985 después de la concentración parcelaria realizada en este término. De esta manera, entre 1985 y 1987 se llevaron a cabo cuatro pequeñas campañas de excavación a lo largo de una zanja denominada zanja II, de 3 m de ancho y 115,5 m de longitud. En ellas se hallaron un total de 66 tumbas, de las cuales tres de ellas eran sincrónicas, recuperándose casi medio millar de piezas.

Según Carlos Sanz Mínguez, en el capítulo "Un vacío Vacceo historiográfico: sus necrópolis" del libro "De la Región Vaccea a la arqueología Vaccea" (*Sanz Mínguez, Romero Carnicero, 2010*) aclara que el objetivo principal de estas cuatro primeras campañas era recuperar conjuntos funerarios en buen estado de conservación que permitieran trascender los aspectos tipocronológicos de los materiales y ensayar lecturas atendiendo a la constitución y la distribución de los diversos conjuntos funerarios, respectivamente.

Las tumbas halladas tenían diverso grado de alteración y además pertenecían a cinco fases diferentes escalonadas entre el siglo IV a.C y finales del siglo I d.C, diferenciadas entre las pertenecientes entre al siglo IV a.C (fases I y II) y las incluidas entre el siglo III al cambio de Era (fases III y IV), ofrecían 29 y 25 conjuntos correspondiendo la fase V al siglo I d.C (*Sanz Mínguez, 1997*).

Posteriormente, en el año 2000 se volvieron a reanudar las excavaciones en la necrópolis de Las Ruedas. En ella se trabajó en un área de trabajo de 120 m² pero tan solo se pudo encontrar una tumba intacta y otra parcialmente alterada, además de materiales en posición secundaria. Los materiales hallados en esta área se dataron entre el cambio de Era y segunda mitad del siglo II d.C por lo que se amplió el marco temporal asignado a la fase V (*Sanz Mínguez, 1997; Sanz Mínguez, 2006*).



Figura 4: Campaña de 2009 en la necrópolis de Las Ruedas, Pintia. Hoyos funerarios practicados en la terraza geológica con algunos objetos encontrados. Fuente: "De la Región Vaccea a la arqueología vaccea" (Romero Carnicero, Sanz Mínguez, 2010)

En 2002, se reinician de nuevo los trabajos arqueológicos con el objetivo fundamental de obtener un mayor número de tumbas que permita conseguir datos de un mayor valor estadístico para una mejor reconstrucción de la sociedad vaccea. Estas excavaciones se hacen al lado de la zanja II y entre 2002 y 2004 se recuperan 23 tumbas con unos 200 objetos contextualizados en una superficie de 280 m².

En el año 2005 hubo una nueva campaña de excavación en otra zona de 96 m² próxima a la zanja II y se recuperaron 25 tumbas con (262 objetos contextualizados). Por su parte en la campaña de 2006 se recuperaron 10 tumbas con 83 nuevos objetos en una superficie de 100 m² excavados.

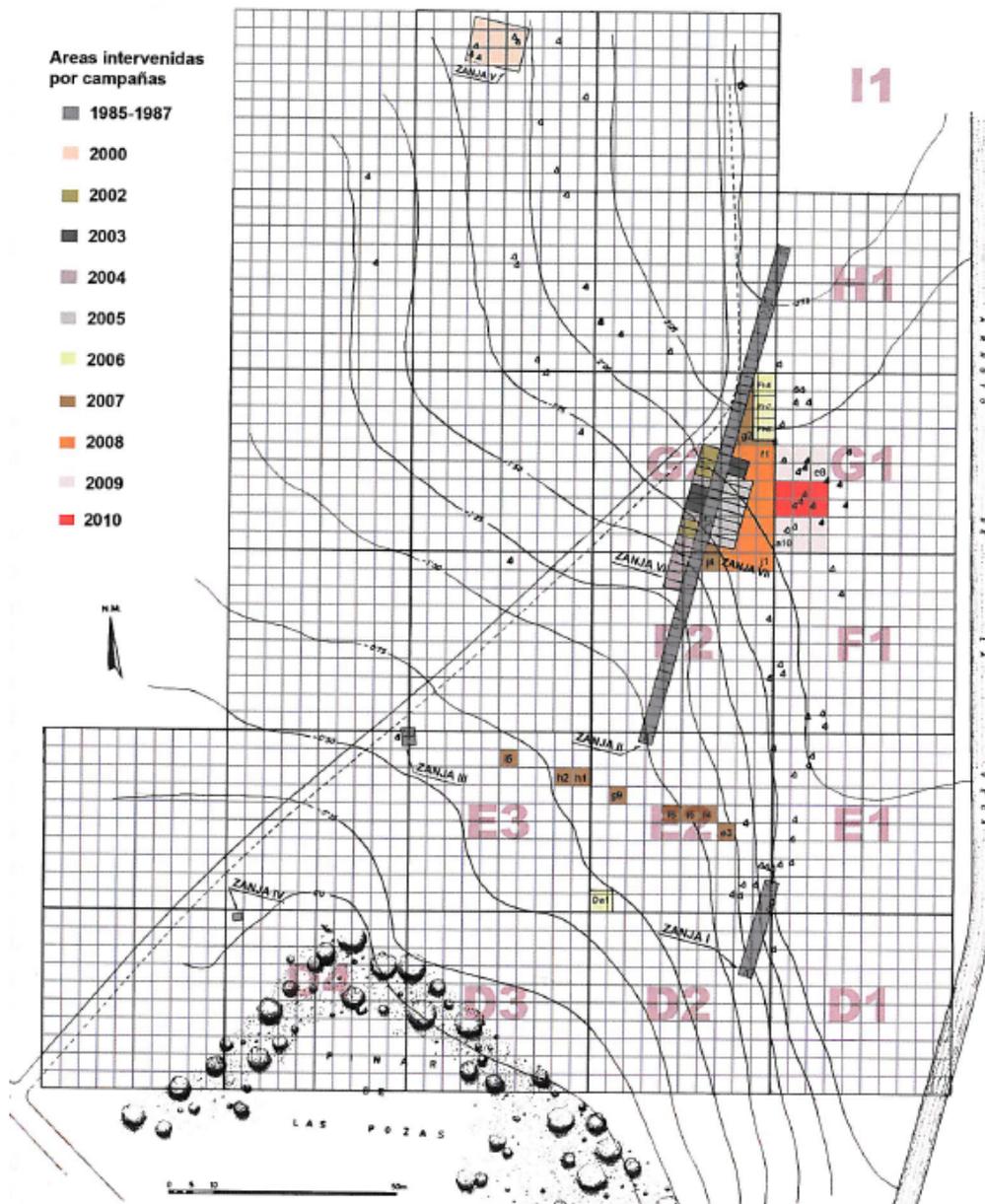


Figura 5: Planimetría de la necrópolis de Las Ruedas, Pintia con indicaciones de todos los trabajos realizados hasta 2010. Fuente: "De la Región Vaccea a la arqueología vaccea" (Romero Carnicero, Sanz Mínguez, 2010)

En el año 2007 se planificó una reorganización y se dividió la superficie en grandes unidades de 40 x 40 metros que a su vez se dividen en diez sectores 4x4metros. En esta campaña se excavaron 176 m² en los que se encontraron 23 tumbas y 279 objetos.

Las campañas de entre 2008 y 2010 se incluyeron en un plan específico de intensificación del conocimiento de los siglos II-I a.C y en en dichas campañas se trabajó sobre 31 sectores consecutivos. En total unos 400 m² en los que se encontraron con 32, 44 y 22 tumbas y 406, 608 y 284 objetos cada año respectivamente.

En una década se han producido muchos avances, ya que se ha pasado de 66 tumbas y 481 objetos contextualizados en 1997 (*Sanz Mínguez, 1997*) a 250 tumbas y 2600 en poco más de una década.

Este trabajo permite empezar a tener una base más sólida sobre la cultura de los vacceos, si bien según Carlos Sanz Mínguez en el capítulo "Un vacío Vacceo historiográfico: sus necrópolis" del libro "De la Región Vaccea a la arqueología Vaccea" (*Sanz Mínguez, Romero Carnicero, 2010*) expresa que las doscientas cincuenta tumbas de Las Ruedas aún representan un muestreo insuficiente desde el punto de vista estadístico, si bien el hecho de que la mayor parte de esas tumbas cronológicamente se centren en los siglos II-I a.C mejora las posibilidades de análisis al concentrar el estudio en tres o cuatro generaciones.

Las campañas posteriores se han centrado en otro tipo de investigación. Así en la campaña 2011 se reexcavó una zona para intentar averiguar sobre su cronología histórica y se excavó otra nueva con un total de tan solo 8 tumbas nuevas halladas Sin embargo, el trabajo más interesante fue el de excavar sobre la zona defensiva de la ciudad averiguando que el torreón tenía unas dimensiones monumentales de 14 m de diámetro. También se excavo el primero de los fosos protectores hasta una profundidad de 4 m y medio (*Sanz Mínguez, 2012*).

Por su parte en la campaña de 2012 un hallazgo permitió ver el cauce viejo que tenía el Arroyo de la Vega y comprobar que ha sido modificado por el hombre al menos dos veces con posterioridad. Además se hallaron otras ocho tumbas, casi todas con un buen estado de conservación (*Sanz Mínguez, 2013*).

Por otra parte, en lo referente a los trabajos llevados a cabo en el segundo cementerio presente en el barrio artesano de Carralaceña, tan solo han reportado el descubrimiento de dos tumbas, cuyos ajuares, ricos en material cerámico, se corresponden con el momento sertoriano y parecen delatar la especialización artesanal de los finados (*Sanz, Gómez y Arranz, 1993*).

Todos estos trabajos de recuperación arqueológica se siguen llevando a cabo durante las campañas de verano y pretenden ir recopilando datos para mayor conocimiento de la ciudad de Pintia y del mundo vacceo. De hecho este próximo verano de 2014 hay programada una nueva campaña de excavación.

2.3 Materiales



Se han seleccionado treinta y dos muestras representativas de bolas bituminosas procedente del yacimiento arqueológico de Pintia -*Poblado Vacceo de las Quintanas y Necrópolis de las Ruedas*- (Padilla de Duero - Peñafidel, Valladolid), catalogadas según se recoge en las fichas más abajo. Todas ellas aparecieron a lo largo de diferentes campañas de excavación y estaban diseminadas por la necrópolis, en posición secundaria.

Figura 6. Imagen fotográfica de material carbonaceo, muestra 25.

En la Figura 6 se recoge una imagen fotográfica de la muestra de material carbonaceo, correspondiente al Sector G1d8 de la UE 2000, PD/LR 1010, denominada Muestra 25. Se observa como la superficie interna es de color negro intenso con fractura de tipo concoidea y la superficie externa es de color pardo-negrusco, con evidencias de los efectos de la oxidación. Una descripción morfológica del resto de muestras se recoge en las fichas de más abajo.

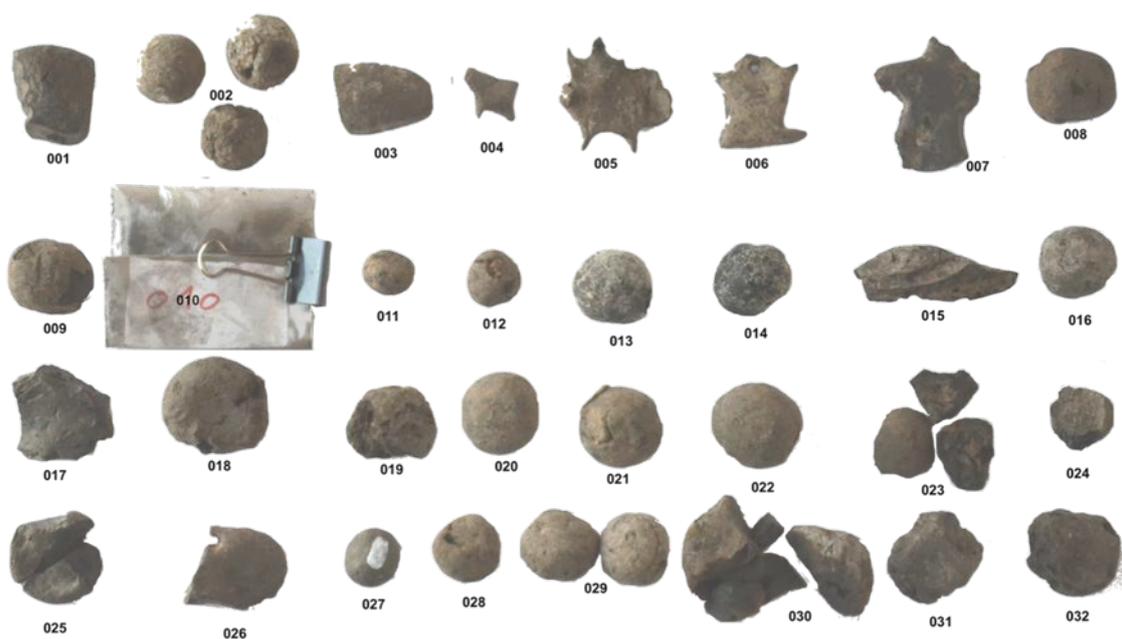


Figura 7: Muestras empleadas en el estudio

Un estudio previo, de carácter prospectivo, se ha efectuado sobre la muestra 025, que comprende análisis cuantitativo de carbono (C) y azufre (S), un estudio difractométrico de rayos-X, espectroscopía Raman en modo microscópico y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (*Prieto, 2013*).

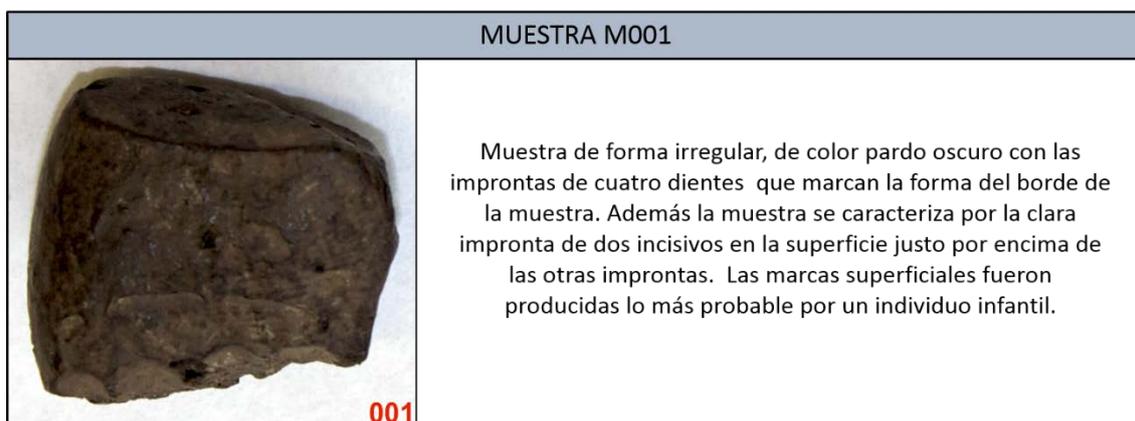
El análisis cuantitativo Carbono-Azufre, CS, muestra unos porcentajes en peso del 70,0% de C y 0.1% de S, para la muestra 025. Su difractograma de rayos-X presenta dos reflexiones anchas, centradas en torno a valores 2θ de 16° y 40° respectivamente, representativas de materiales carbonaceos con fases de muy baja cristalinidad. Junto a ambas bandas, aparecen tres picos agudos a valores 2θ de 21.25 , 23.59 y 26.45° . Se corresponden con reflexiones a 4.16 , 3.78 y 3.36 \AA atribuibles a óxidos de hierro, tipo goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), feldspatos $[(\text{Ca},\text{K})\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_8]$ y carbón (C), respectivamente.

Los registros espectrales Raman, obtenidos en modo microscópico sobre áreas diferentes en zonas de fractura frescas de material carbonaceo de la 025, muestran un gran banda de fluorescencia, centrada en torno a unos 1600 cm^{-1} . Superpuesta a dicha banda aparece el espectro Raman con un sistema complejo de bandas anchas, poco intensas y mal definidas que hacen que el registro Raman sea de escasa viabilidad para efectuar una correcta atribución de bandas a modos vibracionales de fases iónicas o moleculares concretas.

Por el contrario los registros FTIR-ATR son de óptima calidad. Por tanto nos encontramos ante un material constituido fundamentalmente de materia carbonacea de tipo bituminoso, concordantes con la estructura estática y dinámica que presentan los betunes naturales.

2.3.1 Descripción morfológica de las muestras

La descripción del material se efectúa mediante una ficha para cada una de las muestras analizadas, que comprende una imagen fotográfica y una breve descripción de la morfología superficial del material.



MUESTRA 004



Muestra de color pardo oscuro, con una forma moldeada que se asemeja a un animal y que consta de dos extremos estrechos que sobresalen por un lado imitando a las patas y una ancha prolongación imitando una cabeza. La pieza se compone de dos partes que han sido pegadas para evitar su disgregación.

MUESTRA 005



Muestra aplanada con forma muy irregular, de estrecho grosor y de color gris oscuro con zonas más oscuras. En los laterales más alargados presenta dos salientes estrechos en cada uno de ellos y en uno de esos laterales además hay una pequeña zona rota e incompleta. Los cuatro salientes tienden ligeramente hacia arriba. En los otros dos laterales, opuestos, hay unos salientes anchos que tienden más pronunciadamente hacia arriba.

MUESTRA 006



Muestra de color pardo oscuro con forma irregular que se asemeja a una figura humana. En la parte superior tiene dos terminaciones estrechas hacia el exterior que imitan las extremidades superiores y en la parte inferior tiene otro saliente que imita una extremidad inferior que el otro le falta. Destaca un semicírculo en la parte central superior en la cual hay un agujero con lo que la muestra pieza podría haber sido usada como colgante.

MUESTRA 007



Muestra de color pardo oscuro e incluso negro que se asemeja, aunque no de manera muy clara, a la cabeza de un caballo.

MUESTRA 008



Muestra con forma esférica aunque irregular de color pardo oscuro. Por un lado de la esfera se aprecian dos deformaciones cóncavas consecutivas.

MUESTRA 009



Muestra esférica e irregular de color pardo oscuro. Por varios lugares de la esfera se ha desprendido la capa exterior quedando al descubierto zonas de color más oscuro. Además hay zonas con grietas, señal de que la muestra podría disgregarse.

MUESTRA 010



Muestra compuesta por pequeños fragmentos y polvo, de color oscuro, procedentes de una muestra que se disgregó en el momento de su extracción y que han sido guardados en un plástico. Aunque no por su aspecto, conserva valor respecto a su composición.

MUESTRA M011



Muestra esférica e irregular de color pardo oscuro. La muestra presenta un par de pequeñas hendiduras hacia el interior sobre su superficie.

MUESTRA M012



Muestra esférica e irregular de color pardo oscuro. La muestra presenta un par de pequeñas hendiduras hacia el interior sobre su superficie, una de las cuales es especialmente irregular.

MUESTRA M013



Muestra esférica casi perfecta y regular de color gris con zonas más oscuras o negras. En una zona tiene una hendidura hacia el interior de tamaño más bien pequeño donde el color es más oscuro.

MUESTRA M014



Muestra esférica bastante regular de color gris con zonas más oscuras o negras. En una zona tiene una gran hendidura hacia el interior de gran tamaño y que ocupa buena parte de un lado de la esfera. Es esa gran hendidura el color de la muestra es más oscuro.

MUESTRA M015



Muestra irregular con forma alargada y estrecha de color gris pardo claro. Por los lados tiene curvatura en sentidos opuestos así como varias deformaciones producidas por la erosión. Además en esta muestra irregular un extremo es más estrecho que el otro.

MUESTRA M016



Muestra esférica bastante regular de color gris con zonas más oscuras. En su superficie tiene una pequeña cavidad de pequeño tamaño.

MUESTRA M017



Muestra irregular con forma semicurva y de color oscuro e incluso algunas zonas negro. Tiene zonas en las cuales se pueden encontrar poros y algunos entrantes de tamaño bastante pequeño. Se caracteriza por ser una muestra muy irregular y sin una forma definida.

MUESTRA M018



Muestra con forma esférica aunque en parte aplanada y su color es marrón bastante uniforme. La muestra se compone de dos partes que han sido pegadas con el fin de recomponerla. En la parte más grande hay dos huecos uno al lado del otro. Esa zona la muestra tiene varias grietas.

MUESTRA M019



019

Muestra con forma redondeada e irregular teniendo dos salientes anchos hacia el exterior. El color de la muestra es gris pardo y la superficie de la muestra es muy irregular.

MUESTRA M020



020

Muestra esférica y regular de color marrón grisáceo. Hacia un lado destaca una grieta que rompe la superficie de la muestra a lo largo aproximadamente de la mitad de la esfera. En un lado tiene una impronta circular que indica que la muestra estuvo unida a otra pieza.

MUESTRA M021



021

Muestra casi totalmente esférica y regular de color marrón grisáceo. Hacia un lado destaca un saliente con una impronta circular que indica que la muestra estuvo unida a otra pieza.

MUESTRA M022



022

Muestra esférica y bastante irregular de color marrón con algunas zonas oscuras. Hacia un lado destaca impronta circular que indica que la muestra estuvo unida a otra pieza. La muestra también tiene algún hueco hacia el interior de tamaño muy pequeño.

MUESTRA M023



Muestra compuesta de cuatro grandes trozos que en un principio pertenecían a la misma pieza pero que se disgregó probablemente en el momento de su extracción. Los cuatro trozos tienen formas irregulares y color gris con zonas más oscuras mientras que sus texturas son diferentes según sean zonas del interior o del exterior de la pieza.

MUESTRA M024



Muestra de forma bastante irregular. Su color es gris con un lado de la muestra bastante oscuro e incluso negro. La superficie de la muestra tiene una textura muy irregular especialmente en la zona oscura.

MUESTRA M025



Muestra compuesta de dos partes de tamaños considerables que han sido pegadas para evitar su disgregación. El color de ambas partes es marrón o gris con alguna zona más oscura. Juntas, hacen una forma circular por la parte superior, mientras que la zona inferior de la muestra es más gruesa e irregular.

MUESTRA M026



Esta muestra es parte de una pieza que está incompleta y de la cual falta aproximadamente la mitad. Es una muestra aplanada con forma redondeada por uno de sus lados mientras que por el lado roto es más o menos recta. Destaca también en el lado roto la presencia de un agujero que perfora la muestra.

MUESTRA M027



Muestra esférica casi perfecta de color oscuro, a veces casi negro. La superficie de la muestra bastante irregular en algunas zonas con poros y entrantes de muy pequeño tamaño.

MUESTRA M028



Muestra esférica bastante irregular. Presenta un color marrón y una hendidura alargada característica aproximadamente en el centro. La superficie de la muestra es algo irregular con una textura con pequeños poros y entrantes.

MUESTRA M029



Muestra compuesta de dos piezas esféricas aunque irregulares de color marrón pardo. Las dos piezas son de aproximadamente el mismo tamaño y la forma de sus esferas es algo irregular con improntas de haber estado unidas.

MUESTRA M030



Muestra compuesta de tres piezas de forma bastantes irregular. Dos las piezas son de un tamaño considerable mientras que la otra tiene una dimensión mucho menor. La pieza pequeña tiene el mismo color que una de las grandes, marrón oscuro amarillento, y tienen señales de haber estado unidas. La otra pieza es de un color marrón o gris más claro.

MUESTRA M031



Muestra de forma irregular y algo aplanada por los lados laterales mientras que es circular por un extremo. Por el otro extremo presenta una gran hendidura que indica que estuvo unida a otra pieza. El color de la muestra es gris oscuro.

MUESTRA M032



Muestra de forma irregular y de color gris oscuro. Por un extremo el borde de la muestra es redondeado, mientras que el resto de la muestra es más irregular. En algunas partes ha perdido la capa exterior apreciándose la textura diferente del interior de la muestra.

2.4 Experimental

2.4.1 Técnica y equipo empleado

La técnica de análisis instrumental propuesta para el proyecto de investigación es la Espectroscopías Infrarrojas por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).

Se ha utilizado con un sistema Golden Gate ATR Mk II que consta de una unidad óptica con lentes KRS-5, placa superior, placa base que cubre un rango espectral desde 300 hasta 5000 cm^{-1} . Dispone de una placa superior de diamante ATR Mk II, que incluye diferentes yunques, estriado (ancho y estrecho), zafiro, bolitas o gránulos y cubre volátiles. En este caso se ha utilizado el yunque de zafiro, que es el estándar para la mayoría de las muestras, y permite trabajar con porciones muy pequeñas de material. Tiene la ventaja de ser muy resistente, fácil de limpiar y previene que la muestra se desplace, estando provisto de un sistema de nivelación automática para muestras no planas. La alta sensibilidad instrumental se logra mediante un contacto de alta presión contra un diamante tipo IIa, que proporciona una gran reflectividad ATR junto con una elevada estabilidad química y física. El diamante se suelda a alta temperatura al carburo de tungsteno, siendo estable para las altas presiones requeridas para obtener un máximo contacto óptico en muestras duras. La fácil apertura y cierre del puente permiten cambios rápidos de muestra y el mecanismo de control de la presión da un alto grado de reproductibilidad en las mediciones. Las placas superiores de reflexión ATR del Golden Gate están provistas de una unidad óptica que contiene espejos y de la posibilidad de elegir los condensadores ópticos del haz (ZnSe, KRS-5). La disposición simétrica permite que el Golden Gate ATR pueda utilizarse con un sistema de haz de derecha a izquierda o viceversa. Una característica clave del sistema Golden Gate ATR es el óptimo contacto que se logra entre muestras sólidas y el diamante. Cuando la presión se incrementa por medio del mecanismo de sujeción del puente, el contacto óptico entre el diamante y la muestra aumenta hasta alcanzar una presión crítica que logra el contacto óptico deseado. Consecuentemente es posible utilizar absorbencias menos intensas y lograr máximos de sensibilidad en cada medida. No se requiere de preparación alguna de la muestra y la resolución espectral alcanza los 4 cm^{-1} .

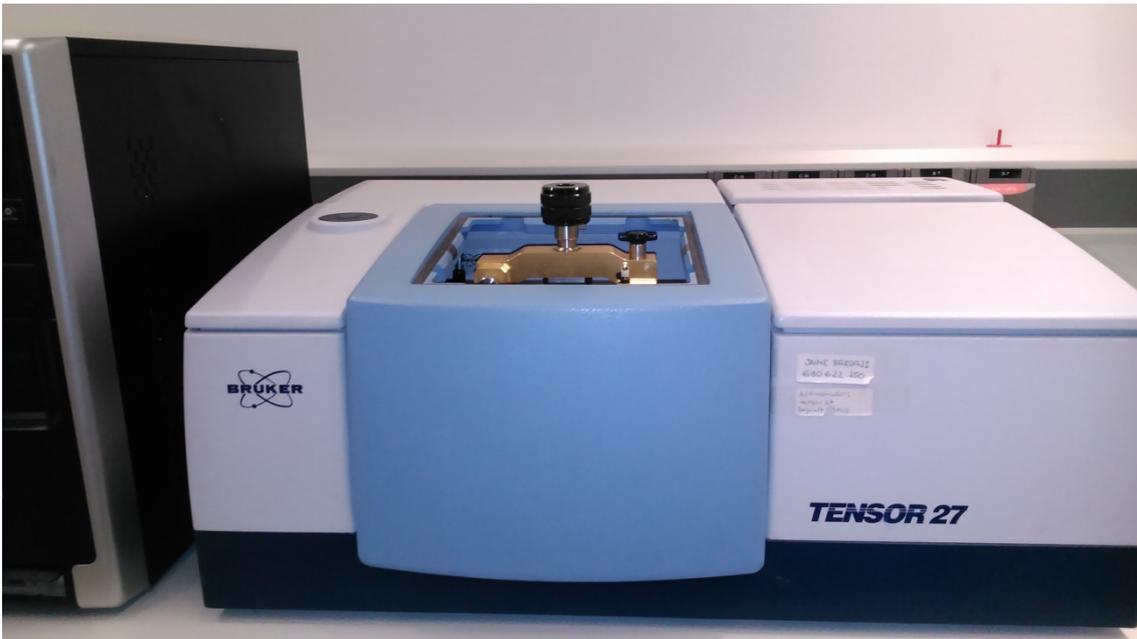


Figura 8: Equipo utilizado

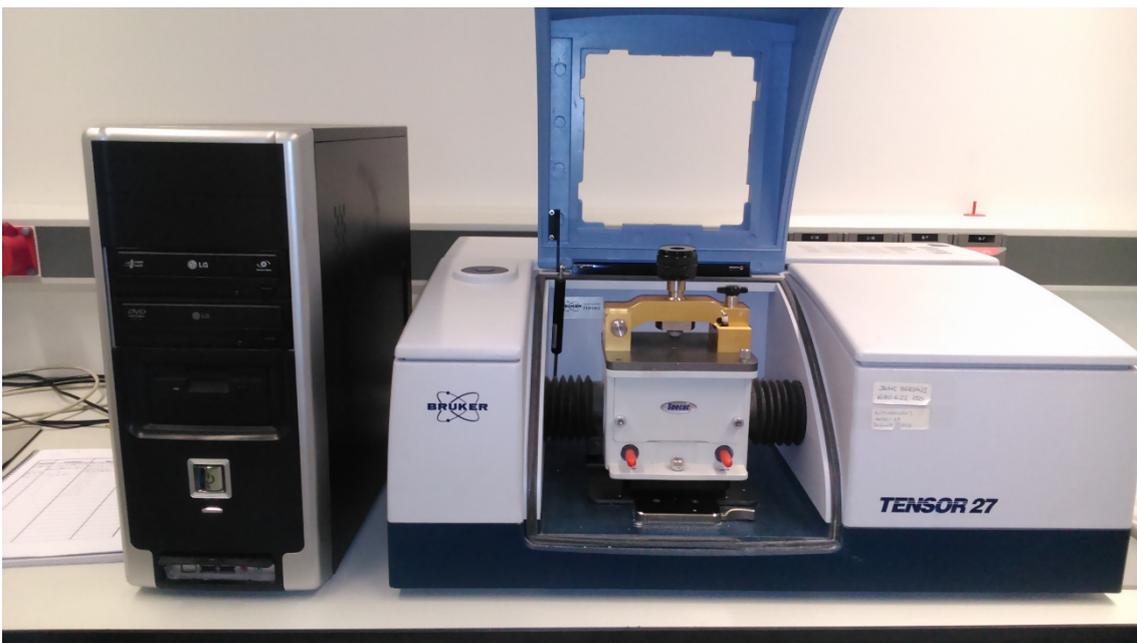


Figura 9: Equipo utilizado

Como ya se anticipó, los estudios previos realizados sobre estos materiales, ponen de manifiesto que la técnica instrumental espectroscópica utilizada de modo general a todas las muestras (FTIR-ATR), nos permiten efectuar estudios arqueométricos de restos arqueológicos de tipo bituminoso atendiendo a la caracterización estructural dinámica.

2.4.2 Resultados obtenidos

A continuación presentamos los registros experimentales FTIR-ATR de las 32 muestras analizadas, con descripción del número de onda de las principales bandas de absorción y sus intensidades absolutas.

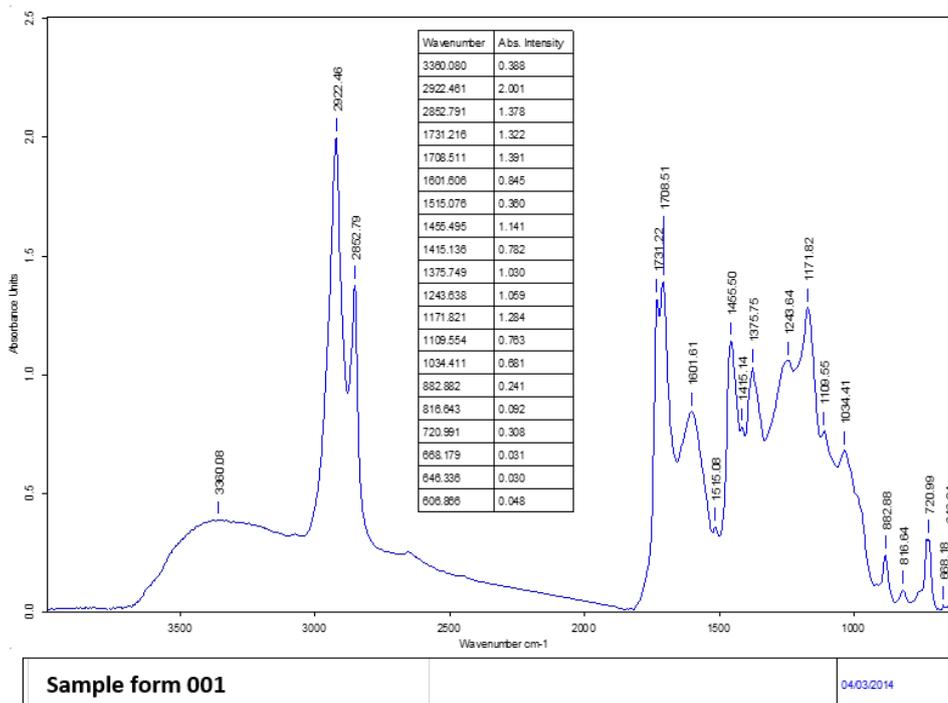


Figura 10: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 001

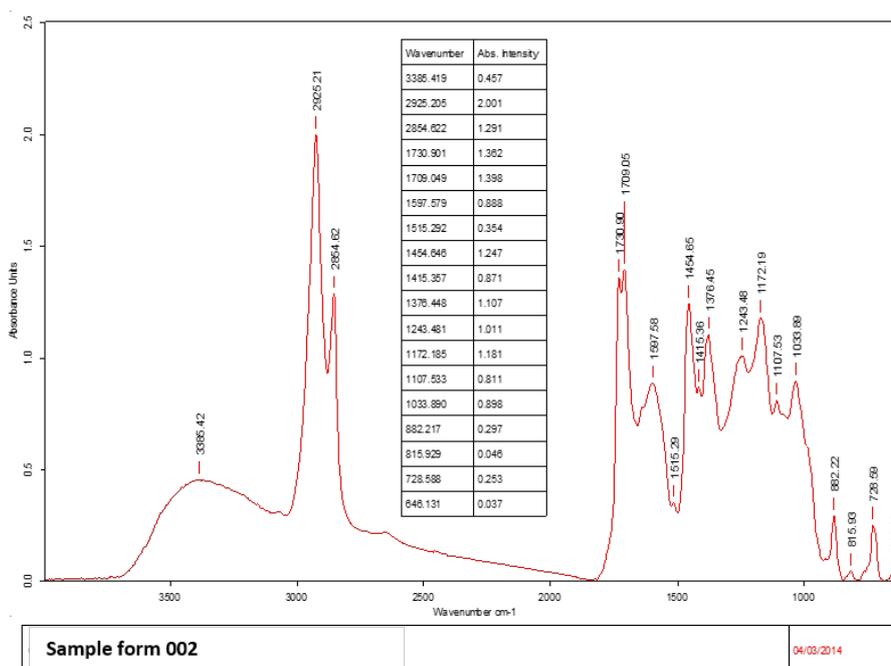


Figura 11: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 002

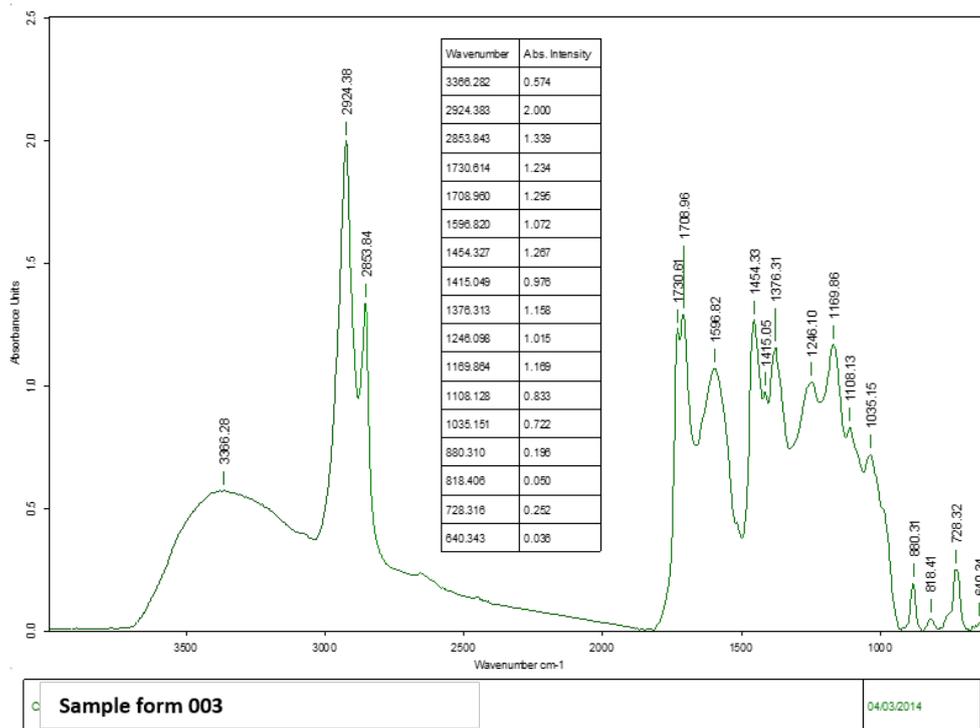


Figura 12: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 003

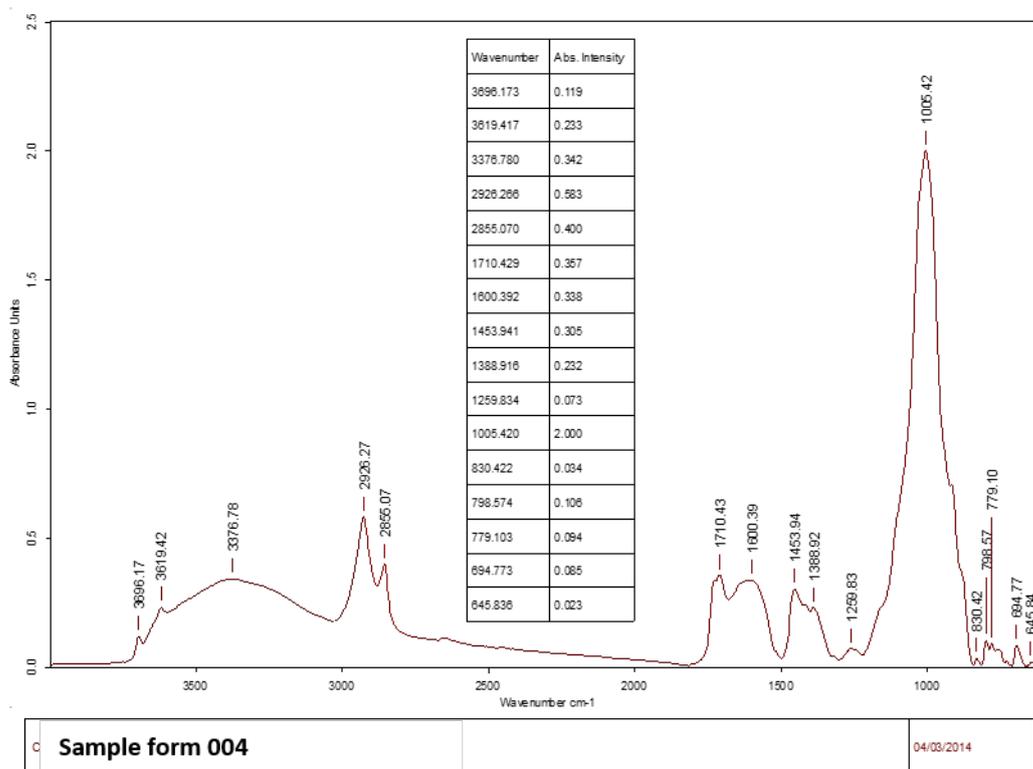


Figura 13: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 004

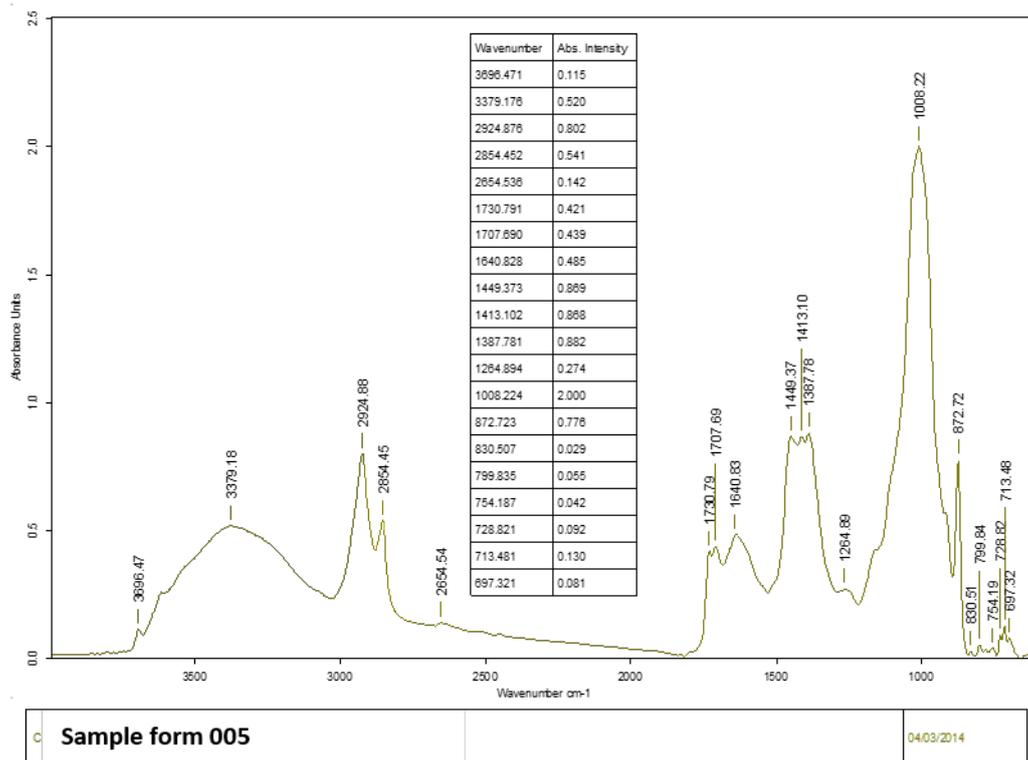


Figura 14: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 005

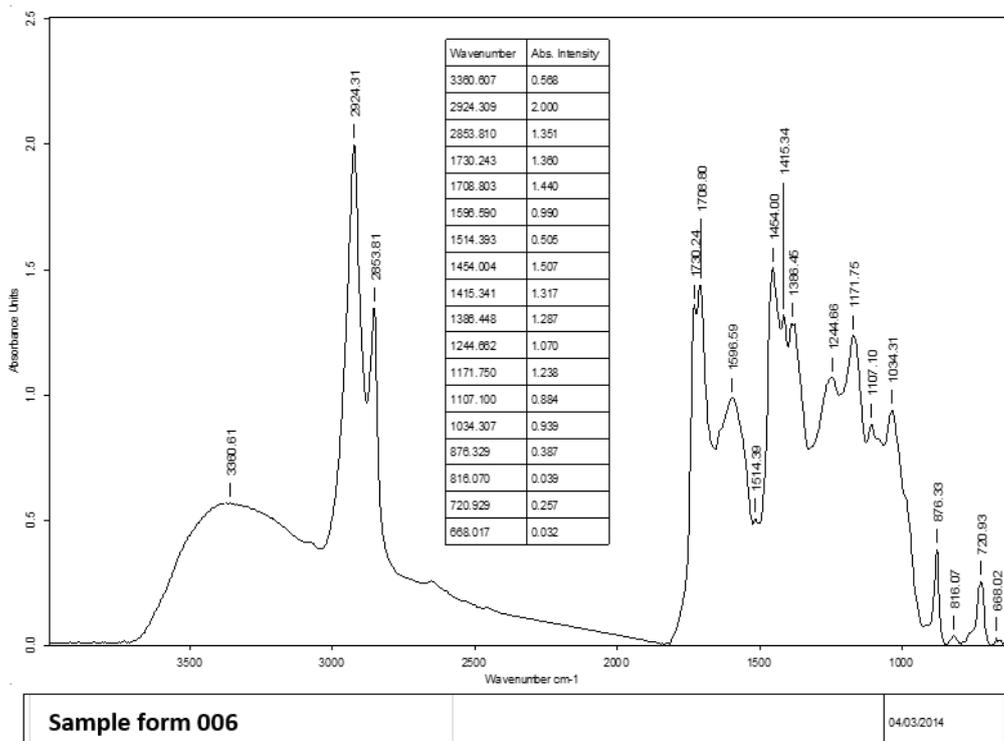


Figura 15: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 006

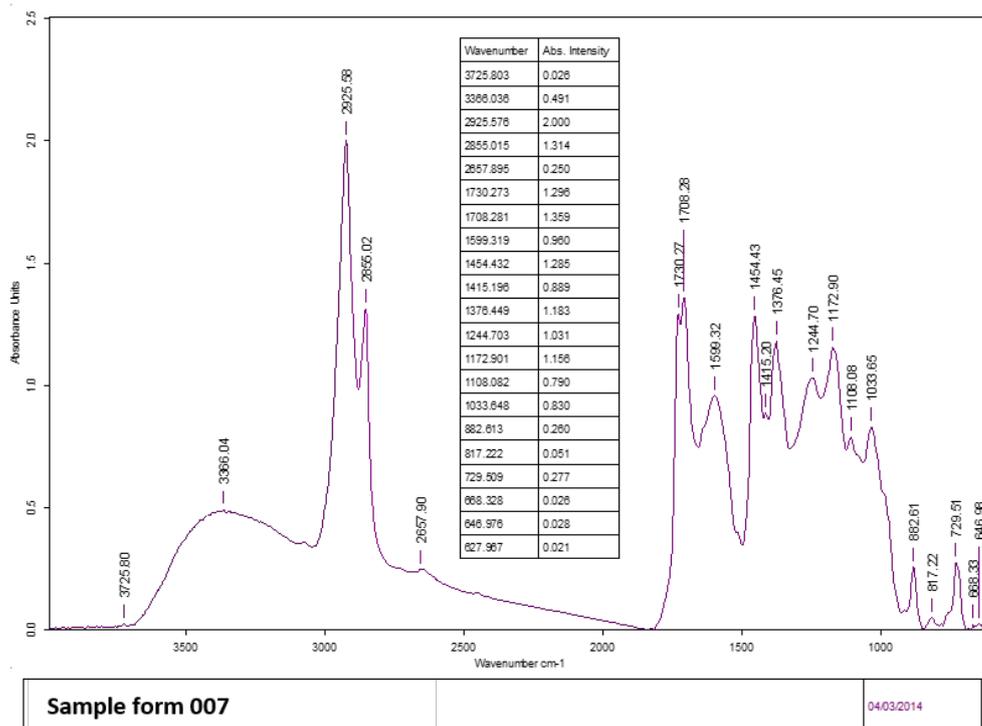


Figura 16: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 007

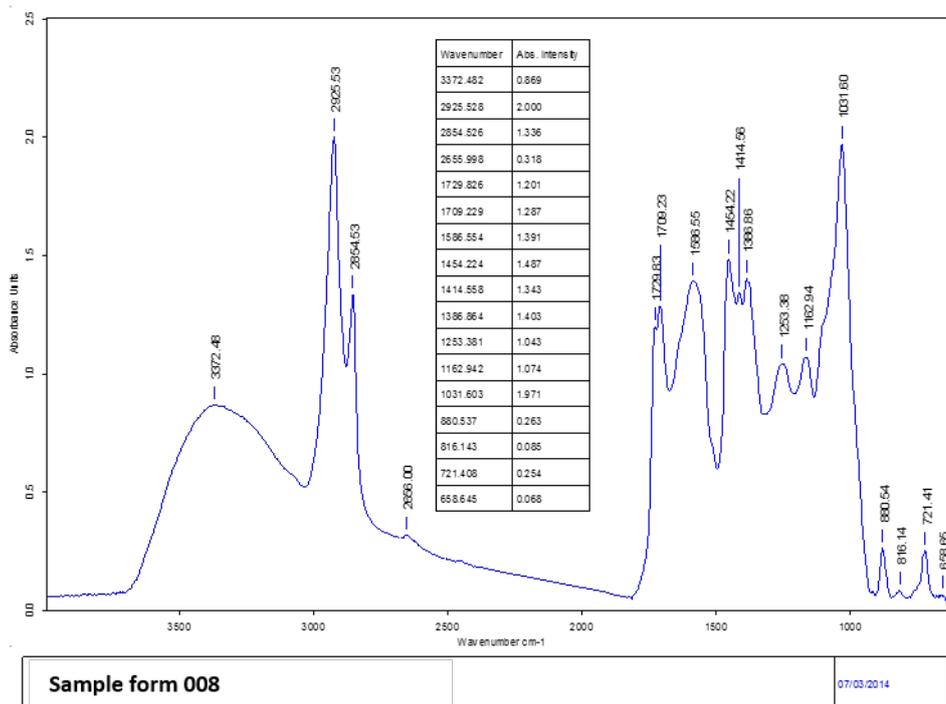


Figura 17: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 008

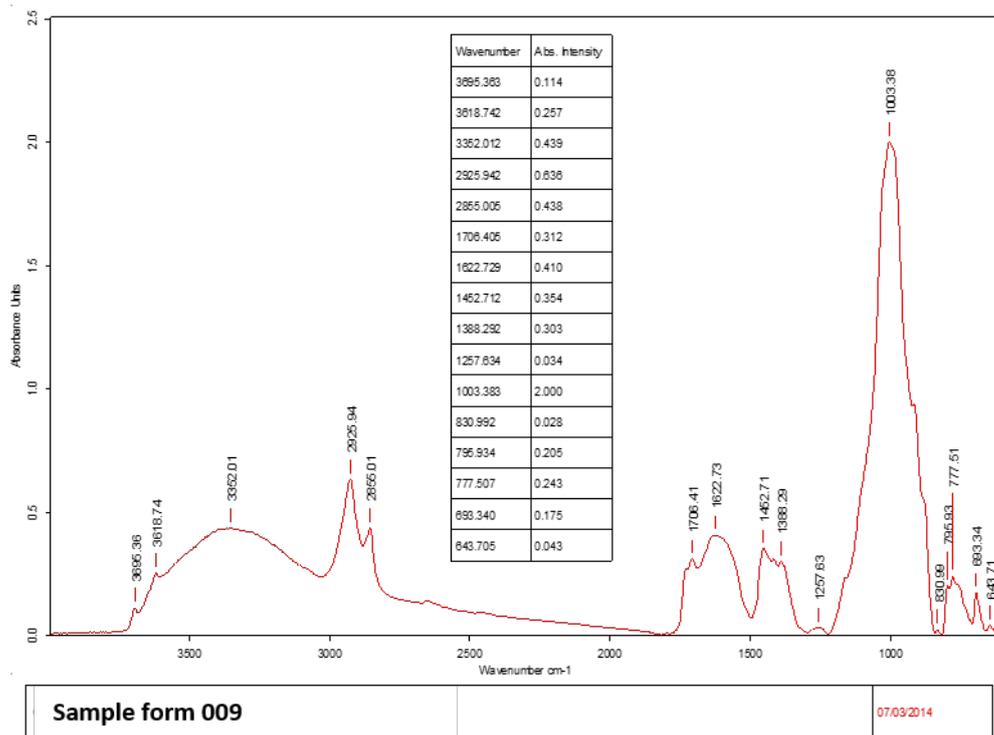


Figura 18: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 009

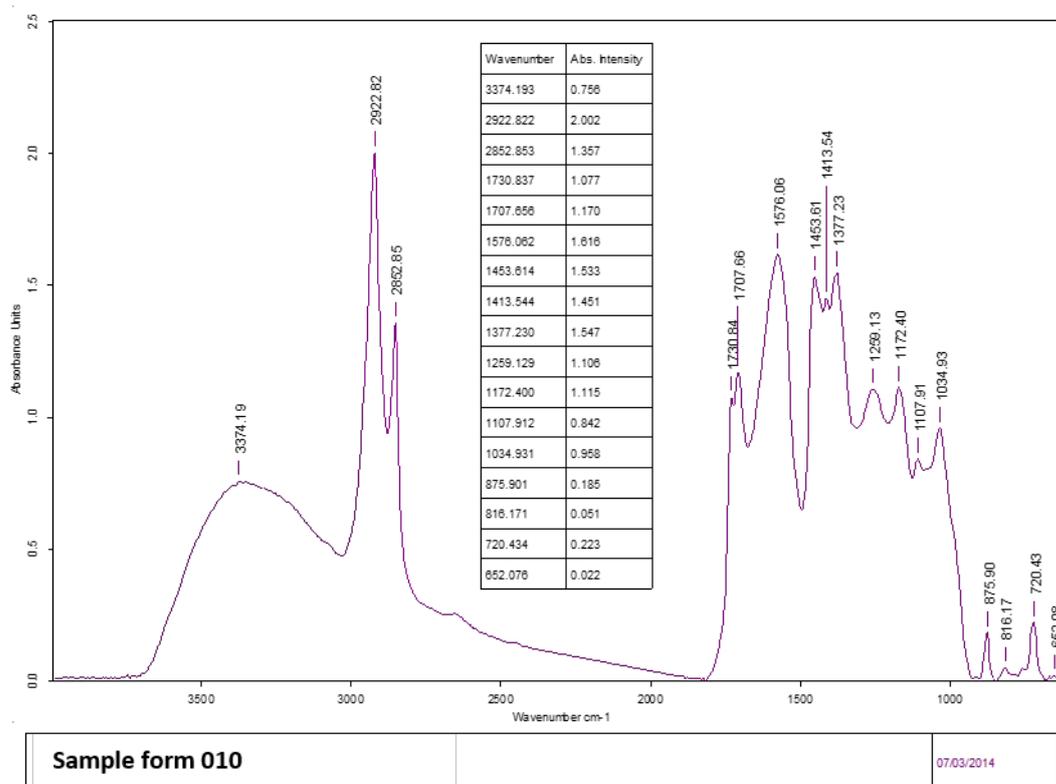


Figura 19: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 010

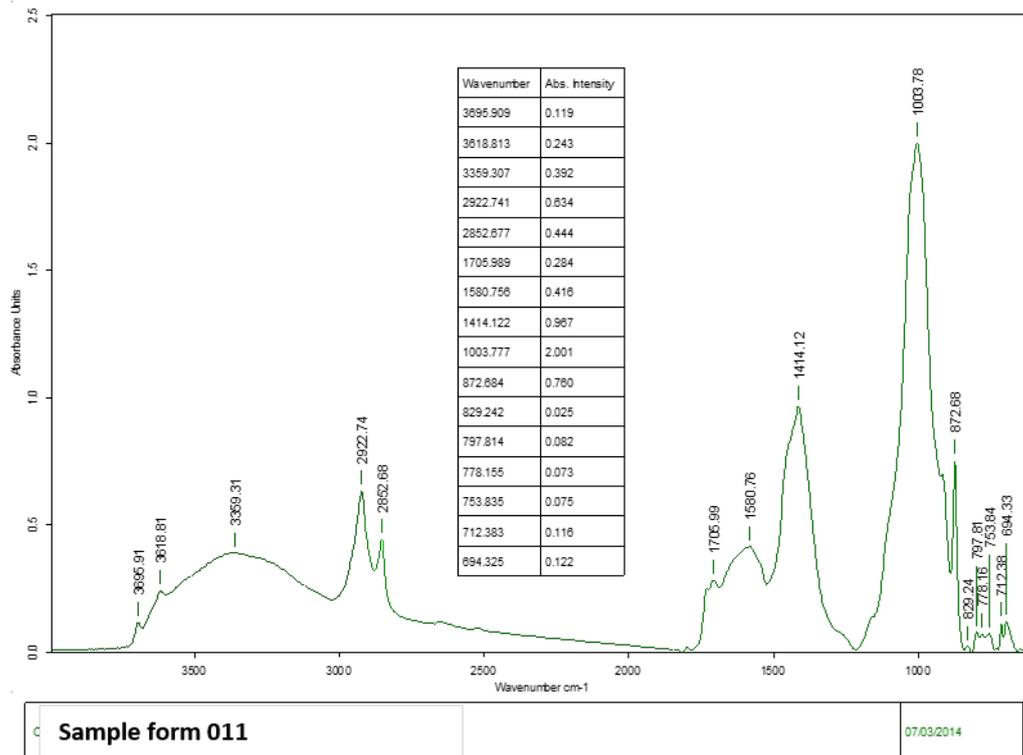


Figura 20: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 011

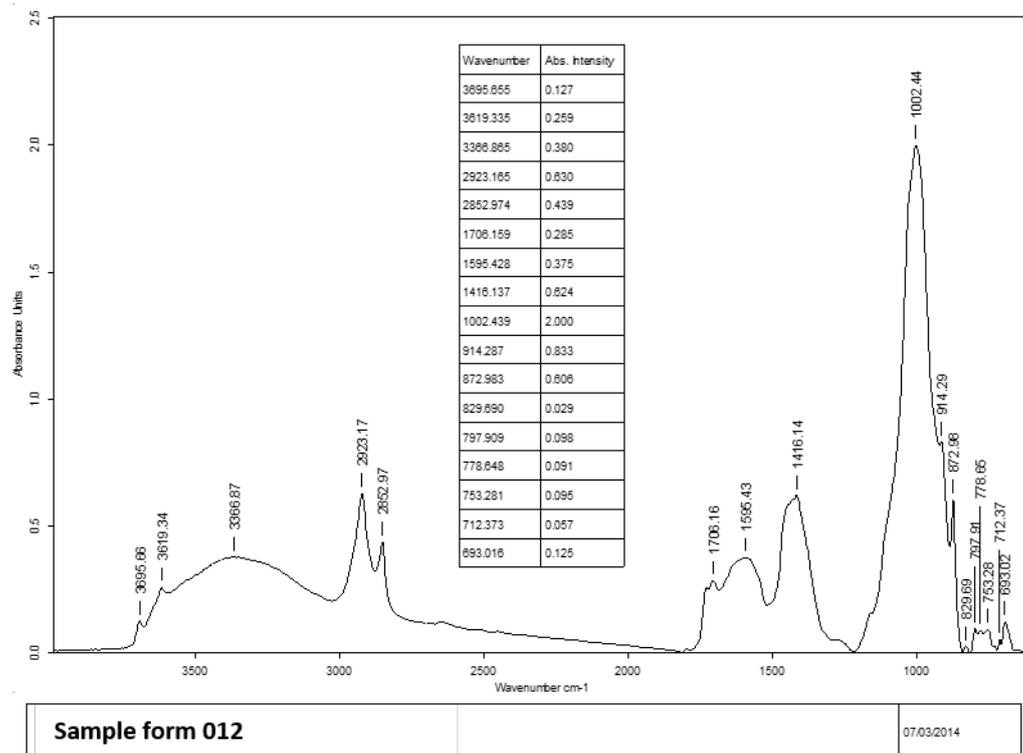


Figura 21: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 012

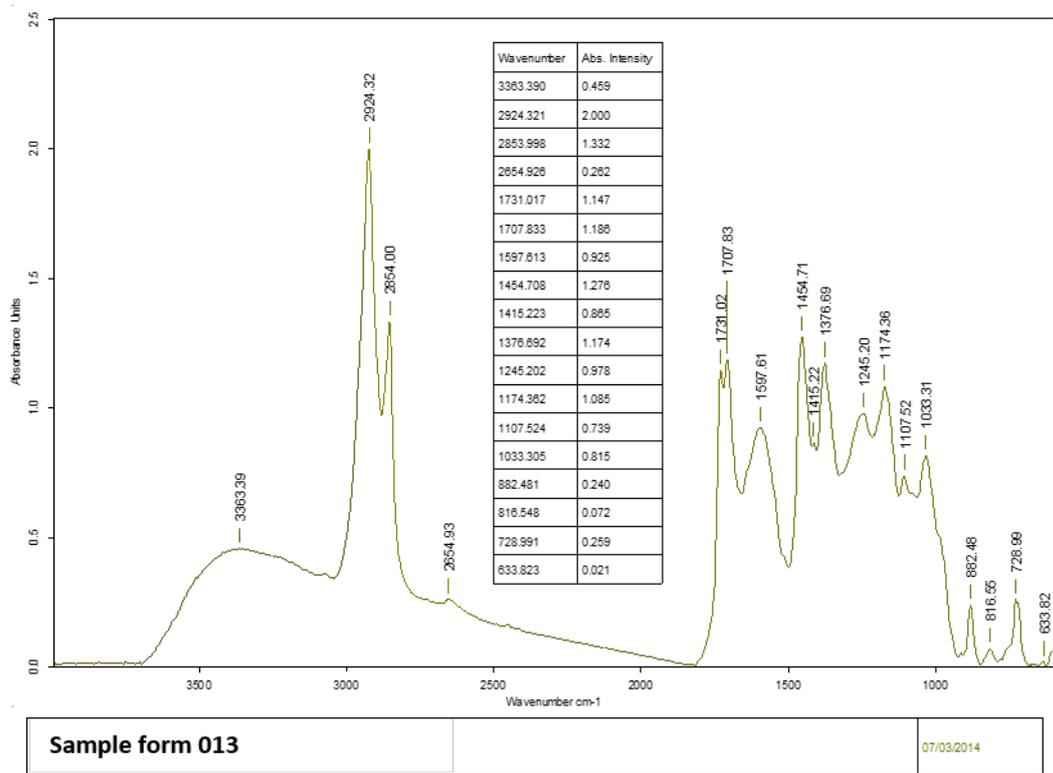


Figura 22: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 013

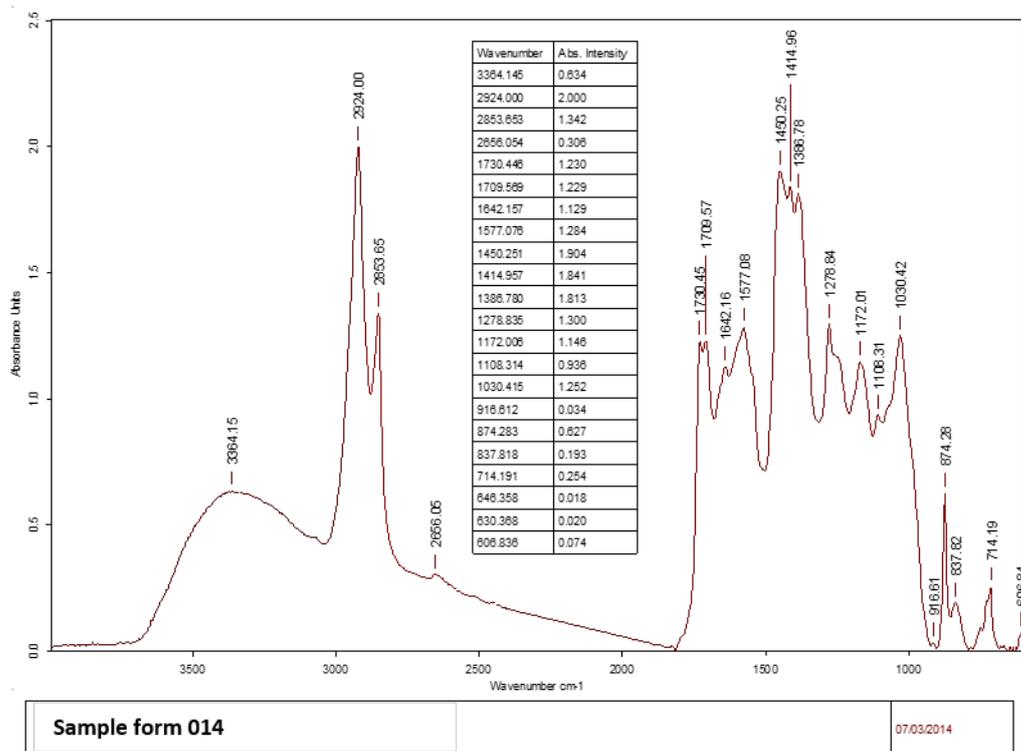


Figura 23: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 014

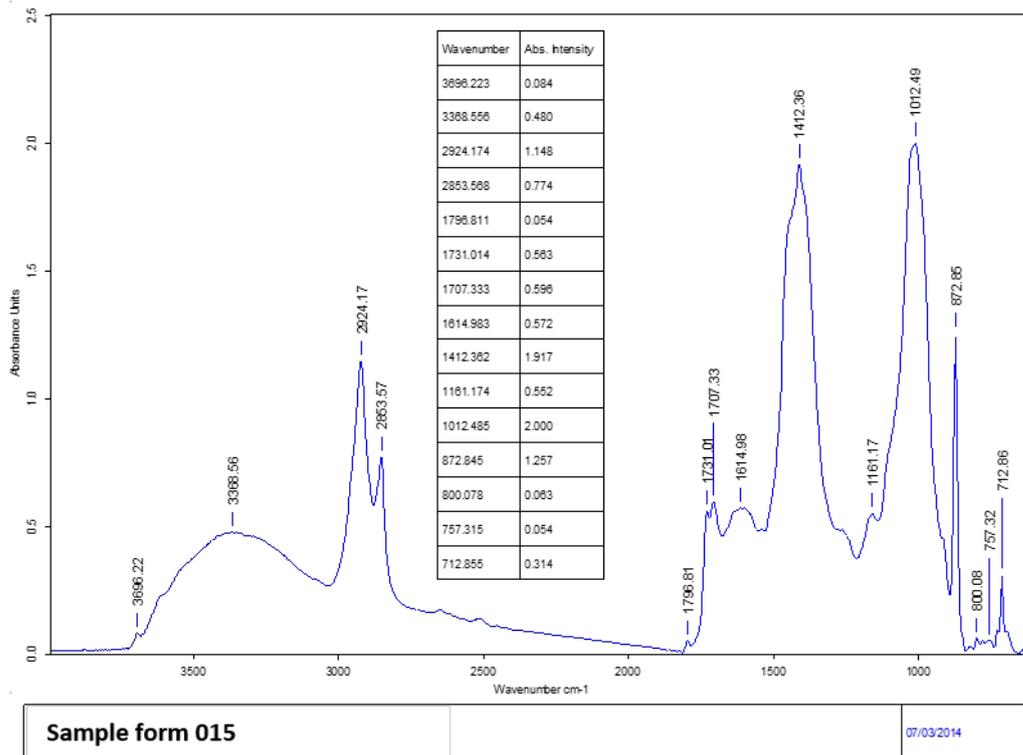


Figura 24: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 015

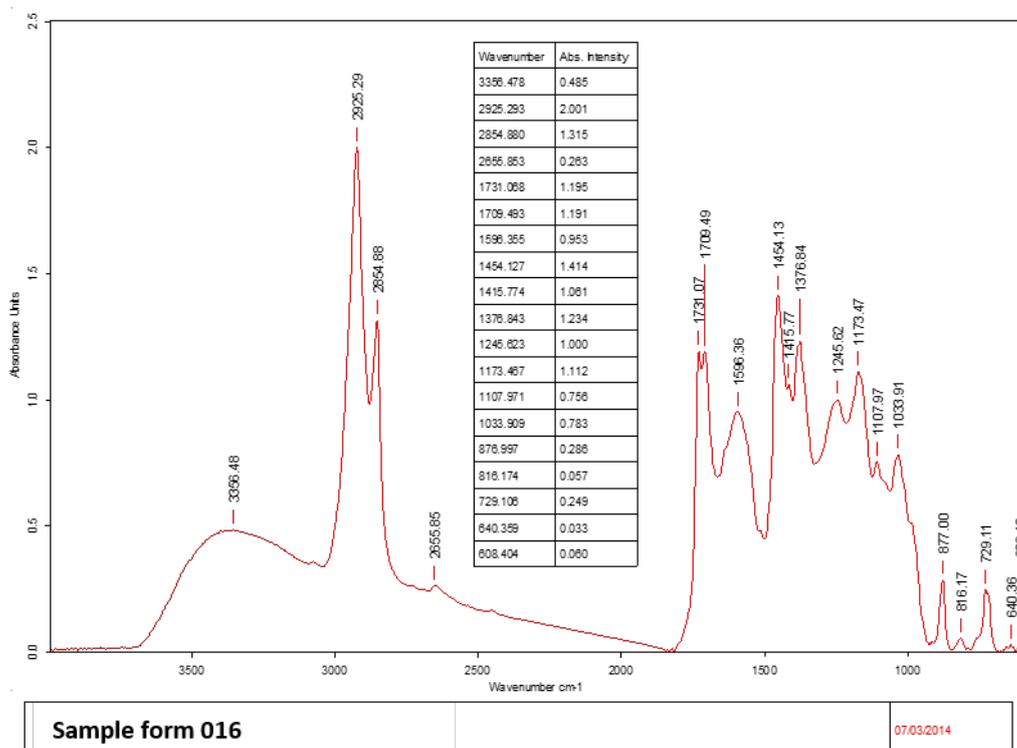


Figura 25: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 016

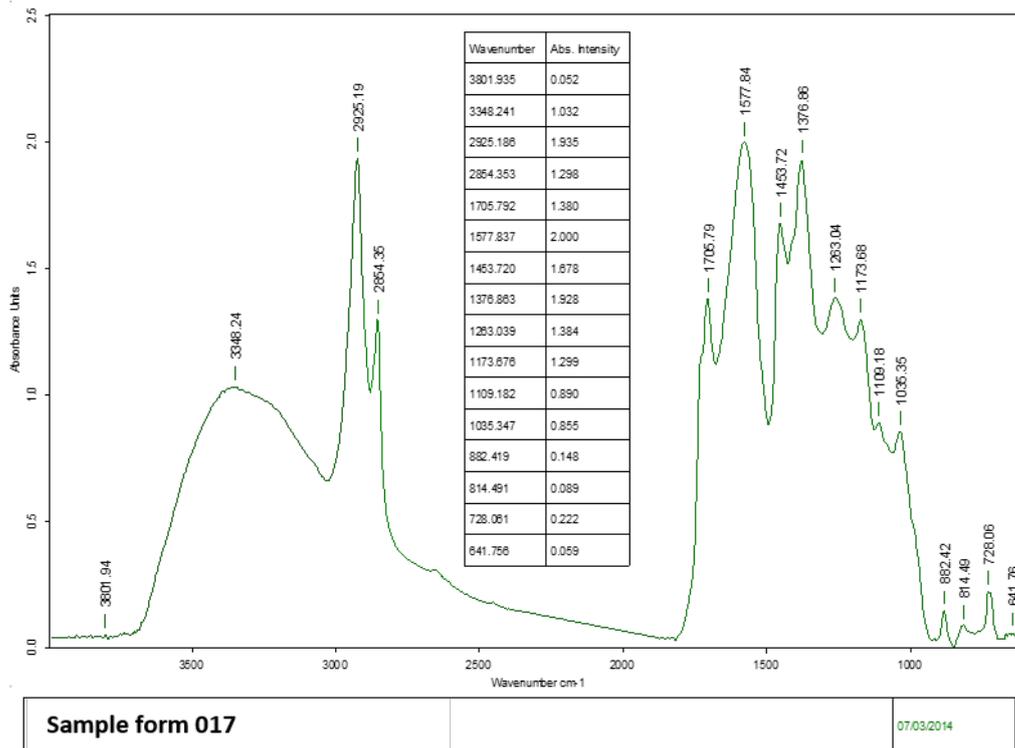


Figura 26: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 017

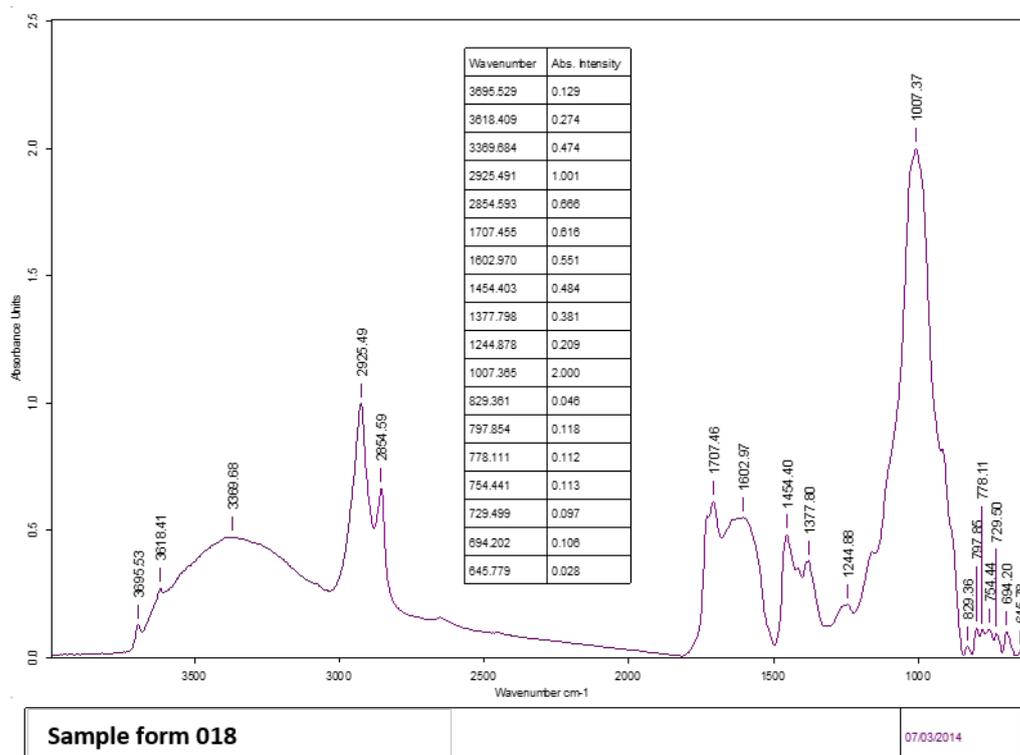


Figura 27: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 018

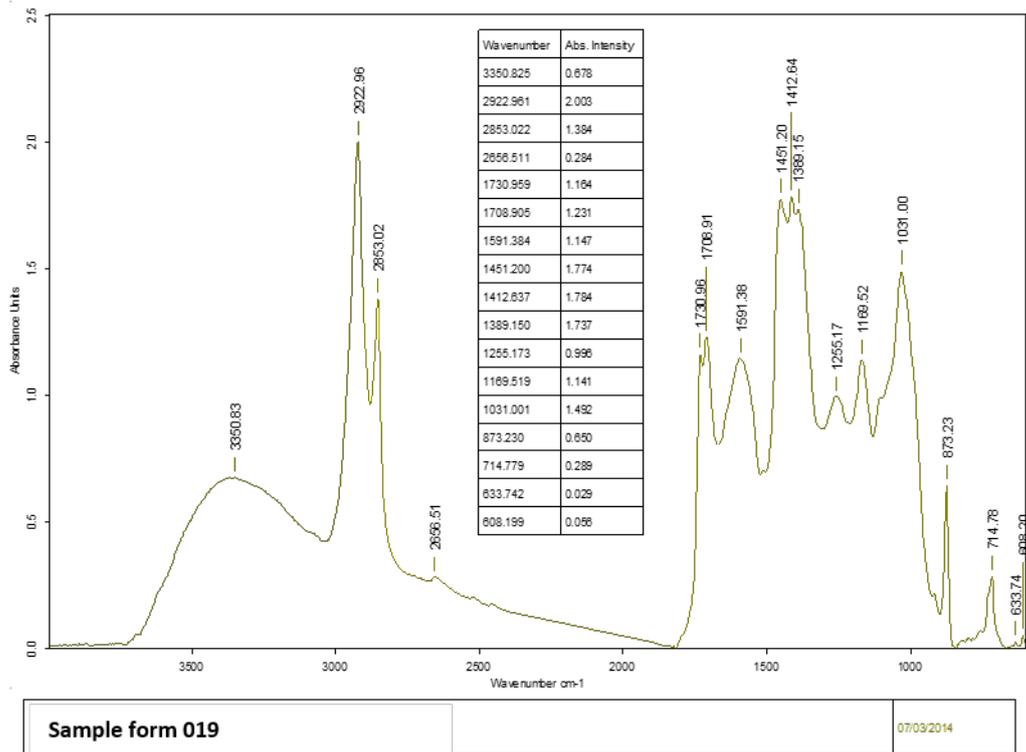


Figura 28: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 019

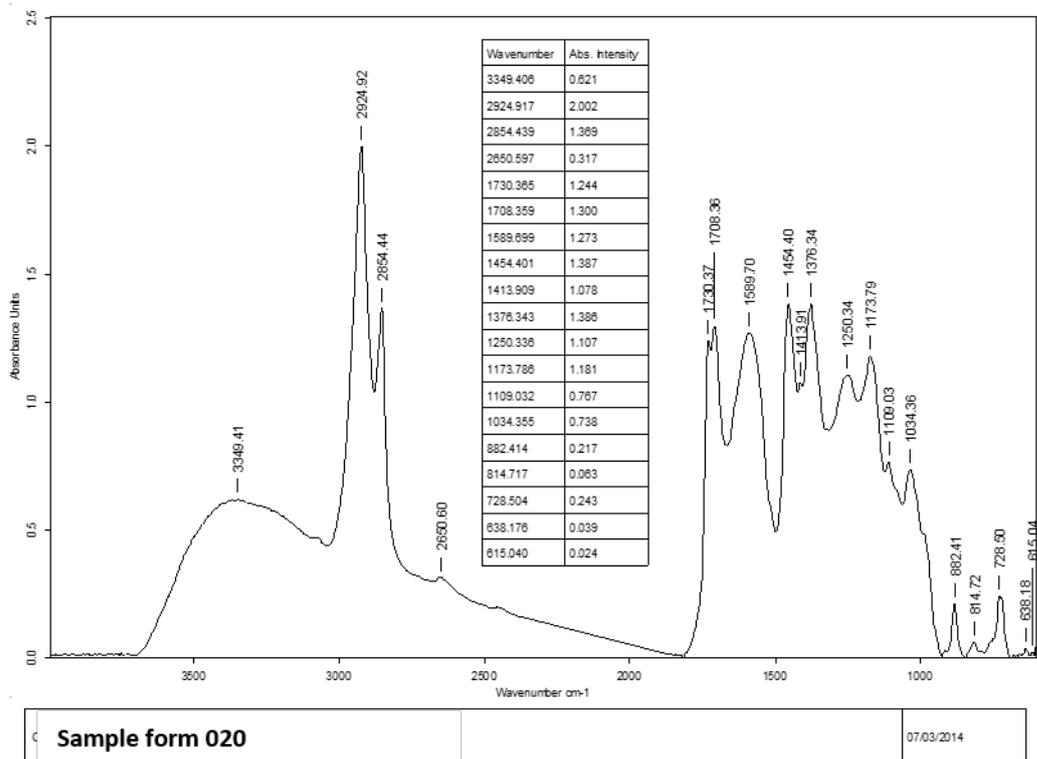


Figura 29: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 020

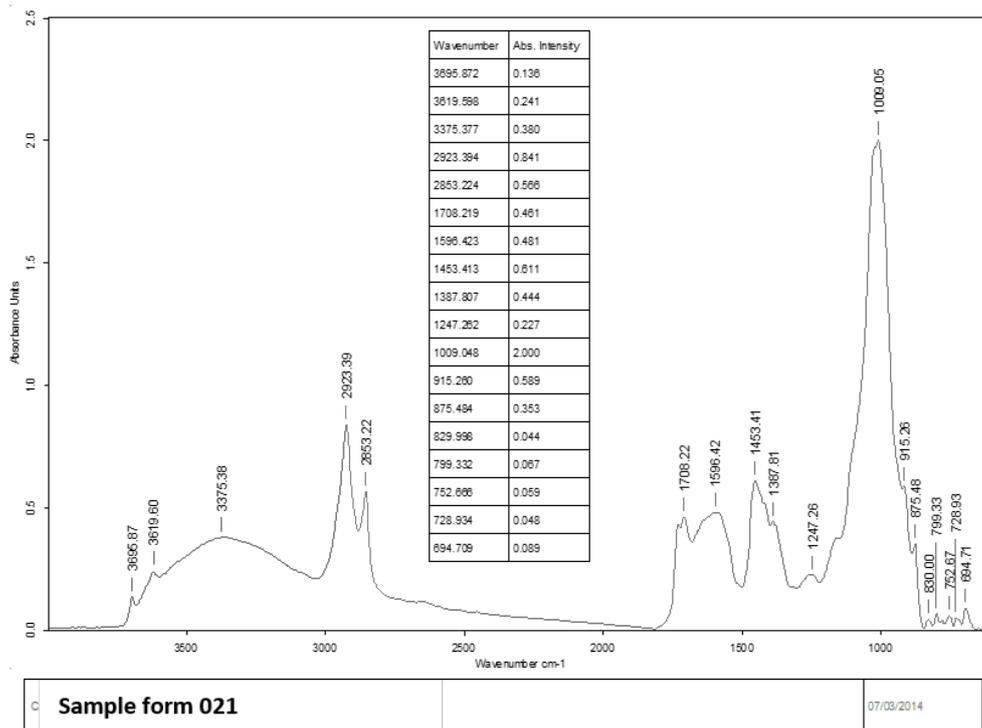


Figura 30: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 021

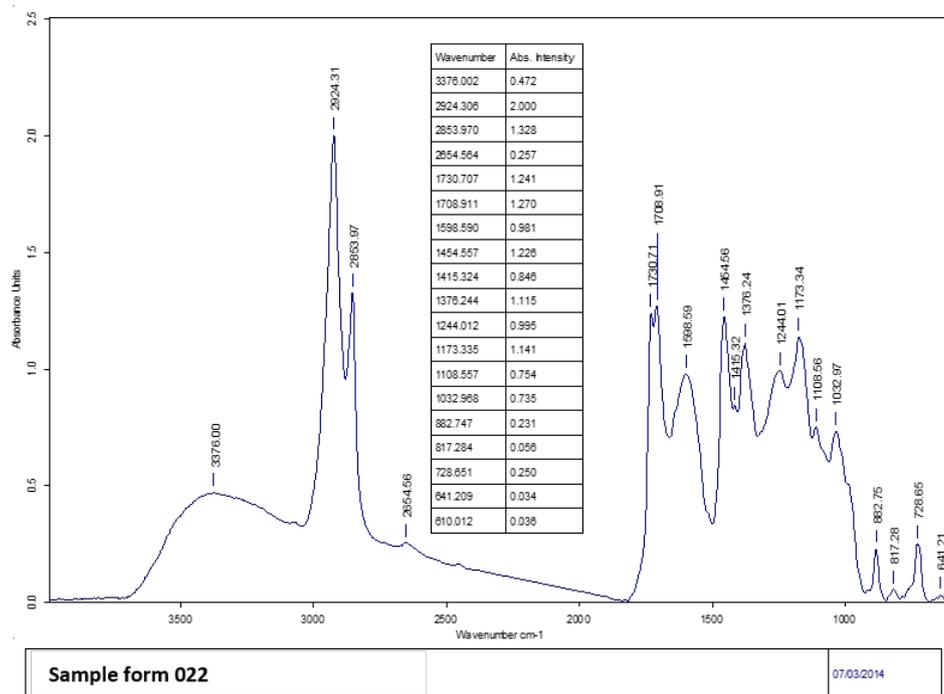


Figura 31: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 022

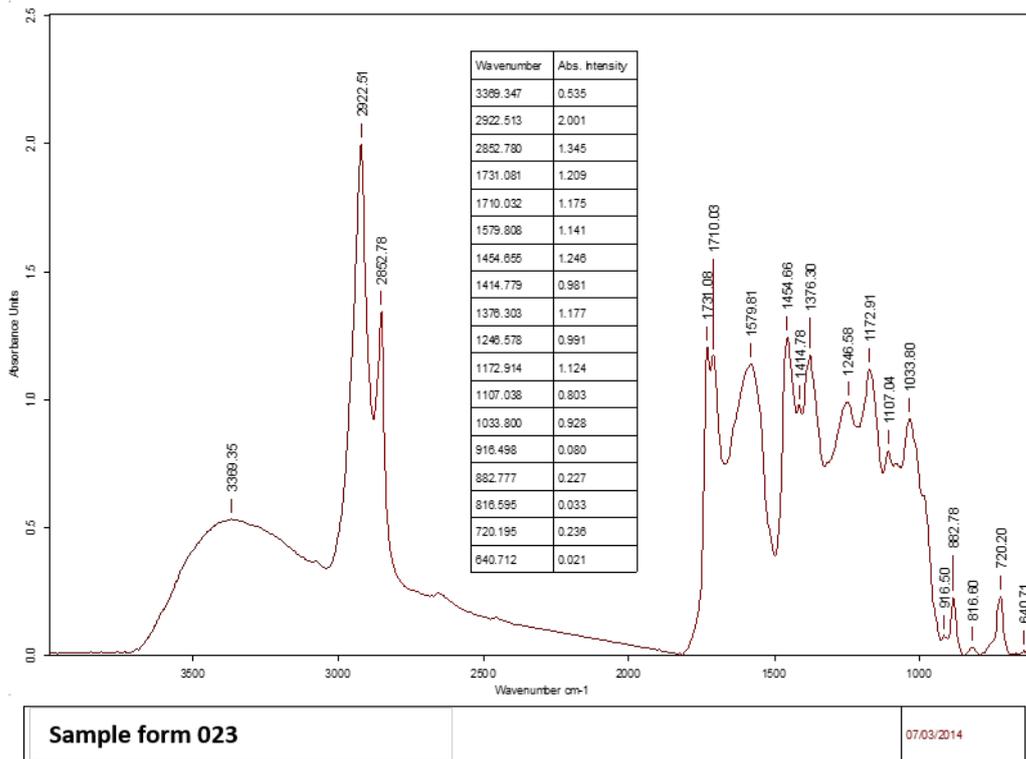


Figura 32: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 023

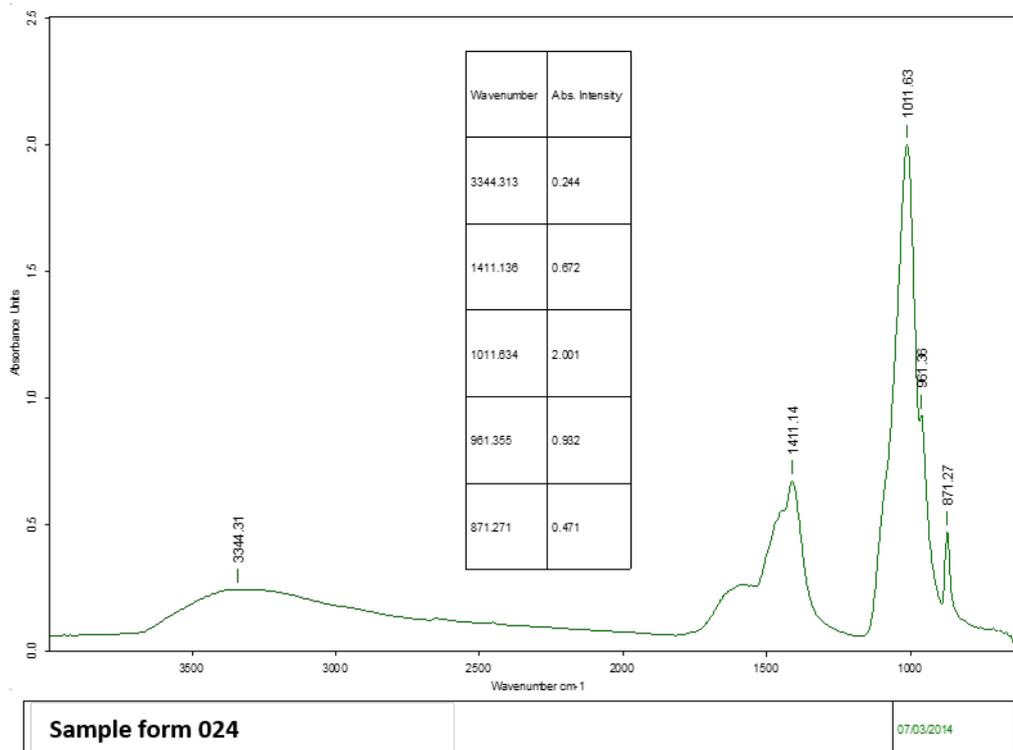


Figura 33: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 024

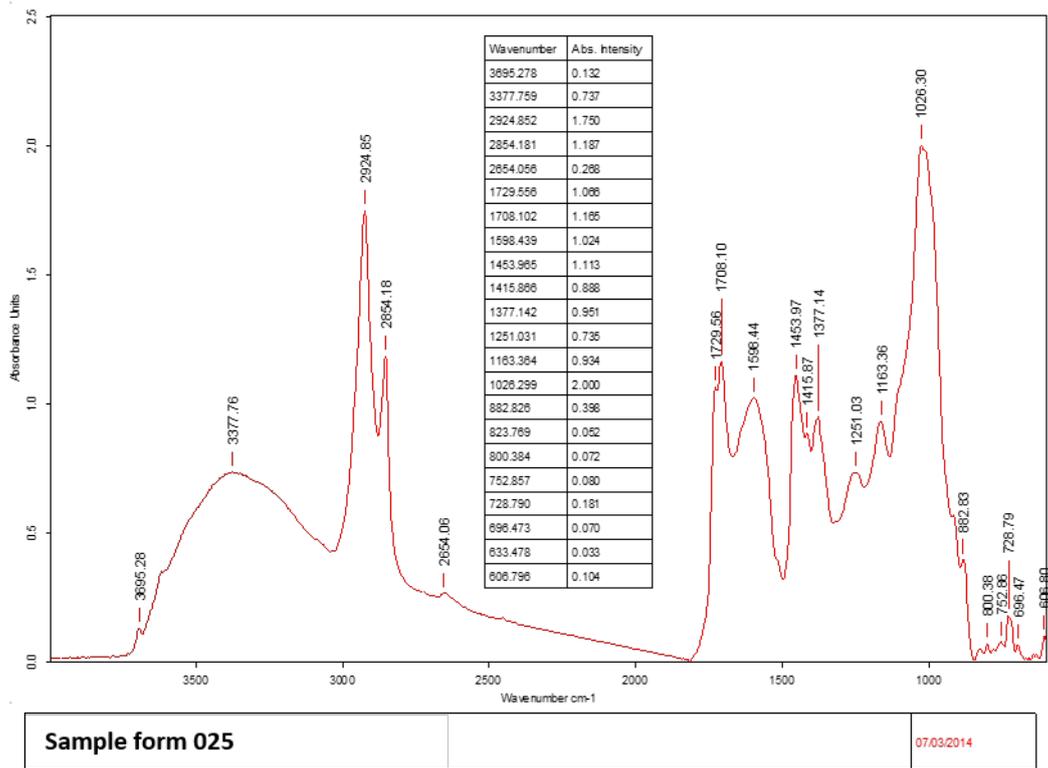


Figura 34: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 025

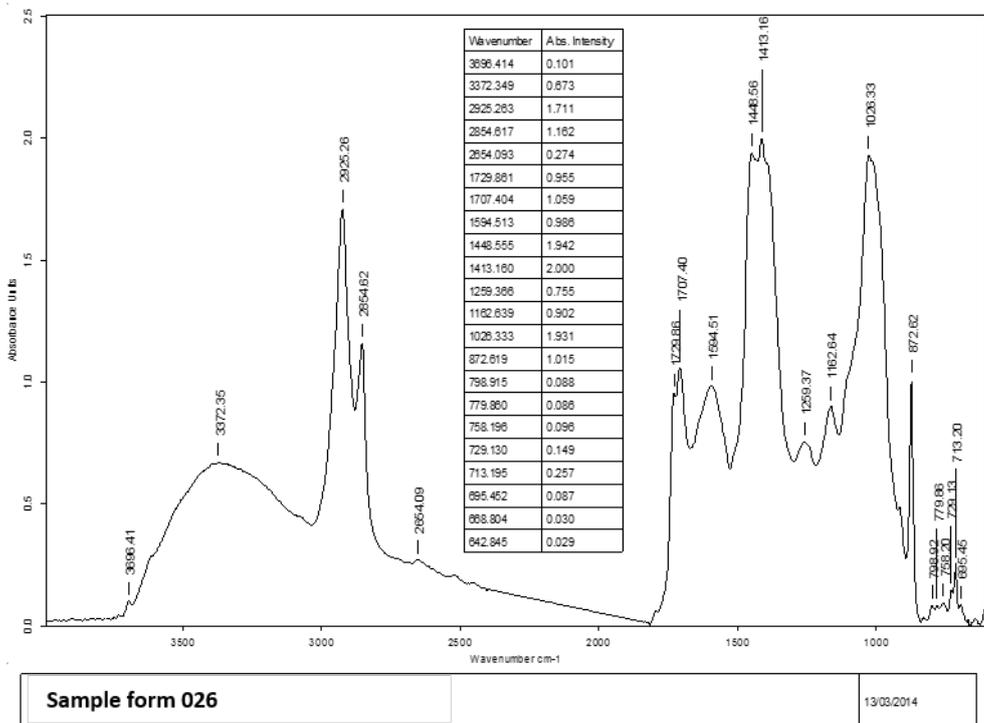


Figura 35: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 026

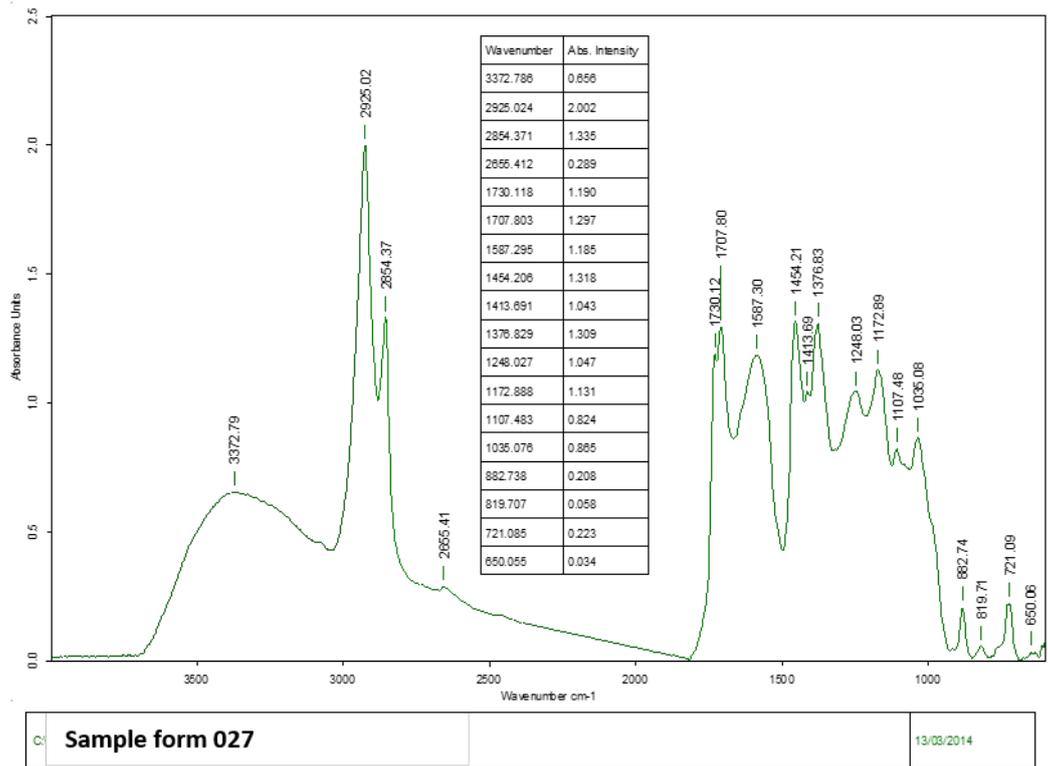


Figura 36: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 027

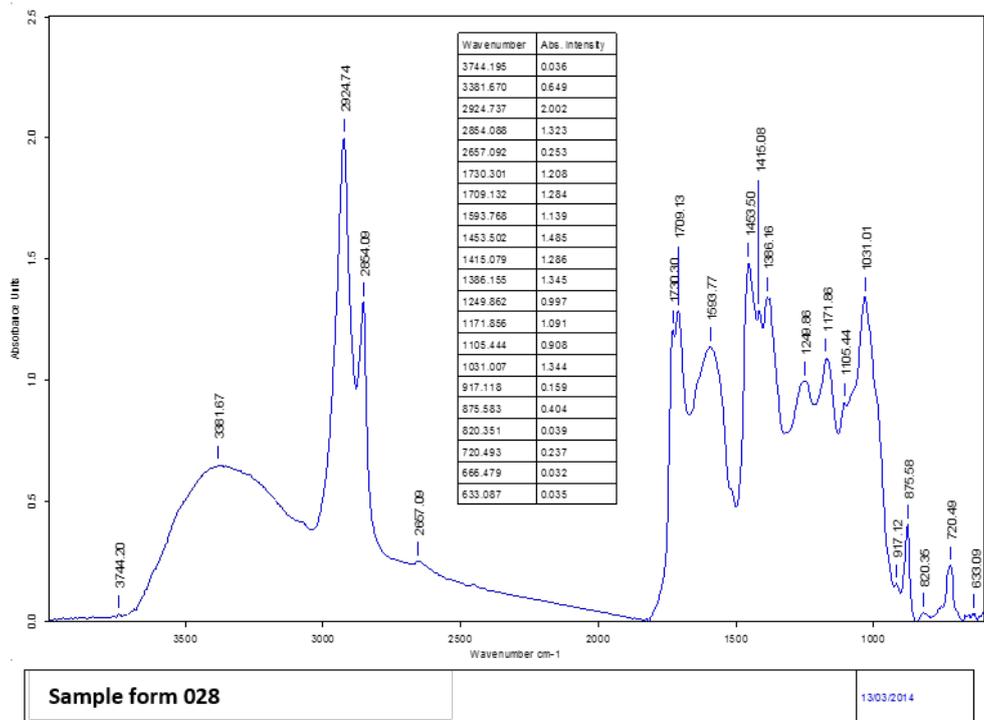


Figura 37: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 028

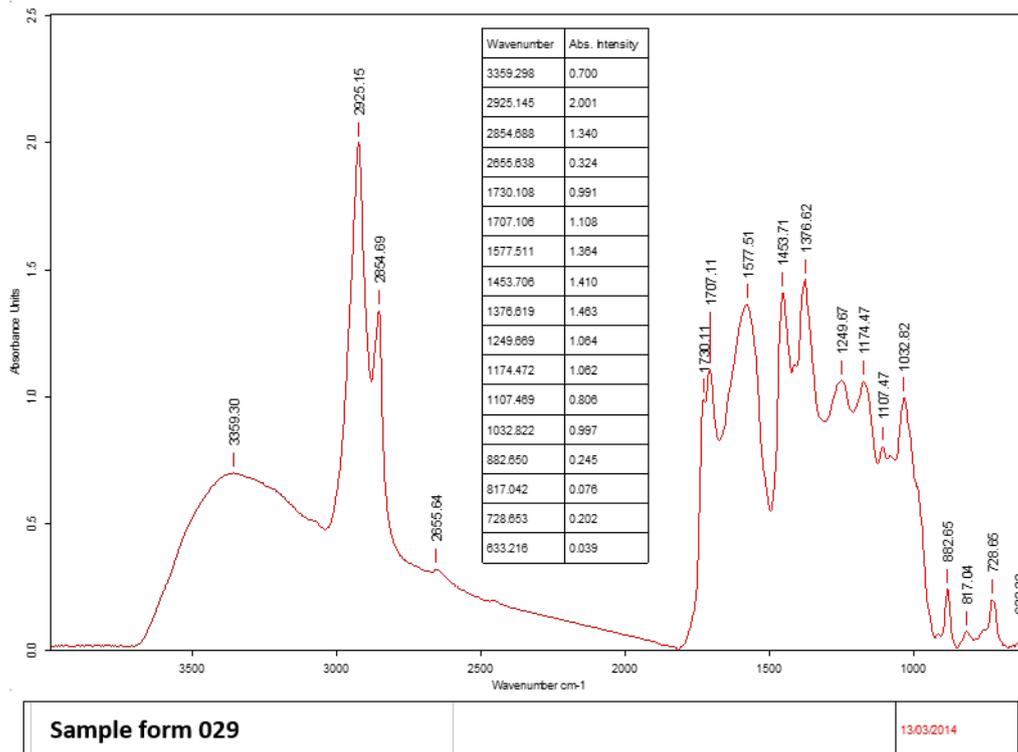


Figura 38: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 029

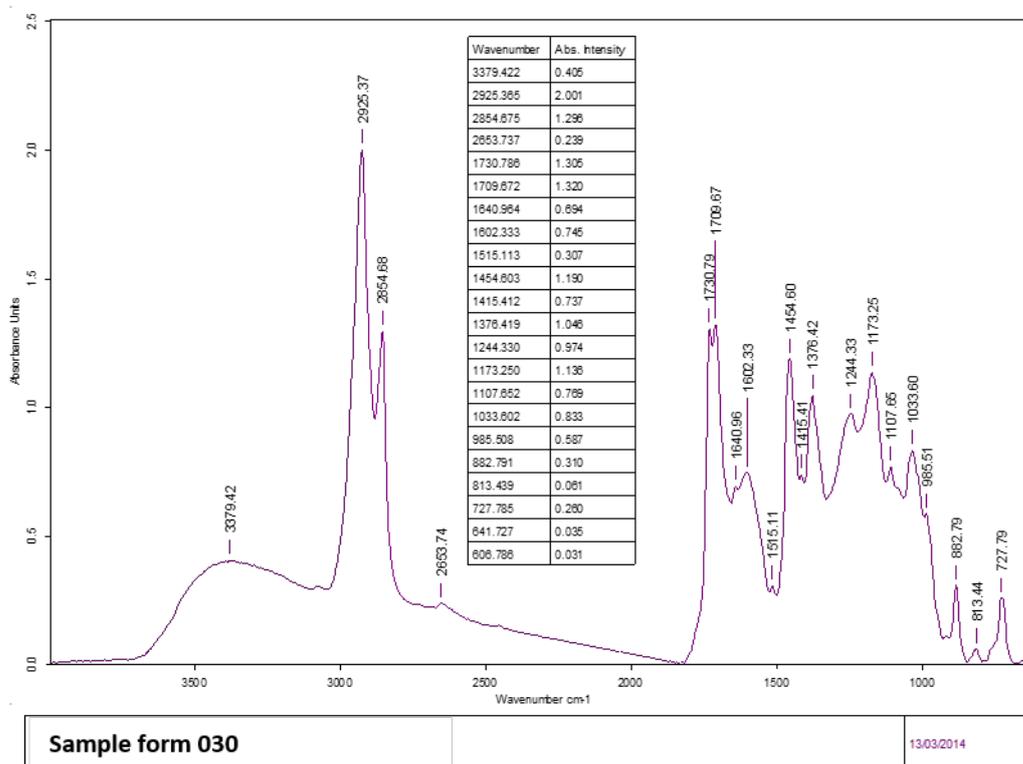


Figura 39: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 030

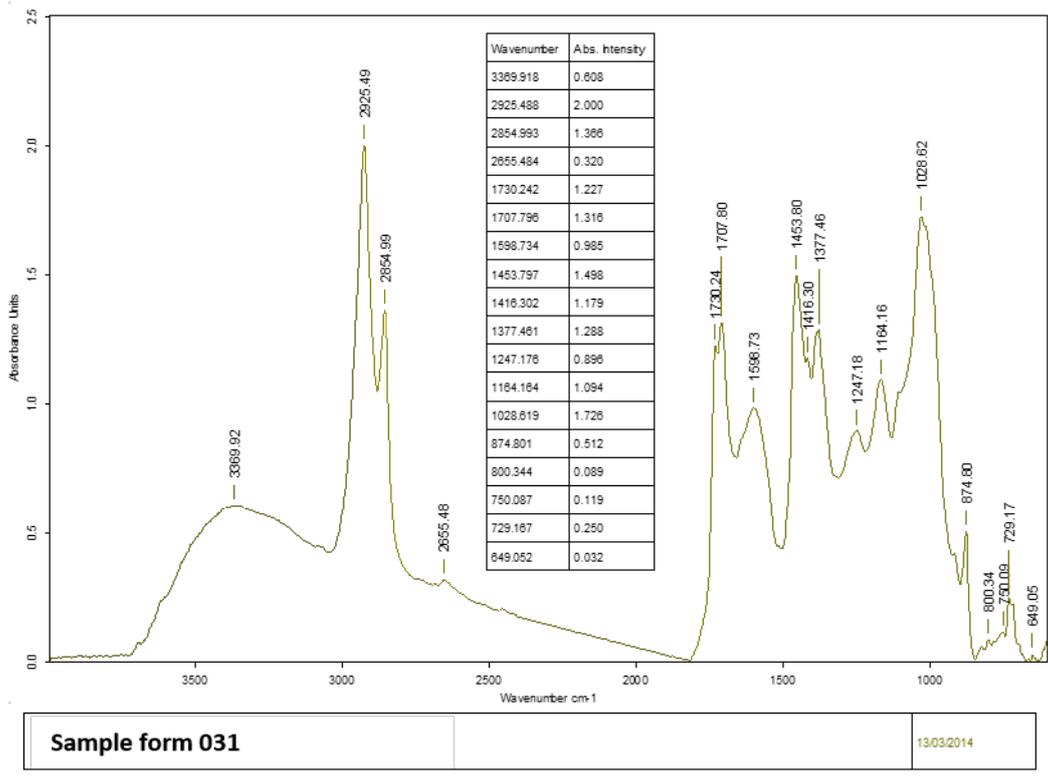


Figura 40: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 031

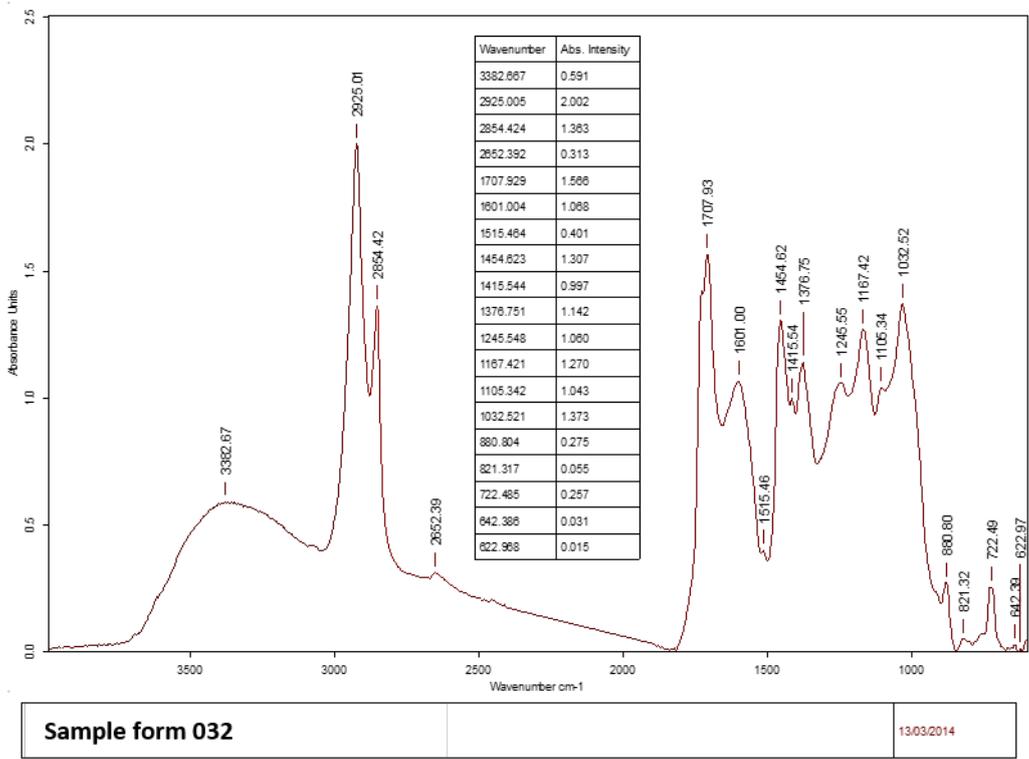


Figura 41: Espectro FTIR-ATR correspondiente a la muestra 032

2.4.3 Análisis de los espectros FTIR-ATR

Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada, FTIR-ATR, se recogen en la Figura 42. Todos los registros contemplan el rango espectral comprendido entre 600 y 4000 cm^{-1} . Se observan dos zonas de interés, independientes entre si, por consiguiente se pueden separar en dos rangos espectrales, perfectamente definidos y comprendidos entre 600 - 1900 cm^{-1} (Figura 43) y 2600 - 3750 cm^{-1} (Figura 44), respectivamente.

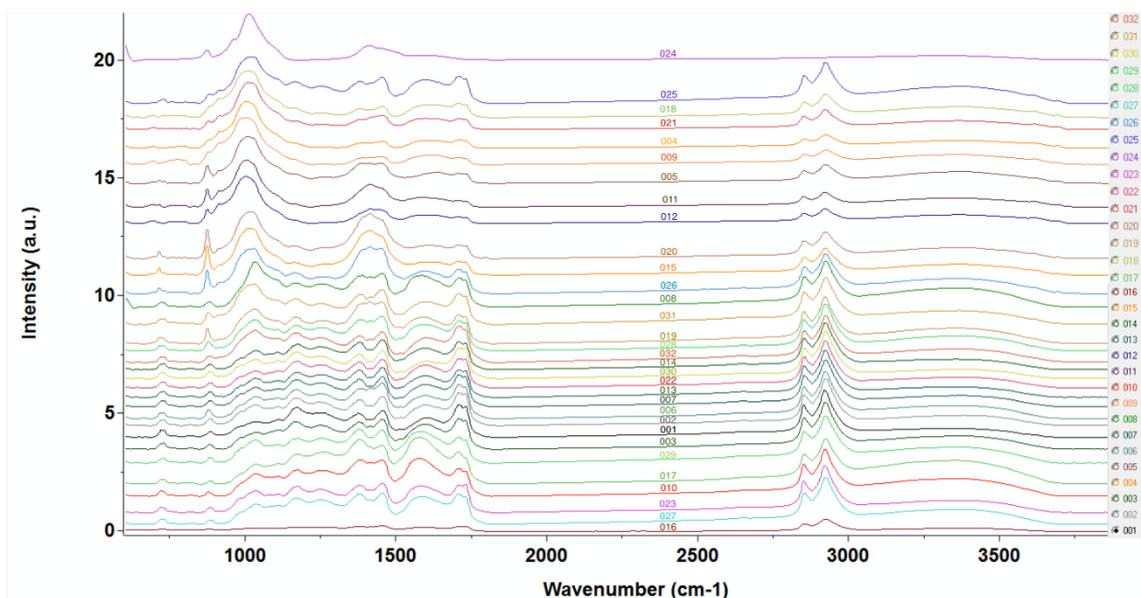


Figura 42. Espectro FTIR-ATR de las 32 muestras analizadas, en el rango espectral comprendido entre 600 y 4000 cm^{-1} .

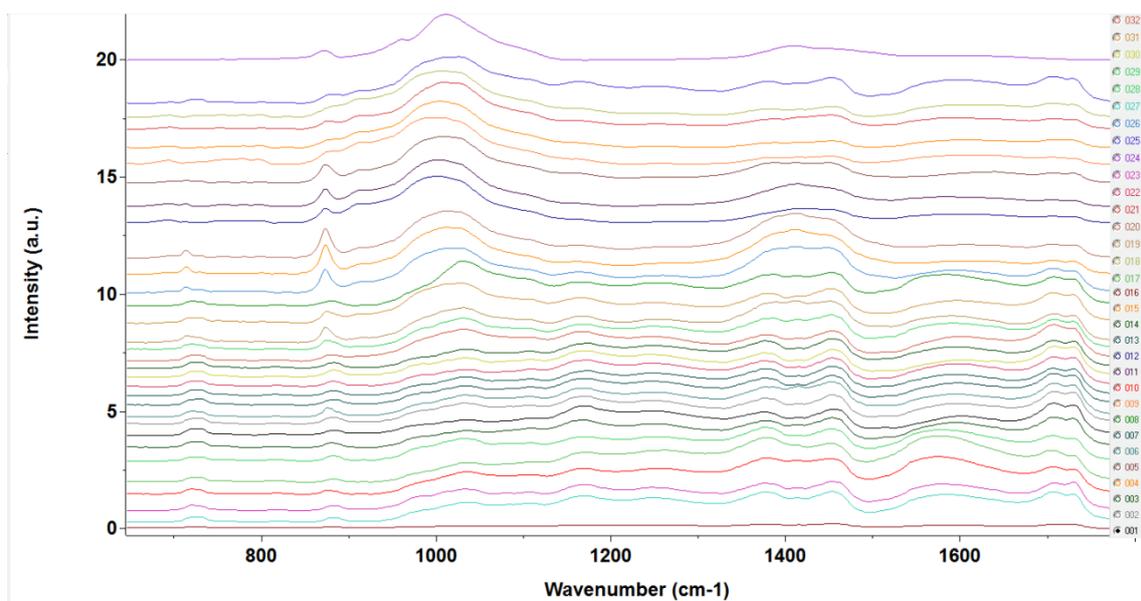


Figura 43. Espectro FTIR-ATR de las 32 muestras analizadas, en el rango espectral de bajas energías, comprendido entre 600 y 1900 cm^{-1} .

Los registros muestran, en gran medida, un sistema de bandas claras y bien definidas, similares en todos los registros FTIR-ATR y con gran similitud con el espectro, de un betún asfáltico procedente de la destilación petrolífera de crudos en una refinería del estado de Wyoming (USA), utilizado como referencia.

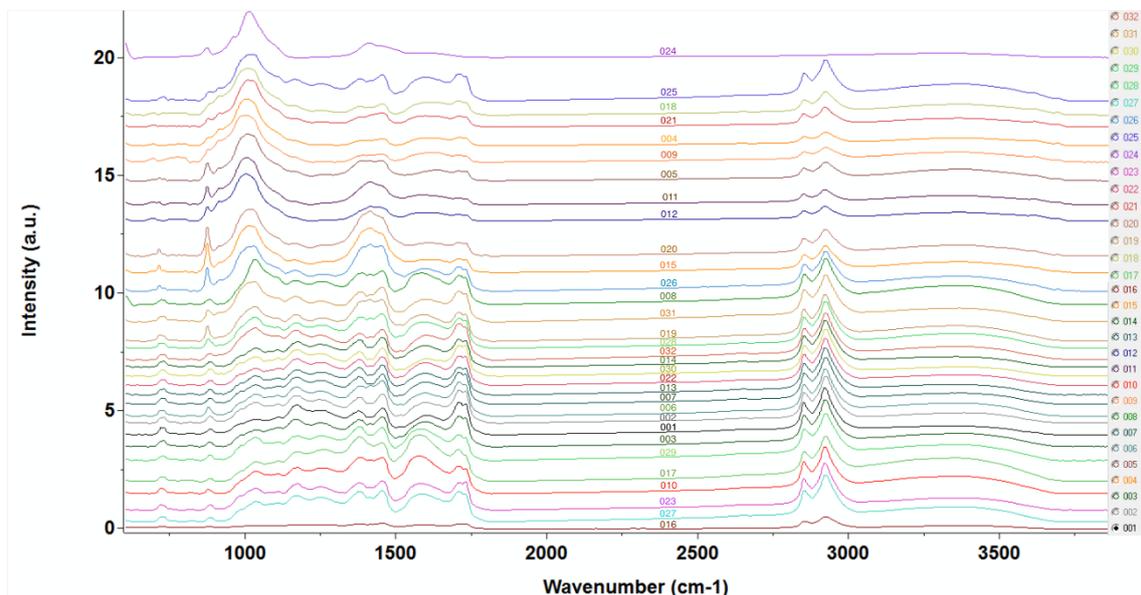


Figura 44. Espectro FTIR-ATR de las 32 muestras analizadas, en el rango espectral de altas energías, comprendido entre 2600 y 3800 cm^{-1} .

En la Figura 45, se recoge este registro espectral FTIR-ATR del betún asfáltico referencia y la atribución de sus bandas a modos fundamentales de vibración se recoge en la Tabla I. La asignación de las bandas de absorción infrarroja a modos fundamentales de vibración de grupos iónicos y moleculares, se ha efectuado con ayuda de trabajos de investigación precedentes (*Lamontagne et al. 2001; Jehlička et al. 2002; Languri 2004; Shao-peng et al. 2009; Orrego-Ruiz et al. 2011 y Tomasini et al. 2012*) referenciados en la bibliografía.

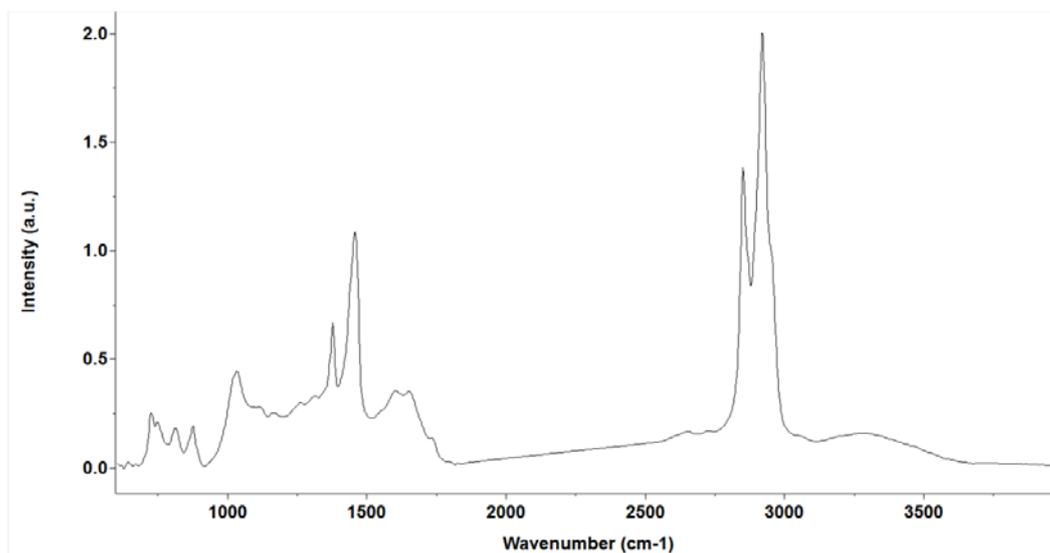


Figura 45. Espectro FTIR-ATR de un betún asfáltico procedente de la destilación de petróleos naturales del estado de Wyoming (USA), utilizado como referencia.

Así pues, encontramos que los espectros vibracionales de las 32 muestras analizadas se corresponden, en primera aproximación, con la estructura dinámica vibracional que presentan los betunes asfálticos naturales. Por consiguiente, se trata de bolas de materia carbonácea de tipo bituminoso.

Tabla I. Números de onda e intensidades relativas FTIR-ATR de un betún asfáltico procedente de la destilación de petróleos naturales del estado de Wyoming (USA), y atribución de bandas a modos fundamentales de vibración de grupos iónicos y moleculares.

$\omega[=]\text{cm}^{-1}$	$\square\square\square\square[=]\text{cm}^{-1}$	Atribución
640	1	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos no sustituidos
722	12	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos mono sustituidos
745	10	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos orto sustituidos
810	9	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos meta y para sustituidos
874	9	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos tetra sustituidos
1032	22	$\nu(\text{S=O})$ en sulfóxidos
1163	12	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O}), \delta(\text{OCH}_2)$
1376	33	$\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$ en CH_3, CH_2 de cadenas alifáticas
1456	54	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$ en CH_3, CH_2 de cadenas alifáticas
1602	17	$\nu(\text{C=C})$ en aromáticos
1652	17	$\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$ en dicetonas enolizadas
2852	69	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ en CH_3, CH_2 de cadenas alifáticas
2921	100	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ en CH_3, CH_2 de cadenas alifáticas
3276	8	$\nu(\text{O-H})$

Las posiciones energéticas de las bandas espectrales, su relación de intensidades relativas y su atribución completa a modos fundamentales de vibración en grupos funcionales, iónicos y moleculares, se recogen en las Tablas II.

Tablas II : Posiciones energéticas de las bandas espectrales, su relación de intensidades relativas y su atribución completa

M015		M026		USA (ref)		Atribuciones
w/cm ⁻¹	I/I ₀	w/cm ⁻¹	I/I ₀	w/cm ⁻¹	I/I ₀	
		643	1	640	1	δ(C-H) en aromáticos no sustituidos
		669	2			
		695	4			
713	16	713	13			
		729	7	722	12	δ(C-H) en aromáticos monosustituidos
757	3	758	5	745	10	δ(C-H) en aromáticos ortosustituidos
		780	4			
800	3	799	4			
				810	9	δ(C-H) en aromáticos meta y parasustituidos
873	63	873	51	874	9	δ(C-H) en aromáticos tetrasustituidos
1012	100					v(S=O) en sulfóxidos
		1026	97	1032	22	v(S=O) en sulfóxidos
						v _s (C-O), δ(OCH)
1161	28	1163	45	1163	12	v _{as} (C-O), δ(OCH ₂)
		1259	38			δ(CH ₂)
				1376	33	δ _s (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1412	96	1413	100			
		1449	97	1456	54	δ _{as} (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
		1594	49	1602	17	v(C=C) en aromáticos
1615	29					
				1652	17	v _s (C=O) en diacetonas enolizadas
1707	30	1707	53			v _s (C=O) en grupos carboxílicos
1731	28	1729	48			v _{as} (C=O) en grupos carboxílicos, v(C=O)esteres
1797	3					
		2654	14			
2853	38	2855	58	2852	69	v _s (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
2924	57	2925	86	2921	100	v _{as} (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
3369	24	3372	34	3276	8	v(O-H)
		3396	5			v(O-H)
3696	4					

Figura 46 : Atribuciones correspondientes a las muestras 015 y 026.

M008		M031		USA (ref)		Atribuciones
w/cm ⁻¹	I/I ₀	w/cm ⁻¹	I/I ₀	w/cm ⁻¹	I/I ₀	
659	3	649	2	640	1	δ(C-H) en aromáticos no sustituidos
721	13	729	13	722	12	δ(C-H) en aromáticos monosustituidos
		750	6	745	10	δ(C-H) en aromáticos ortosustituidos
816	4	800	4	810	9	δ(C-H) en aromáticos meta y parasustituidos
881	13	874	26	874	9	δ(C-H) en aromáticos tetrasustituidos
1032	99	1029	86	1032	22	v(S=O) en sulfóxidos
						v _s (C-O), δ(OCH)
1163	54	1164	55	1163	12	v _{as} (C-O), δ(OCH ₂)
1254	52	1247	45			δ(CH ₂)
1387	70	1377	64	1376	33	δ _s (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1415	67	1416	59			
1454	74	1453	75	1456	54	δ _{as} (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1587	70	1599	49	1602	17	v(C=C) en aromáticos
				1652	17	v _s (C=O) en diacetonas enolizadas
1709	64	1708	66			v _s (C=O) en grupos carboxílicos
1730	60	1730	61			v _{as} (C=O) en grupos carboxílicos, v(C=O)esteres
2656	16	2655	16			
2855	67	2855	68	2852	69	v _s (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
2926	100	2925	100	2921	100	v _{as} (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
3372	43	3370	30	3276	8	v(O-H)

Figura 47 : Atribuciones correspondientes a las muestras 008 y 031.

M011		M012		M005		USA (ref)		Atribuciones
w/cm ⁻¹	I/I ₀							
						640	1	δ(C-H) en aromáticos no sustituidos
694	6	693	6	697	4			
712	6	712	3	713	7			
				729	5	722	12	δ(C-H) en aromáticos monosustituidos
754	4	753	5	754	2	745	10	δ(C-H) en aromáticos ortosustituidos
778	4	779	5					
798	4	798	5	800	3			
						810	9	δ(C-H) en aromáticos meta y parasustituidos
829	1	830	1	831	1			
873	38	873	30	873	34	874	9	δ(C-H) en aromáticos tetrasustituidos
		914	42					
1004	100	1002	100	1008	100			v(S=O) en sulfóxidos
						1032	22	v(S=O) en sulfóxidos
				1265	14			δ(CH ₂)
				1388	44	1376	33	δ _s (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1414	48	1416	31	1413	43			
				1449	43	1456	54	δ _{as} (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1581	21	1595	19			1602	17	v(C=C) en aromáticos
				1641	24	1652	17	v _s (C=O) en diacetonas enolizadas
1706	14	1706	14	1708	22			v _s (C=O) en grupos carboxílicos
								v _{as} (C=O) en grupos carboxílicos, v(C=O)esteres
				1731	21			
				2655	7			
2853	22	2853	22	2854	27	2852	69	v _s (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
2923	32	2923	32	2925	40	2921	100	v _{as} (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
3359	20	3367	29	3379	26	3276	8	v(O-H)
3619	12	3619	13					
3696	6	3696	6	3696	6			v(O-H)

Figura 48: Atribuciones correspondientes a las muestras 011, 012 y 005.

M024		USA (ref)		Atribuciones
w/cm ⁻¹	I/I ₀	w/cm ⁻¹	I/I ₀	
		640	1	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos no sustituidos
		722	12	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos monosustituidos
		745	10	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos ortosustituidos
		810	9	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos meta y parasustituidos
871	28	874	9	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos tetrasustituidos
961	47			$\nu(\text{S=O})$ en sulfóxidos
1011	100			$\nu(\text{S=O})$ en sulfóxidos
		1032	22	$\nu(\text{S=O})$ en sulfóxidos
				$\nu_s(\text{C-O}), \delta(\text{OCH})$
		1163	12	$\nu_{as}(\text{C-O}), \delta(\text{OCH}_2)$
				$\delta(\text{CH}_2)$
		1376	33	$\delta_s(\text{C-H})$ en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1411	34			
		1456	54	$\delta_{as}(\text{C-H})$ en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
		1602	17	$\nu(\text{C=C})$ en aromáticos
		1652	17	$\nu_s(\text{C=O})$ en diacetonas enolizadas
				$\nu_s(\text{C=O})$ en grupos carboxílicos
				$\nu_{as}(\text{C=O})$ en grupos carboxílicos, $\nu(\text{C=O})$ esteres
		2852	69	$\nu_s(\text{C-H})$ en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
		2921	100	$\nu_{as}(\text{C-H})$ en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
3344	12	3276	8	$\nu(\text{O-H})$

Figura 49: Atribución correspondientes a la muestra 024.

M025		USA (ref)		Atribuciones
w/cm ⁻¹	I/I ₀	w/cm ⁻¹	I/I ₀	
607	7			
633	37			
		640	1	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos no sustituidos
696	88			
729	59	722	12	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos monosustituidos
753	13	745	10	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos ortosustituidos
800	53			
		810	9	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos meta y parasustituidos
823	58			
883	51	874	9	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos tetrasustituidos
1026	100	1032	22	$\nu(\text{S=O})$ en sulfóxidos
				$\nu_s(\text{C-O}), \delta(\text{OCH})$
1163	47	1163	12	$\nu_{as}(\text{C-O}), \delta(\text{OCH}_2)$
1251	37			$\delta(\text{CH}_2)$
1377	48	1376	33	$\delta_s(\text{C-H})$ en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1416	44			
1454	56	1456	54	$\delta_{as}(\text{C-H})$ en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1598	51	1602	17	$\nu(\text{C=C})$ en aromáticos
		1652	17	$\nu_s(\text{C=O})$ en diacetonas enolizadas
1708	58			$\nu_s(\text{C=O})$ en grupos carboxílicos
1730	53			$\nu_{as}(\text{C=O})$ en grupos carboxílicos, $\nu(\text{C=O})$ esterres
2654	13	2852	69	$\nu_s(\text{C-H})$ en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
2854	59	2921	100	$\nu_{as}(\text{C-H})$ en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
2925	88			
3378	37	3276	8	$\nu(\text{O-H})$
3695	7			$\nu(\text{O-H})$

Figura 50: Atribución correspondientes a la muestra 025.

M004		M009		M018		M021		USA (ref)		Atribuciones
w/cm ⁻¹	I/I ₀									
646	1	644	2	646	1			640	1	δ(C-H) en aromáticos no sustituidos
695	4	693	9	694	5	695	4			
				729	5	729	2	722	12	δ(C-H) en aromáticos monosustituidos
				754	6	753	3	745	10	δ(C-H) en aromáticos ortosustituidos
769	5	778	12	778	6					
799	5	796	10	798	6	799	3			
								810	9	δ(C-H) en aromáticos meta y parasustituidos
830	2	831	1			829	2			
						875	18	874	9	δ(C-H) en aromáticos tetrasustituidos
				929	2	915	29			
1005	100	1003	100	1007	100	1009	100			v(S=O) en sulfóxidos
								1032	22	v(S=O) en sulfóxidos
								1163	12	v _{as} (C-O), δ(OCH ₂)
1260	4	1257	2	1245	10	1247	11			δ(CH ₂)
1389	12	1388	15	1378	19	1388	22	1376	33	δ _s (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1454	15	1453	18	1454	24	1453	31	1456	54	δ _{as} (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1600	17	1623	21	1603	28	1596	24	1602	17	v(C=C) en aromáticos
								1652	17	v _s (C=O) en diacetonas enolizadas
1710	18	1706	16	1707	31	1708	23			v _s (C=O) en grupos carboxílicos
										v _{as} (C=O) en grupos carboxílicos, v(C=O)esteres
2855	20	2855	22	2855	33	2853	28	2852	69	v _s (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
2926	29	2926	32	2925	50	2923	22	2921	100	v _{as} (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
3377	17	3352	22	3370	24	3375	19	3276	8	v(O-H)
3619	12	3619	13	3618	14	3620	12			
3696	6	3695	6	3696	6	3696	7			v(O-H)

Figura 51: Atribuciones correspondientes a las muestras 004, 009, 018 y 021.

M014		M019		M028		M032		USA (ref)		Atribuciones
w/cm ⁻¹	I/I ₀									
609	4	608	3			623	1			
630	1	634	1	633	2					
646	1					642	2	640	1	δ(C-H) en aromáticos no sustituidos
				666	2					
714	13	715	14	720	12	722	13	722	12	δ(C-H) en aromáticos monosustituidos
838	10			820	2	821	3	810	9	δ(C-H) en aromáticos meta y parasustituidos
838	10							745	10	δ(C-H) en aromáticos ortosustituidos
874	31	873	33	876	20	881	14			δ(C-H) en aromáticos tetrasustituidos
917	2			917	8					
										v(S=O) en sulfóxidos
1030	63	1031	75	1031	67	1033	69	1032	22	v(S=O) en sulfóxidos
1008	47			1105	45	1105	52			v _s (C-O), δ(OCH)
1172	57	1169	57	1172	55	1167	64	1163	12	v _{as} (C-O), δ(OCH ₂)
1279	65	1255	50	1250	50	1246	53			δ(CH ₂)
1387	91	1389	87	1386	67	1377	57	1376	33	δ _s (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1415	92	1413	89	1415	64	1416	50			
1450	95	1451	89	1453	74	1455	65	1456	54	δ _{as} (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
						1516	20			
1576	64	1591	57	1594	57	1601	53	1602	17	v(C=C) en aromáticos
1642	56							1652	17	v _s (C=O) en diacetonas enolizadas
1710	62	1709	62	1709	64	1708	78			v _s (C=O) en grupos carboxílicos
1730	62	1731	58	1730	60					v _{as} (C=O) en grupos carboxílicos, v(C=O)esteres
2656	15	2657	14	2657	13	2652	16			
2854	67	2853	69	2855	66	2854	68	2852	69	v _s (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
2924	100	2923	100	2924	100	3925	100	2921	100	v _{as} (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
3364	32	3351	34	3382	32	3383	30	3276	8	v(O-H)
				3744	2					

Figura 52: Atribuciones correspondientes a las muestras 014, 019, 028 y 032.

M001		M003		M002		M007		M013		M016		M022		M030		M006		USA (ref)		Atribuciones
w/cm ⁻¹	l/l ₀																			
607	2									609	3	610	2	607	2					
						628	1													
649	2	640	2	646	2	647	1	634	1	640	2	641	2	642	2			640	1	δ(C-H) en aromáticos no sustituidos
668	2					668	1									668	2			
720	15	728	13	729	13	730	14	729	13	729	12	729	13	728	13	721	13	722	12	δ(C-H) en aromáticos monosustituidos
																		745	10	δ(C-H) en aromáticos ortosustituidos
816	5	818	3	816	2	817	3	817	4	816	3	817	3	813	3	816	2	810	9	δ(C-H) en aromáticos meta y parasustituidos
882	12	880	10	892	15	883	13	882	12	877	14	883	12	883	16	876	19	874	9	δ(C-H) en aromáticos tetrasustituidos
														986	29					v(S=O) en sulfóxidos
1034	34	1035	36	1034	45	1034	42	1033	41	1034	39	1033	37	1034	42	1034	47	1032	22	v(S=O) en sulfóxidos
1109	38	1108	42	1108	41	1108	40	1007	37	1108	38	1109	38	1108	38	1107	44			v _s (C-O), δ(OCH)
1171	64	1170	58	1172	59	1173	58	1174	54	1173	56	1173	57	1173	57	1172	62	1163	12	v _{as} (C-O), δ(OCH ₂)
1243	53	1246	51	1243	50	1245	52	1245	49	1246	5	1244	50	1244	49	1246	54			δ(CH ₂)
1375	51	1373	58	1373	55	1376	59	1377	58	1377	62	1376	56	1376	52	1386	65	1376	33	δ _s (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1415	39	1415	49	1415	43	1415	44	1415	43	1416	53	1415	42	1415	37	1415	66			
1455	57	1454	63	1455	62	1454	64	1455	64	1454	71	1455	61	1455	60	1454	75	1456	54	δ _{as} (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1515	18			1515	17									1515	15	1514	25			
1601	42	1596	54	1598	44	1599	48	1598	46	1596	48	1598	49	1602	37	1597	50	1602	17	v(C=C) en aromáticos
														1641	35			1652	17	v _s (C=O) en diacetonas enolizadas
1709	70	1709	65	1709	70	1708	68	1708	59	1709	60	1709	64	1709	66	1709	72			v _s (C=O) en grupos carboxílicos
1731	66	1730	62	1731	68	1730	65	1731	57	1731	60	1731	62	1730	65	1730	68			v _{as} (C=O) en grupos carboxílicos, v(C=O)esteres
						2658	13	2655	13	2656	13	2655	13	2654	12					
2853	69	2854	67	2855	65	2855	66	2854	67	2855	66	2854	66	2855	65	2854	68	2852	69	v _s (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
	10		10		10		10		10		10		10		10		10		10	
2922	0	2924	0	2925	0	2926	0	2924	0	2925	0	2924	0	2925	0	2924	0	2921	0	v _{as} (C-H) en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
3360	19	3366	29	3385	23	3366	25	3363	23	3356	24	3376	24	3379	20	3361	28	3276	8	v(O-H)
						3726	1													v(O-H)

Figura 53: Atribuciones correspondientes a las muestras 001, 003, 002 y 007, 013, 016, 022, 030, 006.

M010		M029		M017		M020		M023		M027		USA (ref)		Atribuciones
w/cm ⁻¹	I/I ₀													
						615	1							$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos no sustituidos
652	1	633	2	642	3	638	2	641	1	650	2	640	1	
720	11	729	10	728	11	729	12	720	12	721	11	722	12	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos monosustituidos
												745	10	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos ortosustituidos
816	3	817	38	814	4	815	3	817	2	820	3	810	9	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos meta y parasustituidos
876	9	883	12	882	7	882	11	883	11	883	10	874	9	$\delta(\text{C-H})$ en aromáticos tetrasustituidos
								916	4					
1035	48	1032	50	1035	43	1034	37	1034	46	1035	43	1032	22	$\nu(\text{S=O})$ en sulfóxidos
1108	42	1107	40	1109	45	1109	38	1107	40	1107	41			$\nu_s(\text{C-O}), \delta(\text{OCH})$
1172	56	1174	53	1174	65	1173	59	1173	56	1173	57	1163	12	$\nu_{as}(\text{C-O}), \delta(\text{OCH}_2)$
1259	55	1250	53	1263	69	1250	55	1247	50	1248	52			$\delta(\text{CH}_2)$
1373	77	1377	73	1377	96	1376	69	1376	59	1376	65	1376	33	$\delta_s(\text{C-H})$ en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1414	73					1414	54	1414	49	1414	52			
1454	77	1454	71	1458	84	1454	69	1455	62	1454	66	1456	54	$\delta_{as}(\text{C-H})$ en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
1576	82	1578	68	1578	100	1590	64	1580	57	1587	59			
												1602	17	$\nu(\text{C=C})$ en aromáticos
								1710	59	1708	65	1652	17	$\nu_s(\text{C=O})$ en diacetonas enolizadas
1708	59	1707	55	1706	69	1708	65	1710	59	1730	60			$\nu_s(\text{C=O})$ en grupos carboxílicos
1730	53	1730	50			1730	62	1731	60					$\nu_{as}(\text{C=O})$ en grupos carboxílicos, $\nu(\text{C=O})$ esteres
		2656	16			2651	16			2655	14			
2853	68	2855	67	2854	65	2854	68	2853	67	2854	67	2852	69	$\nu_s(\text{C-H})$ en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
2923	100	2925	100	2925	97	2925	100	2926	100	2925	100	2921	100	$\nu_{as}(\text{C-H})$ en CH ₃ , CH ₂ de cadenas alifáticas
3374	38	3359	35	3348	52	3349	31	3369	27	3373	33	3276	8	$\nu(\text{O-H})$
				3802	3									

Figura 54: Atribuciones correspondientes a las muestras 010, 029, 017 y 020, 023, 027.

El análisis y estudio pormenorizado de los espectros FTIR-ATR de cada una de las muestras, permite agrupar estos materiales, según la similitud y afinidad de sus bandas características. En primer término y de modo muy general podemos considerar la existencia de dos grandes grupos bien diferenciados.

Un primer grupo de espectros (I), correspondientes a las muestras 004, 005, 008, 009, 011, 012, 015, 018, 021, 024, 026 y 031, se recogen en las Figuras 55-60. Se caracterizan por la presencia de una banda ancha y de gran intensidad, centrada en torno a 1008 cm^{-1} , atribuible a la tensión simétrica $\nu_{(S=O)}$, de grupos sulfóxidos.

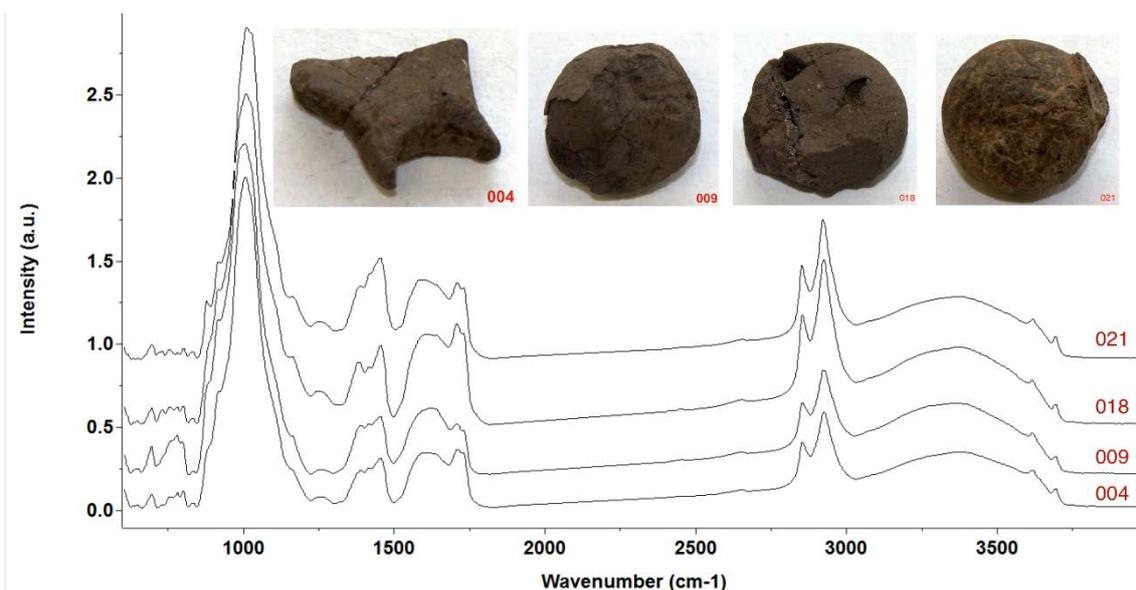


Figura 55. Espectro FTIR-ATR de las muestras bituminosas 004, 009, 018 y 021.

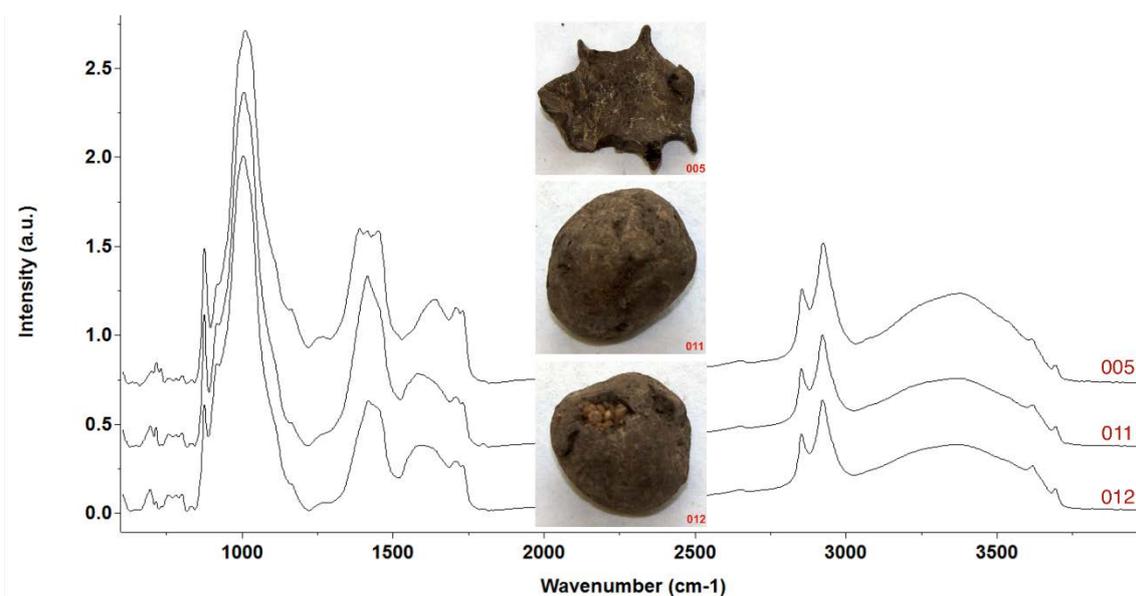


Figura 56. Espectro FTIR-ATR de las muestras bituminosas 005, 011 y 012.

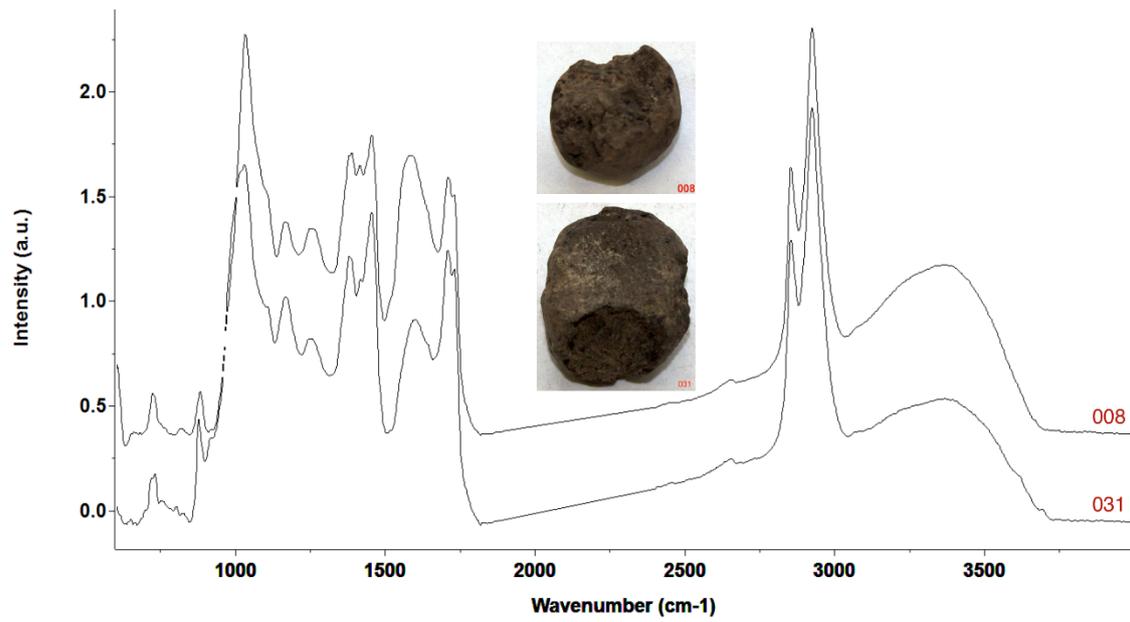


Figura 57. Espectro FTIR-ATR de las muestras bituminosas 008 y 031.

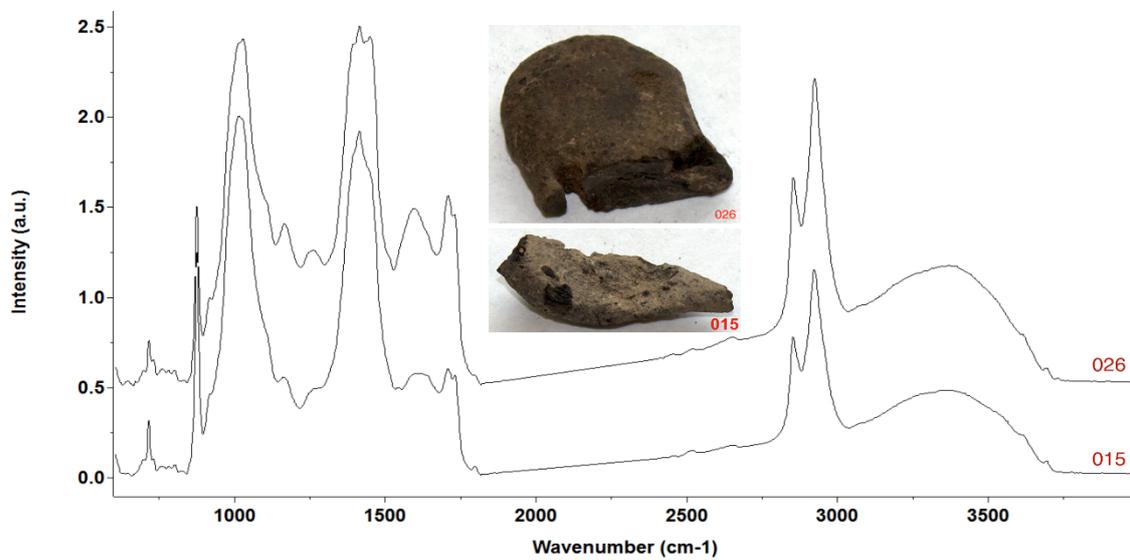


Figura 58. Espectro FTIR-ATR de las muestras bituminosas 015 y 026.

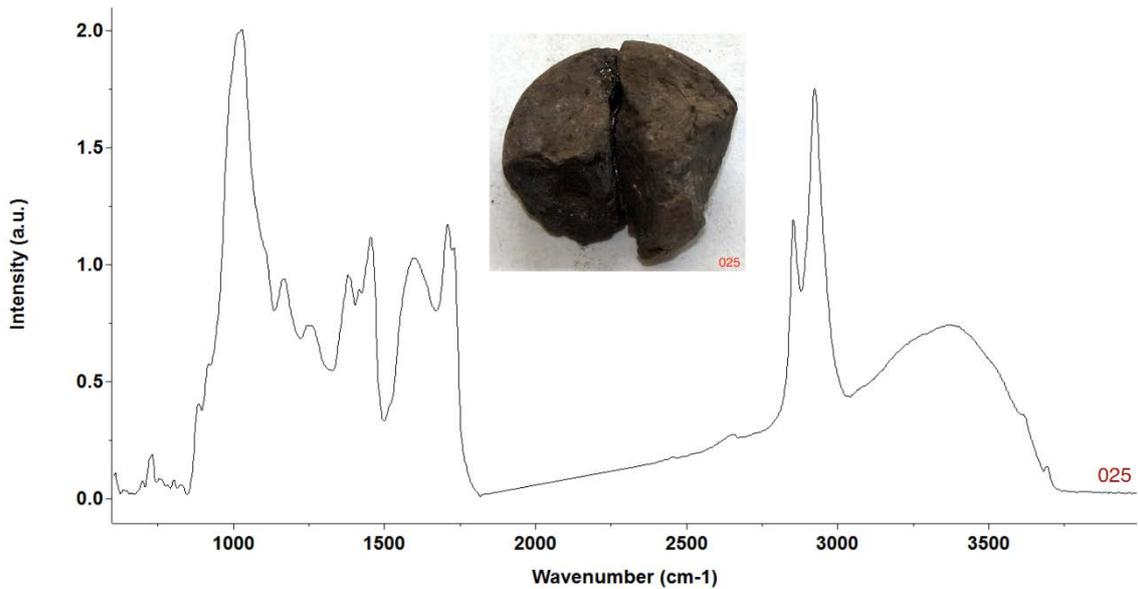


Figura 59. Espectro FTIR-ATR de la muestra bituminosa 025.

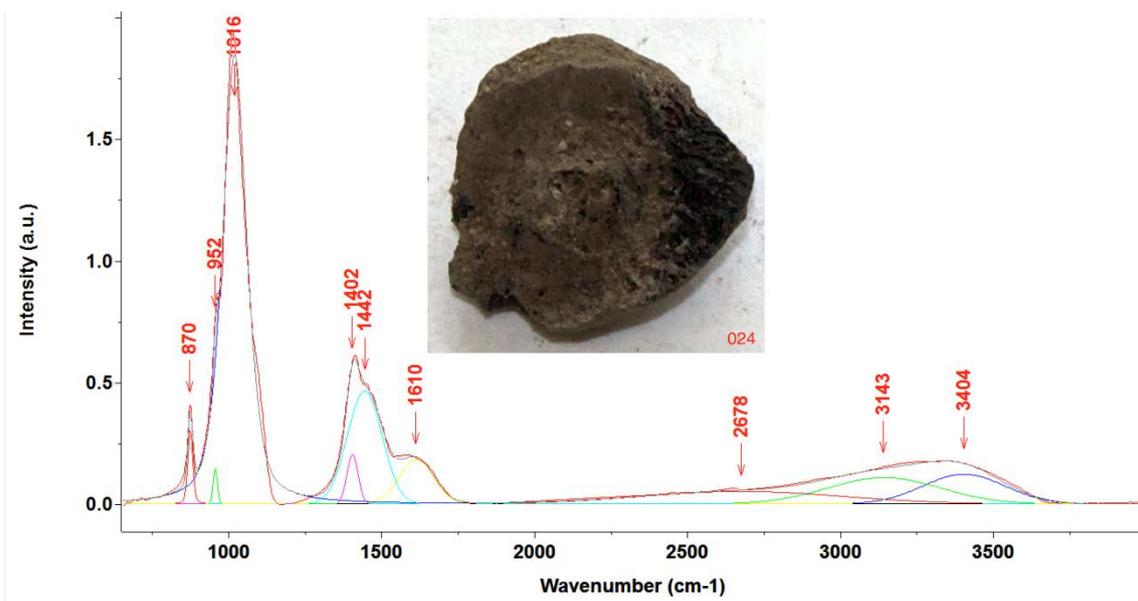


Figura 60. Espectro FTIR-ATR total y descomposición en bandas componentes de la muestra bituminosa 024.

Otro de los aspectos que caracteriza este primer grupo de espectros, es la presencia de dos bandas bien definidas y de pequeña intensidad, situadas en torno a 3620 cm^{-1} y 3696 cm^{-1} , que indican la presencia de grupos hidroxilos libres (OH), -no enlazados por puentes de hidrogeno-, en las muestras. En las Figuras 61-66, se recogen los espectros característicos de estos materiales en el rango espectral $2600 - 3800\text{ cm}^{-1}$. En los registros FTIR-ATR correspondientes a las muestras 008 y 031 (Figura 63), estas dos bandas $\nu(\text{O-H})$, están menos definidas que en el resto de la muestras, no apareciendo estos dos modos vibracionales en el registro de la muestra 024 observable en la Figura 10.

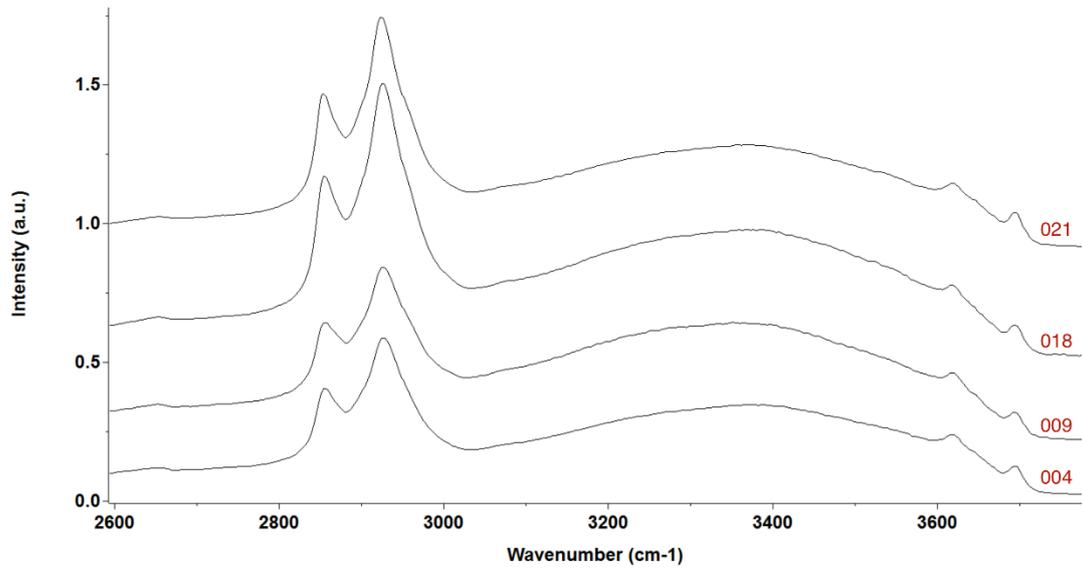


Figura 61. Espectro FTIR-ATR de las muestras bituminosas 004, 009, 018 y 021, en el rango espectral de altas energías.

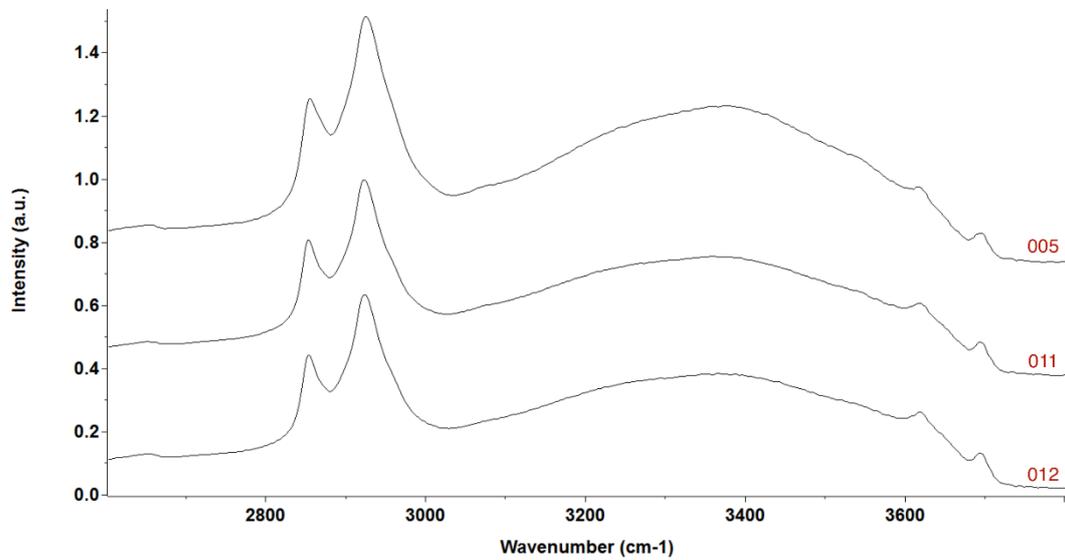


Figura 62. Espectro FTIR-ATR de las muestras bituminosas 005, 011 y 012, en el rango espectral de altas energías.

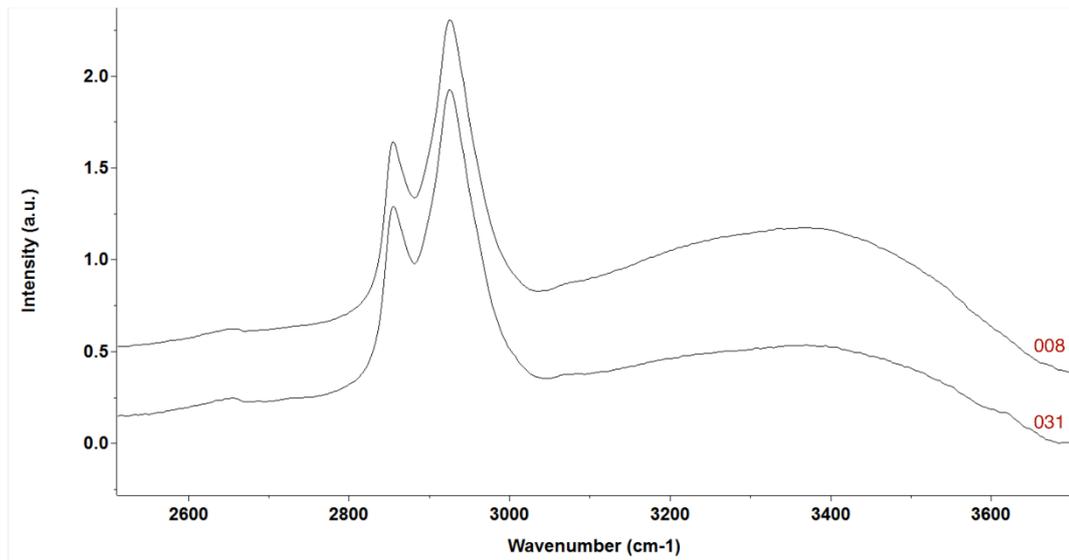


Figura 63. Espectro FTIR-ATR de las muestras bituminosas 008 y 031, en el rango espectral de altas energías.

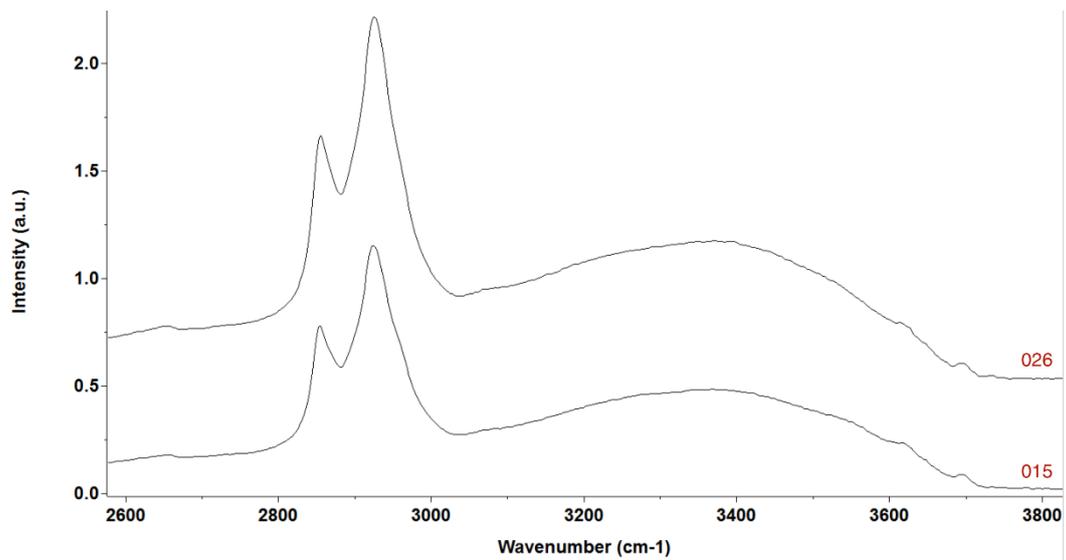


Figura 64. Espectro FTIR-ATR de las muestras bituminosas 015 y 026, en el rango espectral de altas energías.

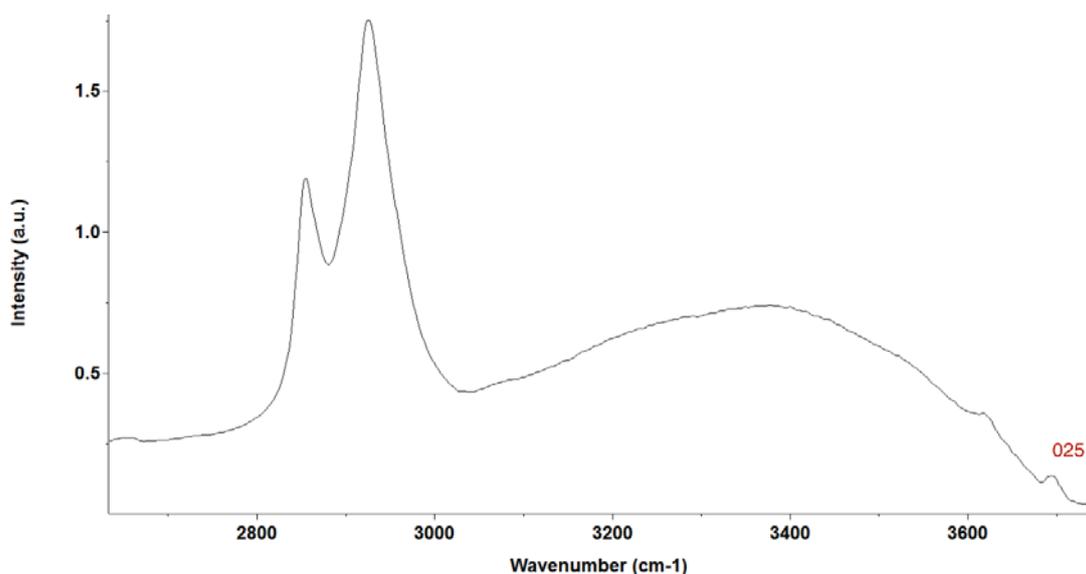


Figura 65. Espectro FTIR-ATR de la muestra bituminosa 025, en el rango espectral de altas energías.

Un análisis más pormenorizado de este primer grupo de muestras carbonaceas, permite separar en dos subgrupos el total de sus muestras. Así, es patente la presencia de un pico de absorción agudo, bien definido y resuelto, con intensidad variable, situado en torno a $870 - 880 \text{ cm}^{-1}$ en los registros de las muestras 005, 011 y 012 (Figura 66), 015 y 026 (Figura 67), 008 y 031 (Figura 68) y 024 (Figura 60), atribuible a la deformación simétrica $\delta(\text{C-H})$, en compuestos aromáticos tetra sustituidos. Esta banda característica está ausente o enmascarada por la banda intensa de tensión en grupos sulfónicos, en las muestras 004, 009, 018 y 025, como se manifiesta en las Figuras 19 y 20, respectivamente. Esta banda apunta ligeramente como un hombro en la muestra 021 (ver Figura 69). Esto puede ser indicativo de, al menos, dos yacimientos o áreas fuentes bien diferenciadas en la procedencia de estos betunes asfálticos naturales.

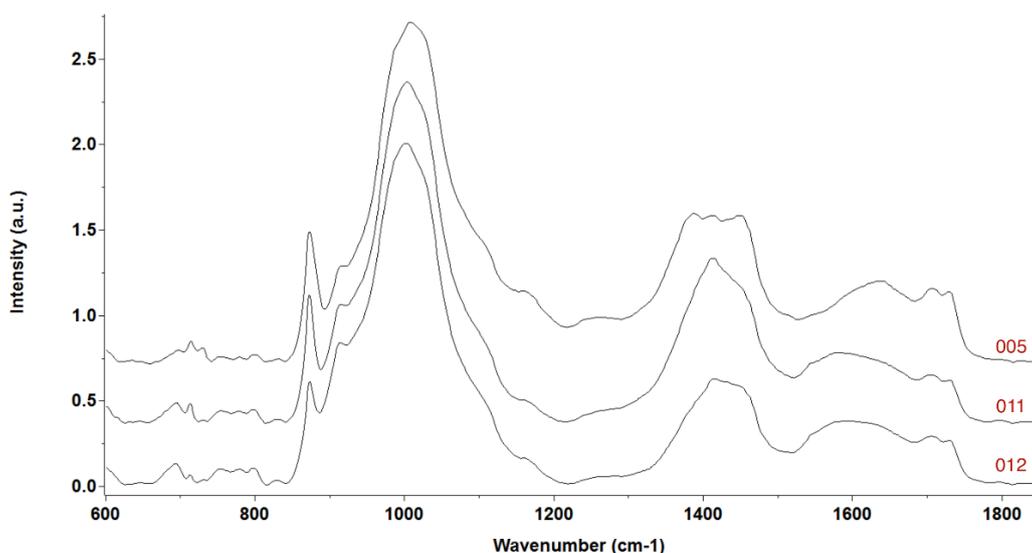


Figura 66. Espectro FTIR-ATR de las muestras bituminosas 005, 011 y 012 en el rango espectral de bajas energías.

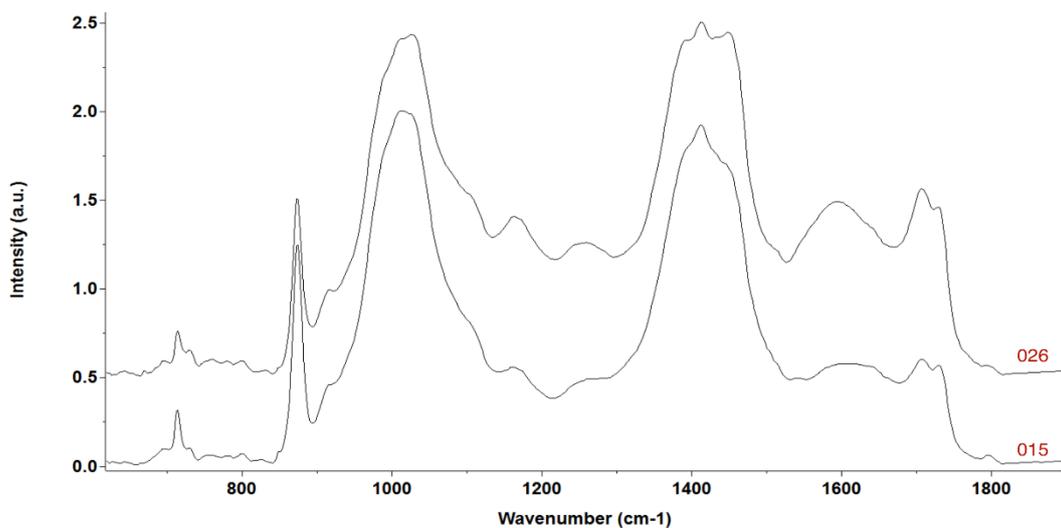


Figura 67. Espectro FTIR-ATR de las muestras bituminosas 015 y 026 en el rango espectral de bajas energías.

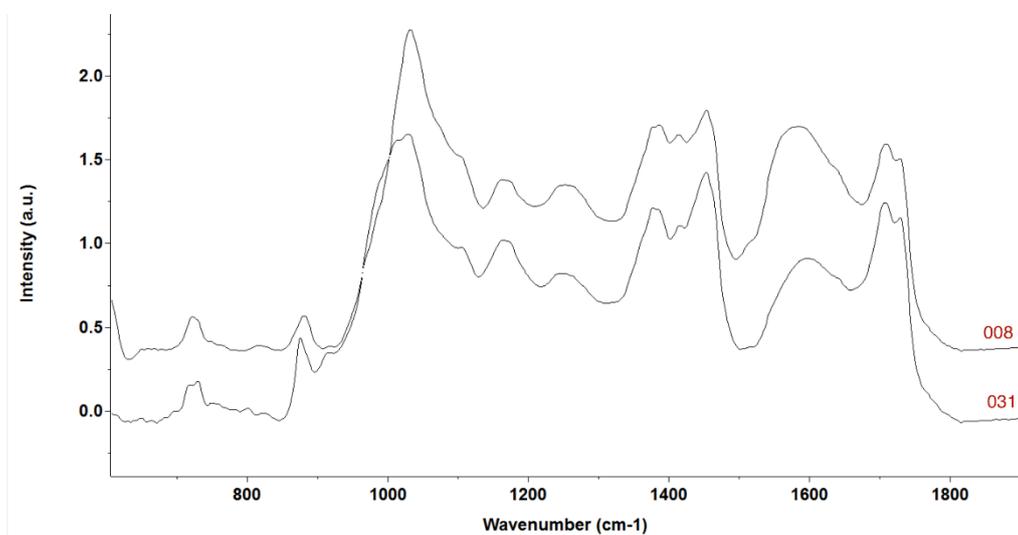


Figura 68. Espectro FTIR-ATR de las muestras bituminosas 008 y 031 en el rango espectral de bajas energías.

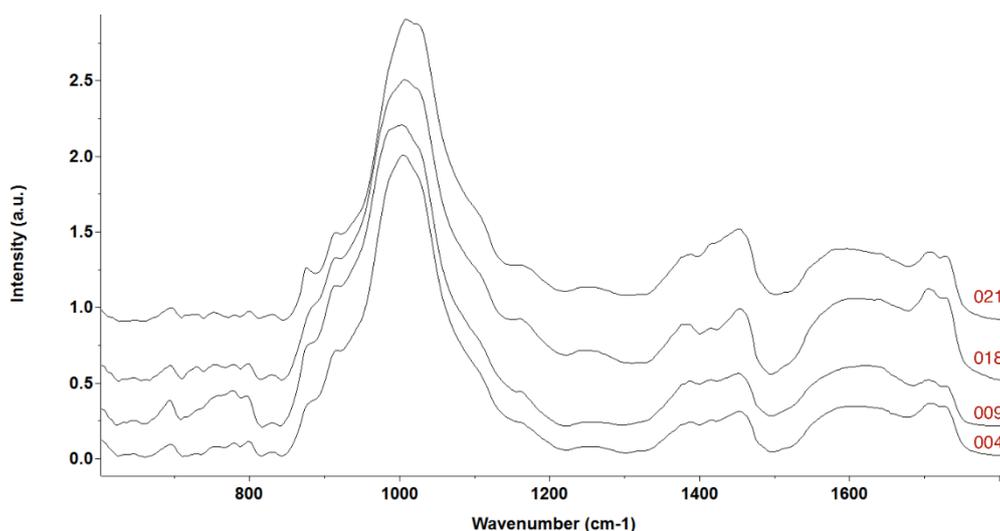


Figura 69. Espectro FTIR-ATR de las muestras bituminosas 004, 009, 018 y 021 en el rango espectral de bajas energías.

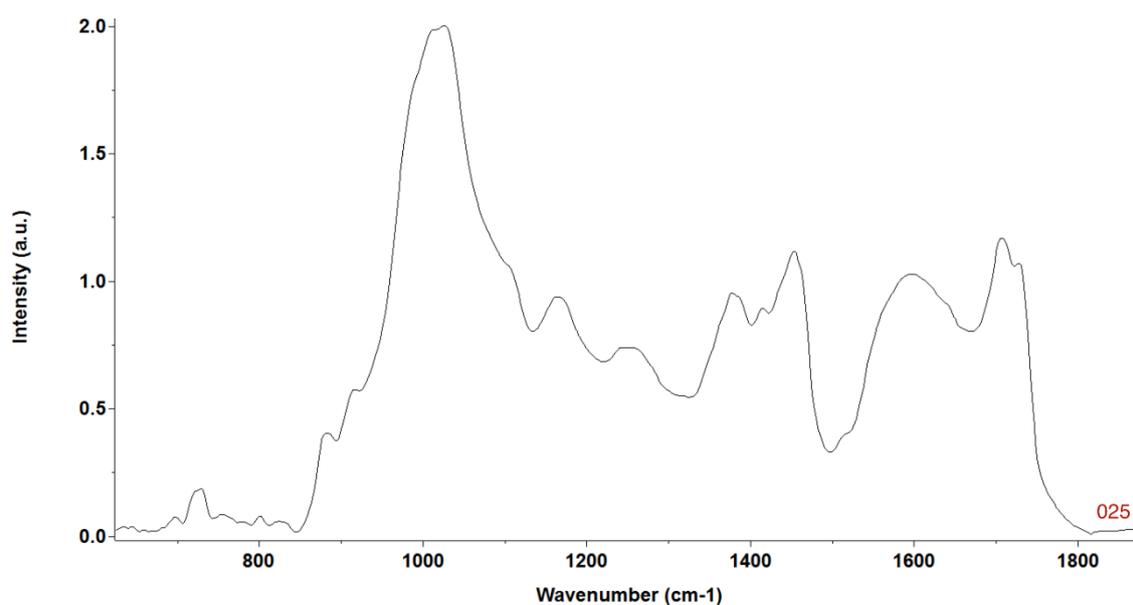


Figura 70. Espectro FTIR-ATR de bajas energías de la muestra bituminosa 025.

También dentro de este primer grupo de materiales, podemos distinguir como la banda ancha, de mediana intensidad, situada entre $1600 - 1610 \text{ cm}^{-1}$, atribuible a la presencia de tensiones $\nu(\text{C}=\text{C})$ en compuestos aromáticos, está presente en todas las muestras. Por el contrario, a más altas energías y a diferencia de los betunes asfálticos actuales como en el registro de referencia (Figura 45), aparece un doblete de bandas muy próximas entre sí a 1710 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} , que indican la presencia de tensiones simétricas $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ y asimétricas $\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$ de los grupos carboxílicos junto con las bandas de tensión de los ésteres, $\nu(\text{C}=\text{O})$. La intensidad relativa de estas bandas permite diferenciar, por el grado de esterificación –ranciado por oxidación y esterificación–, la antigüedad relativa de los materiales.

Los espectros ordenados según el grado de esterificación relativa de las muestras es: 031>025>026>018>015>004>008>021>005>011>012>009, como se pone de manifiesto en los registros recogidos en las Figuras 66, 67, 68, 69 y 70. La muestra 024 (Figura 60), aparentemente no presenta bandas características de procesos de esterificación.

Otro rasgo característico y a la vez diferenciador es la mayor o menor resolución de los picos atribuibles a cadenas alifáticas, como son las bandas situadas a 1375 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} y 1454 cm^{-1} , atribuibles a las deformaciones simétricas y asimétricas, $\delta_s(\text{C-H})$ y $\delta_{as}(\text{C-H})$ de los grupos metilo, $-\text{CH}_3$ y metileno, $-\text{CH}_2-$, respectivamente. Las muestras 011, 012, 015, 021 y 024 muestran en esta zona espectral una sola banda sin resolver frente al resto de las muestras que, en general, se resuelven mediante tres picos de absorción, como puede observarse en los espectros recogidos en las Figuras 66-70. También son patentes diferencias en los modos de vibración $\nu_{as}(\text{C-O})$, $\delta(\text{OCH}_2)$ y $\delta(\text{CH}_2)$ presentes a 1163 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} , respectivamente. Los registros correspondientes a las muestras 015 y 026 (Figura 67), 008 y 031 (Figura 68) y 025 (Figura 70) muestran nítidamente ambas bandas de intensidad media, frente a las muestras 004, 009, 018 y 021 (Figura 69) y 005, 011, y 012 (Figura 66) donde aparecen con muy poca intensidad o como un hombro, a altas energías, de la intensa banda $\nu_{(S=O)}$ de grupos sulfóxidos. La muestra 024, no presenta estos modos de vibración (Figura 60).

Por último, respecto a este primer grupo de materiales, las bandas de absorción infrarroja situadas en torno a 640 , 725 , 820 y 880 cm^{-1} atribuibles a las deformaciones $\delta(\text{C-H})$ de compuestos aromáticos con diversos grados y/o tipos de sustitución, están presentes en todas las muestra con pequeñas intensidades y diferentes grados de resolución.

Las muestras que constituyen el segundo grupo (II), se caracterizan por la ausencia o intensidad muy pequeña de la banda de tensión simétrica $\nu_{(S=O)}$. Esta banda de los grupos sulfóxidos se desplaza de 1008 cm^{-1} a 1032 cm^{-1} y presenta una intensidad mucho menor que sus homologas del grupo (I). Las 19 muestras que constituyen este segundo grupo están denotadas como 001, 002, 003, 006, 007, 010, 013, 014, 016, 017, 019, 020, 022, 023, 027, 028, 029, 030 y 032. Sus registros FTIR-ATR en el rango espectral de 600 a 4000 cm^{-1} , se recogen en las Figuras 71, 72 y 73.

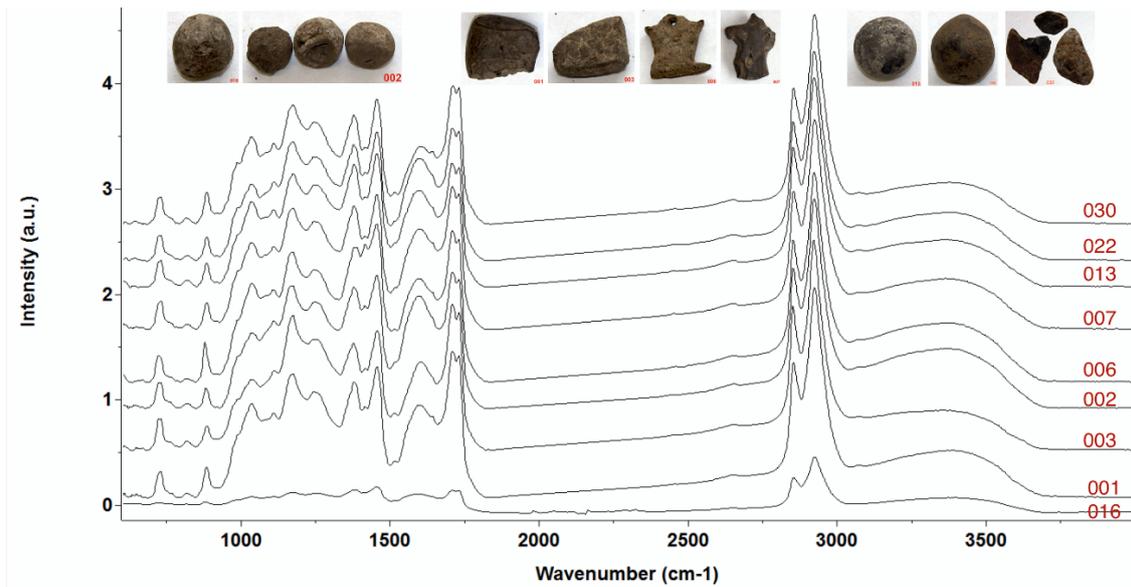


Figura 71. Espectros FTIR-ATR de las muestras bituminosas 001, 002, 003, 006, 007, 013, 016, 022 y 030, en el rango espectral de 600 a 4000 cm^{-1} .

Además de la ya citada baja intensidad de las bandas de sulfóxidos, todos los registros presentan como bandas más intensas del espectro, dos picos agudos centrados a 2850 y 2921 cm^{-1} , atribuibles a los modos de tensión simétrica, $\nu_s(\text{C-H})$ y antisimétrica, $\nu_{as}(\text{C-H})$ de grupos metilo $-\text{CH}_3$ y metileno $:\text{CH}_2$ en cadenas alifáticas, respectivamente.

Otra característica de este segundo grupo es la ausencia de bandas correspondientes a los modos de tensión de los grupos hidroxilos (O-H), no implicados en puentes de hidrogeno. Otra diferencia, no menos notable respecto del primer grupo de materiales (I), lo constituye el hecho de que en este segundo grupo (II), las bandas de la región espectral de bajas energías, 700-1750 cm^{-1} , están mucho mejor definidas y resueltas que sus homologas del grupo (I).

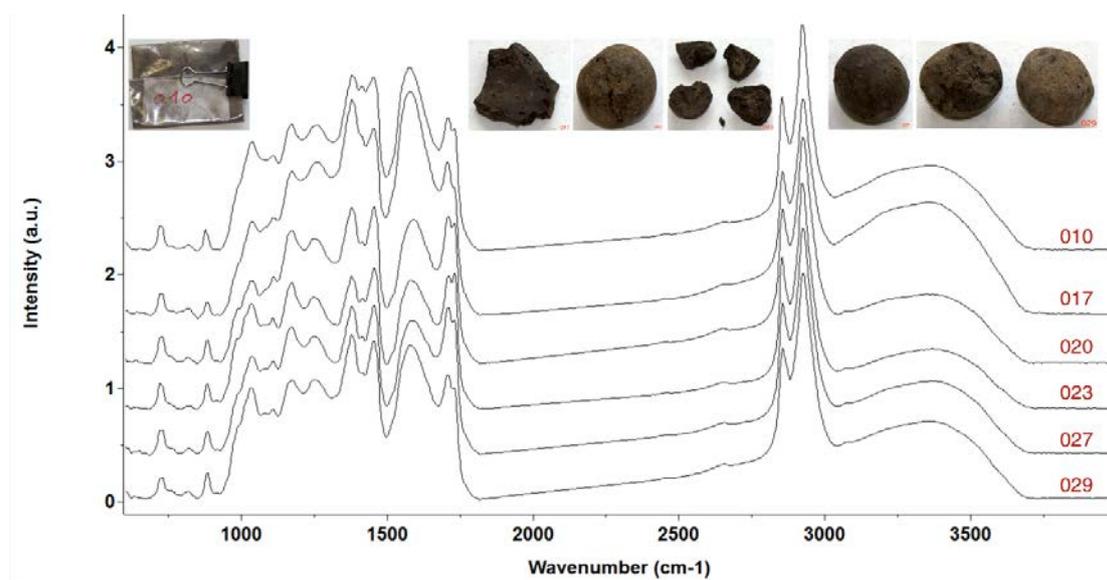


Figura 72 Espectros FTIR-ATR de las muestras bituminosas 010, 017, 020, 023, 027 y 029, en el rango espectral de 600 a 4000 cm^{-1} .

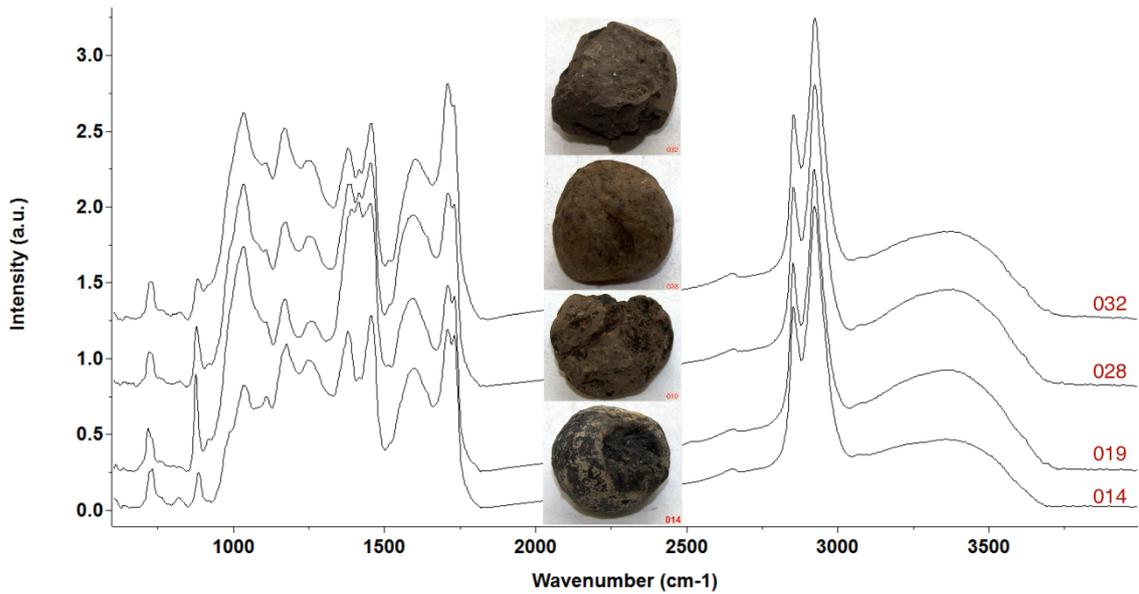


Figura 73. Espectros FTIR-ATR de las muestras bituminosas 014, 019, 028 y 032, en el rango espectral de 600 a 4000 cm^{-1} .

Este segundo grupo de materiales bituminosos también puede subdividirse en tres subgrupos, atendiendo a las características dinámico vibracionales mostradas en sus registros FTIR-ATR.

Un primer subgrupo engloba a las muestras 014, 019, 028 y 032 (Figura 74), caracterizadas por tener la banda de tensión simétrica $\nu(\text{S}=\text{O})$ a 1030 cm^{-1} y los picos a 1708 y 1730 cm^{-1} de $\nu_{\square}(\text{C}=\text{O})$ y $\nu_{\square\square}(\text{C}=\text{O})$ de grupos carboxílicos y ésteres, con mayor intensidad relativa que el resto de las muestras, recogidas en las Figuras 75 y 76. Ello puede ser indicativo de una mayor oxidación y esterificación del betún asfáltico natural (Speros *et al.* 1975), bien por el hecho de ser materiales más antiguos que el resto de muestras de este grupo (II), o bien por proceder de yacimientos o áreas fuente diferentes.

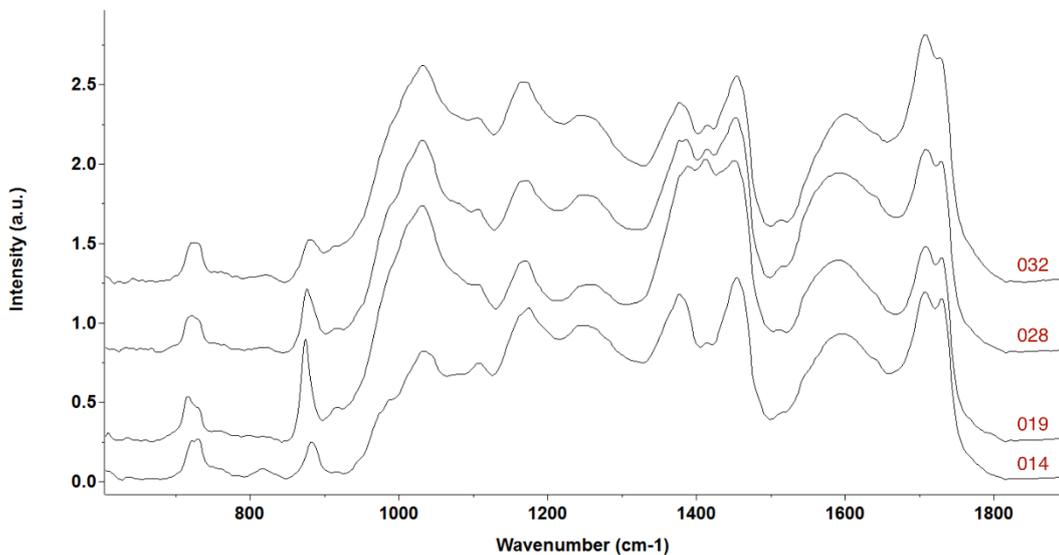


Figura 74. Espectros FTIR-ATR de las muestras bituminosas 014, 019, 028 y 032, en el rango espectral de 600 a 1900 cm^{-1} .

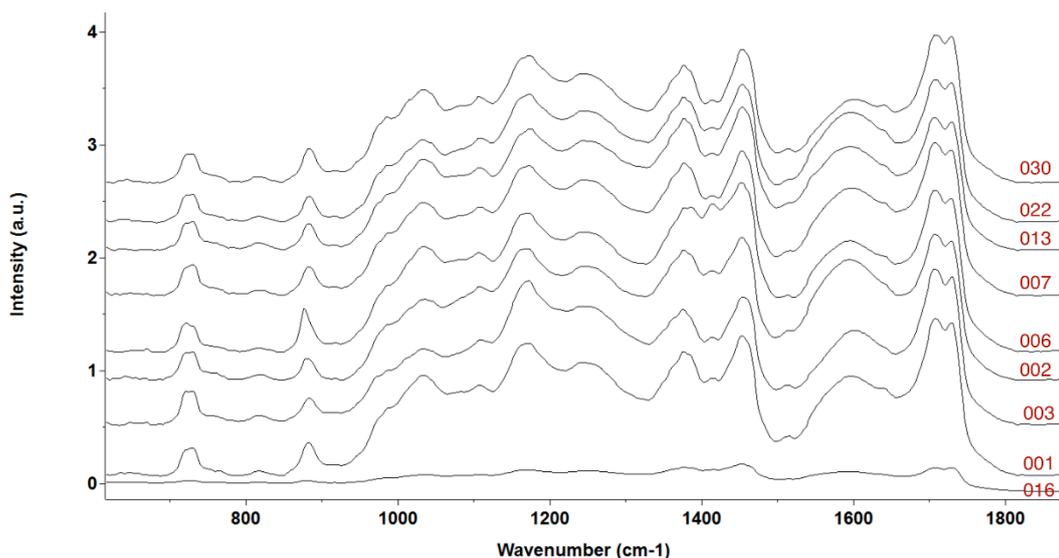


Figura 75. Espectros FTIR-ATR de las muestras bituminosas 001, 002, 003, 006, 007, 013, 016, 022 y 030, en el rango espectral de 600 a 1900 cm^{-1} .

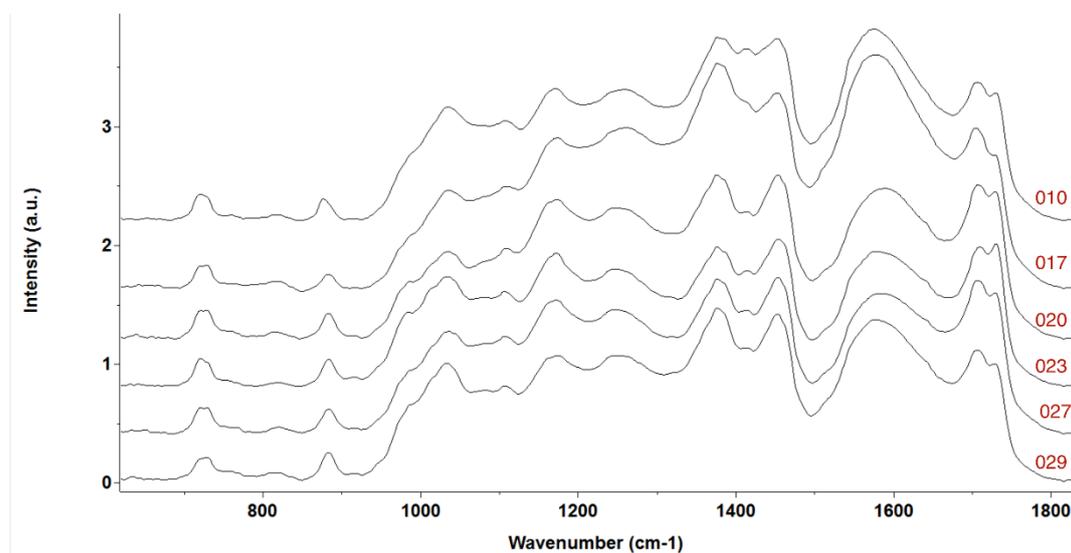


Figura 76. Espectros FTIR-ATR de las muestras bituminosas 010, 017, 020, 023, 027 y 029, en el rango espectral de 600 a 1900 cm^{-1} .

Un segundo subgrupo lo constituyen las muestras 001, 002, 003, 006, 007, 013, 016, 022 y 030, en cuyos registros FTIR-ATR las bandas a 1708 y 1730 cm^{-1} , presentan una gran intensidad y buena resolución, como en el primero de los subgrupos, pero la banda situada a 1030 cm^{-1} tiene mucha menor intensidad relativa, como se recoge en la Figura 75.

El tercero de los subgrupos se caracteriza por tener la banda 1578 cm^{-1} mucho más intensa que en los registros de los dos anteriores subgrupos. En la Figura 76 se puede observar como esta banda, atribuible a las tensiones simétricas $\nu(\text{C}=\text{C})$ en grupos aromáticos, toma mucha más relevancia –relativa–, en los registros correspondientes a las muestras 010, 017, 020, 023, 027 y 029 que para el resto de las muestras.

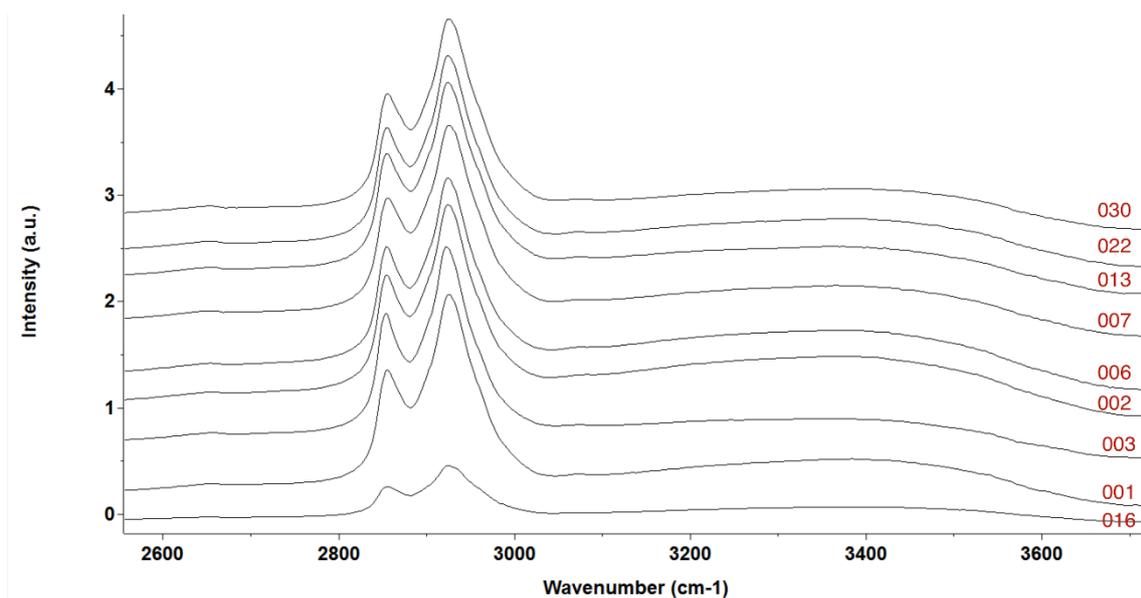


Figura 77. Espectros FTIR-ATR de las muestras bituminosas 001, 002, 003, 006, 007, 013, 016, 022 y 030, en el rango espectral de 2600 a 3800 cm^{-1} .

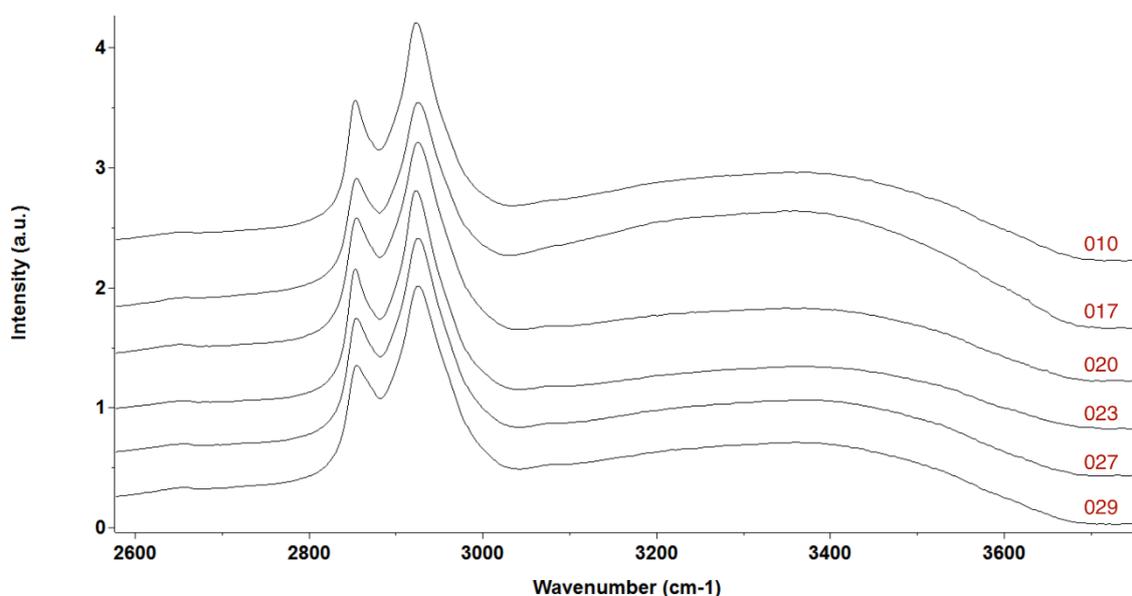


Figura 78. Espectros FTIR-ATR de las muestras bituminosas 010, 017, 020, 023, 027 y 029, en el rango espectral de 2600 a 3800 cm^{-1} .

Además, todos los registros de este segundo grupo de materiales bituminosos, presentan de forma nítida las tres bandas de deformación simétrica $\delta_s(\text{C-H})$ y antisimétrica $\delta_{as}(\text{C-H})$ de grupos metilo $-\text{CH}_3$ y metileno $:\text{CH}_2$ en cadenas alifáticas, centradas en torno a 1380, 1415 y 1450 cm^{-1} , respectivamente. De modo análogo, los modos de tensión simétrica $\nu_s(\text{C-H})$ y antisimétrica $\nu_{as}(\text{C-H})$ de los grupos metilo $-\text{CH}_3$ y metileno $:\text{CH}_2$ en cadenas alifáticas, en torno a 2850 y 2925 cm^{-1} , respectivamente, aparecen con muy intensos en todos los registros de este segundo paquete. Un detalle amplificado de esta zona espectral se recoge en las Figuras 77, 78 y 79, donde se pone de manifiesto la escasa relevancia de los modos de tensión de grupos hidroxilos independientes frente a la banda ancha y de débil intensidad centrada en torno a 3400 cm^{-1} , atribuible a los osciladores $(-\text{OH})$ implicados en puentes de hidrogeno ($\text{O}^{\cdots}\text{H}-\text{O}$).

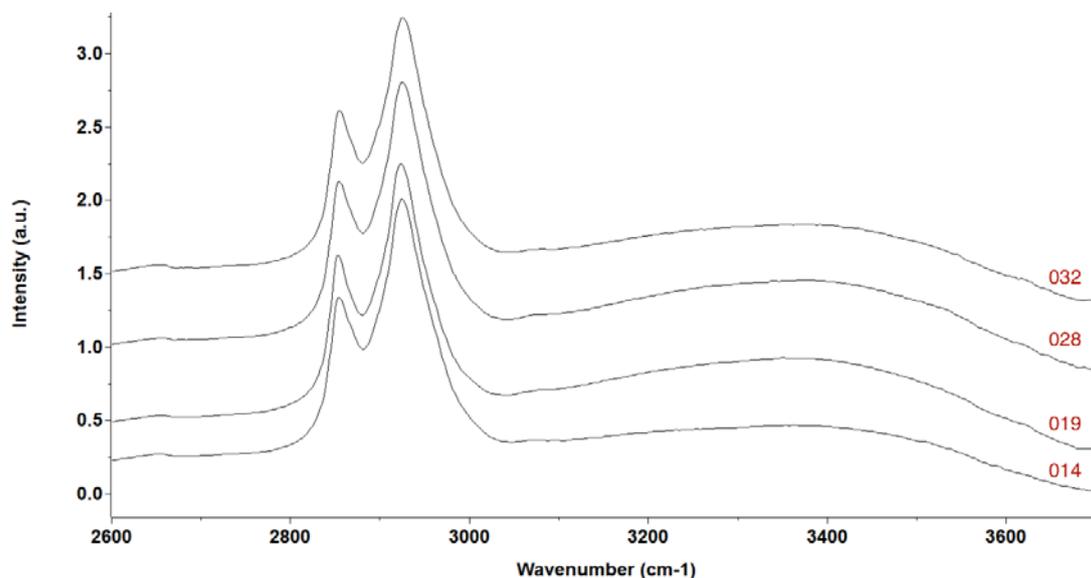


Figura 79. Espectros FTIR-ATR de las muestras bituminosas 014, 019, 028 y 032, en el rango espectral de 2600 a 3800 cm^{-1} .

Obviamente, las bandas atribuidas a grupos sulfóxidos ($950 - 1050 \text{ cm}^{-1}$), carboxílicos ($1100 - 1180 \text{ cm}^{-1}$) y ésteres ($1650 - 1730 \text{ cm}^{-1}$), son inexistentes o con intensidades relativas mucho menores en el registro FTIR-ATR de la muestra utilizada como referencia, respecto a sus homólogos de las bolas carbonaceas bituminosas. Ello es debido a los procesos de envejecimiento y consiguiente mayor oxidación de estos materiales arqueológicos.

Así pues, las 32 muestras analizadas pueden separarse, atendiendo a su estructura dinámica vibracional, en dos grupos I y II, con 19 y 13 materiales bituminosos cada uno, respectivamente. Ambos grupos de muestras I y II, se subdividen respectivamente en 3 y 6 subgrupos atendiendo a sus singularidades vibracionales.

2.5 Yacimientos de asfalto natural en la península ibérica.

Los yacimientos y depósitos de aprovechamiento de betunes naturales, conocidos desde la antigüedad hasta hoy en España (*Calderón, 1910*), se recogen en la Figura 30. Se muestra la relación de depósitos hasta hoy documentados que pueden servir como áreas de procedencia y provisión de esta materia prima para generar las "bolas bituminosas vacceas". También se ha señalado su distribución geográfica y su referencia respecto al territorio vacceo. Los principales yacimientos de breas naturales conocidos, en España, desde la antigüedad (son: Maeztu, San Román y Olazagutía en Álava, Fuentetoba en Soria, Sigüenza en Guadalajara, Huidobro en Burgos, Puerto del Escudo en Cantabria, Jaraba y Torrelapaja en Zaragoza, Libros y Rubielos de Mora en Teruel, Hellín en Albacete y finalmente Lorca en Murcia).

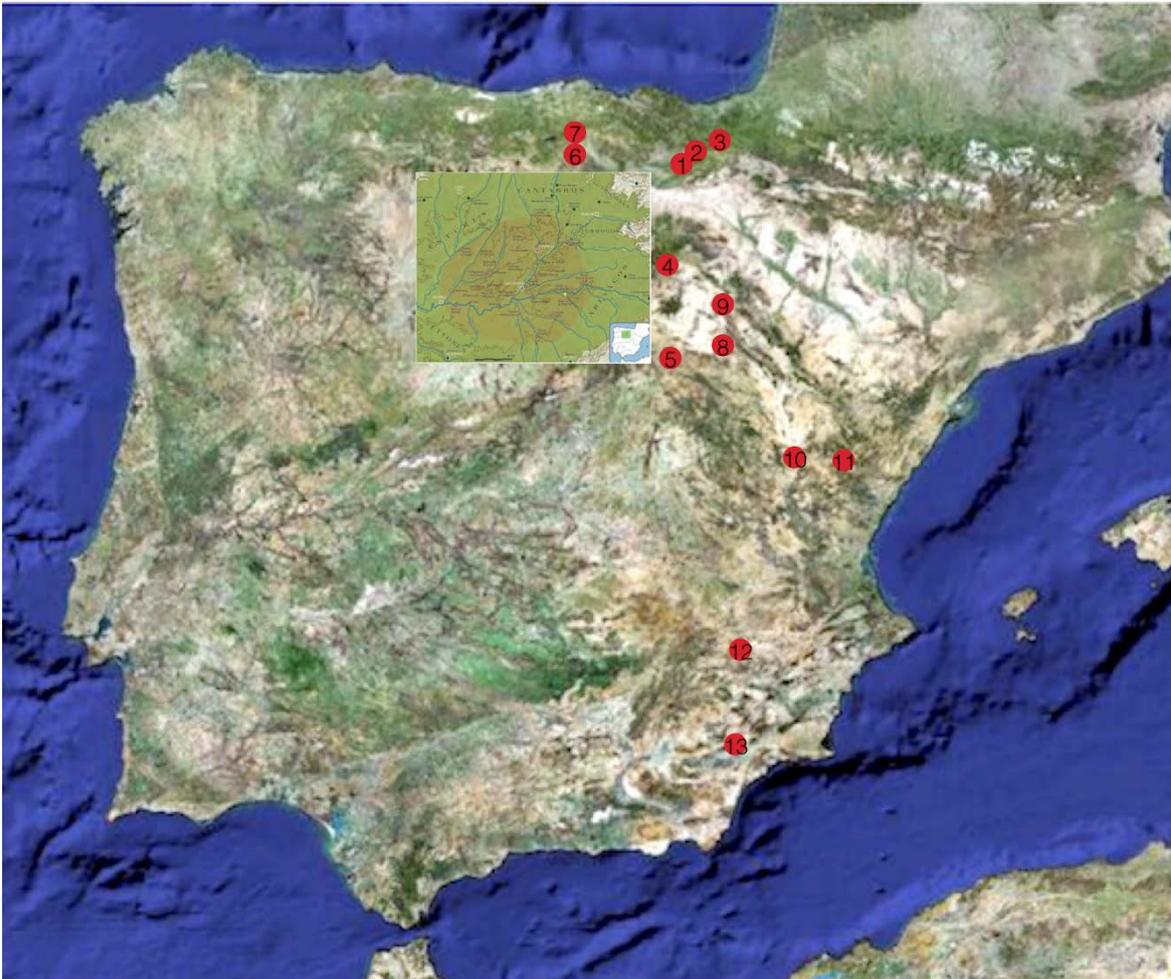


Figura 80. Situación de los yacimientos y depósitos de betún natural conocidos en España.

En recuadro interior se resalta el territorio vacceo. 1-Maeztu (Álava), 2-San Román (Álava), 3-Olazagutía (Álava), Fuentetoba (Soria), Sigüenza (Guadalajara), Huidobro (Burgos), Puerto del Escudo (Cantabria), Jaraba (Zaragoza), Torrelapaja (Zaragoza), Libros (Teruel), Rubielos de Mora (Teruel), Hellín (Albacete) y Lorca (Murcia).

Los posibles usos y/o significado que dieron los vacceos a estas bolas bituminosas se escapan de este informe, no obstante los betunes naturales han sido utilizados desde antiguo. Desde 3800 años a.C., los habitantes de Mesopotamia y del valle del Indo emplearon el betún natural como material aglomerante en albañilería, en la construcción de caminos y como impermeabilizante, al usar las magníficas propiedades adhesivas y la buena durabilidad que poseía este material. En la protección de embarcaderos de piedra en el Tigris se empleó betún natural mezclado con arena y grava. También en Egipto se emplearon los betunes para silos, cisternas, momificación, así como en sus pirámides. Los materiales bituminosos constituyen una extensa gama de productos que tienen en común su aspecto, color y poder aglomerante.

Son sustancias de color negro, sólidas o viscosas, dúctiles, que se ablandan por el calor y formadas por una mezcla muy compleja de hidrocarburos de distintos tipos. Los betunes naturales proceden de la descomposición de organismos marinos aflorando a la superficie en forma de lagos de asfalto o impregnando rocas. Los depósitos de betunes naturales más conocidos desde la antigüedad son el mar Muerto de donde procede el denominado "*betún de Judea*" y el lago de asfalto de la isla caribeña de Trinidad. El origen de estos depósitos está en los petróleos que ascienden a la superficie a través de fisuras y se depositan, evaporándose los componentes ligeros y restando los más viscosos.

2.6 Conclusiones

- ✓ Se han obtenido los espectros FTIR-ATR de todas las muestras con una calidad satisfactoriamente que permite correlacionar la dinámica vibracional de estos materiales bituminosos, entre sí.
- ✓ Se han efectuado las atribuciones de todas las bandas y picos de absorción de infrarrojo a modos fundamentales de vibración, concluyendo que se trata de materiales bituminosos naturales y de tipo asfáltico.
- ✓ Mediante correlación de bandas infrarrojas semejantes, se han podido agrupar las 32 muestras en 9 paquetes o subgrupos bien diferenciados en su comportamiento dinámico vibracional.
- ✓ El grado de esterificación, sulfonación y oxidación de estos materiales arqueológicos permite estimar grados de antigüedad relativa entre materiales.
- ✓ El presente trabajo de investigación permite discernir y agrupar estos materiales carbonaceos, según afinidades a posibles yacimientos o áreas fuente de procedencia común según sus registros FTIR-ATR.
- ✓ Un estudio comparado de los espectros FTIR-ATR de muestras procedentes de los 13 yacimientos de asfaltos bituminosos catalogados en la península ibérica, desde la antigüedad, permitirá –en un futuro inmediato- ubicar la procedencia de estos enigmáticos materiales utilizados como viáticos funerarios por los vacceos de Pintia y profundizar en sus relaciones comerciales y de movilidad con pueblos vecinos celtiberos, entre el siglo IV aC. y el siglo I de nuestra era.

2.7 Referencias

Informe Enciende. *"Enseñanza de las Ciencias en la Didáctica Escolar para edades tempranas en España"*. Confederación de Sociedades Científicas de España (COSCE), 2011. B-10545-2011

Informe Pisa 2009. *"Programa para la evaluación internacional de los alumnos. Informe Español. Volumen 1: resultados y contexto. OCDE"*. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte Secretaría de estado de Educación, Formación profesional y universidades. Instituto Nacional de Evaluación Educativa, 2010.

Informe Pisa 2012. *"Programa para la evaluación internacional de los alumnos. Informe Español. Volumen 1: resultados y contexto. OCDE"*. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte Secretaría de estado de Educación, Formación profesional y universidades. Instituto Nacional de Evaluación Educativa, 2013.

BOE (2012). ORDEN EDU/551/2012, de 9 de julio, por la que se regula la implantación y el desarrollo del Bachillerato de Investigación/Excelencia en la Comunidad de Castilla y León

BOE (2013). ORDEN EDU/474/2013, de 14 de junio, por la que se modifica la Orden EDU/551/2012, de 9 de julio, por la que se regula la implantación y el desarrollo del Bachillerato de Investigación/Excelencia en la Comunidad de Castilla y León

BOE (2013). RESOLUCIÓN de 18 de junio de 2013, de la Dirección General de Política Educativa Escolar, por la que se concreta el proceso de selección del alumnado para acceder al primer curso del Bachillerato de Investigación/Excelencia en los Institutos de Educación Secundaria de Castilla y León en el curso 2013-2014

Wattenberg, F., *La Región Vaccea. Celtiberismo y romanización en la cuenca media del Duero*, Bibliotheca Praehistorica Hispana, vol. II, Madrid, 1959.

Romero Carnicero, F. y Sanz Minguez, c (eds.), *De la Región Vaccea a la Arqueología Vaccea, Vaccea Monografías, 4*. Centro de Estudios Vacceos "Federico Wattenberg" de la Universidad de Valladolid, Valladolid, 2010. ISBN: 975-84-7359-666-4.

Bosch Gimpera, P., *El poblamiento antiguo y la formación de los pueblos de España*, México 1944

Romero Carnicero, F., Sanz Minguez, C. Y Escudero Navarro, Z. (Eds.), *Arqueología Vaccea. Estudios sobre el mundo prerromano en la cuenca media del Duero*. Junta de Castilla y León. Consejería de Cultura y Turismo, Valladolid, 1993, 554 págs. ISBN: 84-7846-253-8

Sanz Minguez, c. Y Romero Carnicero, F., *"Nuestros ancestros los vacceos"*, en *Carlos Sanz Minguez y Fernando Romero Carnicero* (dirs.), *Vaccea Anuario 2007*, Centro de Estudios Vacceos "Federico Wattenberg", Universidad de Valladolid, Valladolid, 2008, pp. 14-18.

- Sanz Mínguez, c. Y Velasco Vázquez, J. (Eds.), Pintia. *Un Oppidum en los confines orientales de la región vaccea. Investigaciones arqueológicas Vacceas, Romanas y Visigodas (1999-2003)*, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2003, 335 págs.
- Escudero Navarro, Z. Y Sanz Mínguez, C. (1993): "*Un centro alfarero de época vaccea: el horno 2 de Carralaceña (Padilla/Pesquera de Duero, Valladolid)*" en F.Romero, C.Sanz y Z.Escudero (Eds.), *Arqueología Vaccea. Estudios sobre el mundo prerromano en la cuenca media del Duero*, Junta de Castilla y León. Valladolid, págs. 471-492.
- Sanz Mínguez, c., Gómez Pérez, A. Y Arranz Mínguez, A.: "*Necropolis celtibérica de Carralaceña, un nuevo conjunto funerario del complejo arqueológico de Padilla-Pesquera de Duero (Valladolid)*", Numantia 4, Arqueología de Castilla y León, 1989-1990, 00. 129-147.
- Mañanes, T y Madrazo, T (1978) "*Materiales de una necrópolis vallisoletana de la edad del Hierro*" Trabajos de prehistoria, 35, pp. 425-432.
- Sanz Mínguez, C. (dir.), *Anuario Vaccea 2011*, Centro de Estudios Vacceos "Federico Wattenberg", Universidad de Valladolid, Valladolid, 2012.
- Sanz Mínguez, C. (Dir.) (2013), *Anuario Vaccea 2012*, Centro de Estudios Vacceos 'Federico Wattenberg', Universidad de Valladolid, Valladolid.
- Sanz Mínguez, C. Y Martín Valls, R., "*Los Vacceos*", en Almagro Gorbea, M. (Com.), Catálogo de la exposición Celtas y Vettones, Ávila 2001, págs. 314-325. ISBN: 84-89518-76-9.
- Romero Carnicero, F., y Sanz Mínguez, C., "*Los vacceos*", *Historia de Iberia Vieja*, 7, Madrid, 2007, págs. 100-105, ISSN: 1699-7913.
- Calderón, S., 1910, *Los minerales de España*, Imprenta de Eduardo Arias, Madrid (España).
- Romero Carnicero, f. Y Sanz Mínguez, c (eds.), *De la Región Vaccea a la Arqueología Vaccea, Vaccea Monografías, 4*. Centro de Estudios Vacceos "Federico Wattenberg" de la Universidad de Valladolid, Valladolid, 2010. Págs. 193-230.
- Jehlička, J., Urban, O. and Pokorný, J., 2002. *Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 59 (10), 2341-2352.
- Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V., and Kister, J., 2001. *Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens*, Fuel 80 (4), 483-488.
- Languri, G.M., 2004. *Molecular studies of asphalt, mummy and kassel earth pigments: their characterization, identification and effect on the drying of traditional oil paint*, Archetype Publications, London.
- Orrego-Ruiz, J. A., Guzmán, A., Molina, D. and Mejía-Ospino, E., 2011. *Mid-infrared Attenuated Total Reflectance (MIR-ATR) Predictive Models for Asphaltene Contents in Vacuum Residua: Asphaltene Structure-Functionality Correlations Based on Partial Least-Squares Regression (PLS-R)*, Energy & Fuels 25 (8), 3678-3686

Prieto, A.C. 2013, *Informe confidencial*, Centro de Estudios Vacceos "Federico Wattenberg" (CEVFW).

Shao-peng Wu, Ling Pang, Lian-tong Mo, Yong-chun Chen, Guo-jun Zhu, 2009. *Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen*, Construction and Building Materials 23 (2), 1005-1010.

Speros, E., Moschopedis, J., Speight, G., 1975. *Oxidation of a bitumen*, Fuel 54, 210-212.

Tomasini, E., Siracusano, G. and Maier, M.S., 2012. *Spectroscopic, morphological and chemical characterization of historic pigments based on carbon. Paths for the identification of an artistic pigment*, Microchemical Journal 102, 28–37.