



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Caracterización de pigmentos en restos arqueológicos de orígenes íbero

Alumno: Daniel Moral Ruiz

Julio, 2018



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS EN RESTOS ARQUEOLÓGICOS DE ORIGEN ÍBERO

Alumno: Daniel Moral Ruiz

Julio, 2018

INDICE

1. INTRODUCCIÓN

1.1 El efecto Raman

1.1.1 *Fundamento teórico*

1.1.2 *Equipamiento para la medida de espectros Raman*

1.1.3 *Microscopía Raman*

1.1.4 *Empleo de técnicas Raman en muestras de interés histórico artístico*

2. EL SITIO ARQUEOLÓGICO DE CÁSTULO

2.1 Antecedentes

3. OBJETIVOS

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Muestra

4.2 Descripción del equipo empleado

5. RESULTADOS

5.1 Color rojo

5.2 Color amarillo

5.3 Color verde

6. CONCLUSIONES Y ACCIONES FUTURAS

7. BIBLIOGRAFÍA

Resumen

Este trabajo se centra en el estudio a nivel estructural de la moléculas que constituyen pigmentos de origen mineral que forman parte de un resto arqueológico de origen romano encontrado en el Yacimiento Arqueológico de Cástulo, para llevar a cabo este estudio emplearemos una técnica de análisis molecular no destructiva, el efecto Raman, apoyándose en las numerosas bases de datos y artículos bibliográficos relacionados con la pintura mural romana, y haciendo uso de equipos adaptados para la medida in-situ y equipos de sobremesa, se intentará identificar la presencia de los pigmentos que constituyen cada color presente en la obra, por lo cual este estudio servirá de ayuda para realizar estrategias de conservación y restauración sobre el artefacto, además de permitir una comparación entre equipos portátiles y de sobremesa que miden una misma muestra.

Palabras clave: pintura mural romana, pigmentos, Raman, in-situ, conservación. Castulo

Abstract

This work focuses on the study at structural level of the molecules that are pigments of mineral origin that are part of an archaeological remains of Roman origin found in the Archaeological Site of Castulo, to carry out this study we will use a technique of non-destructive molecular analysis, the Raman effect, based on the numerous databases and bibliographical articles related to Roman wall painting, and making use of equipment adapted for on-site measurement and desktop equipment, we will try to indentify the presence of pigments that make up each color present in the work so this study will help to carry out conservation and restoration strategies on the artifact, as well as allowing a comparison between portable and desktop equipment measuring the same sample.

Key words: Roman wall painting, pigments, Raman, in-situ, conservation, Castulo

1. INTRODUCCIÓN

1.1 El efecto Raman

1.1.1 Fundamento Teórico

El efecto Raman, fue predicho teóricamente por Smekal en 1923 pero el primero en observarlo fue Chandrasekhara Venkata Raman, gracias a este hallazgo recibió el Premio Nobel de Física en 1930 y denominó al efecto radiativo dispersión Raman, posteriormente se describe brevemente en qué consiste.

Desde el punto de vista de la física clásica, un sistema irradiado con luz, estará sometido a la presencia de un campo eléctrico que oscilará en el tiempo con una frecuencia ν_0 , característica de dicha radiación. Este campo oscilante inducirá una deformación en la nube electrónica del sistema, lo que conduce a la aparición de un momento dipolar eléctrico. Este dipolo inducido oscilará con la misma frecuencia, ν_0 , y emitirá, por lo tanto, radiación con idéntica frecuencia. Pero a diferencia de la radiación incidente, que solo se transmite de forma direccional, la radiación dispersada lo hace en todas las direcciones del espacio. Este fenómeno es conocido como difusión Rayleigh y es responsable, por ejemplo de que veamos el cielo de color azul (Diem, (2015) pág. 103).

No obstante, una pequeña fracción de esta luz incidente (1 de cada 10^7 fotones) (Diem,(2015), pág. 36) interaccionan con la materia de forma que experimentaran un cambio en su frecuencia, dicho cambio tiene relación con el hecho de que los átomos que forman el sistema irradiado experimentan continuamente movimientos periódicos (vibracionales y rotacionales). Estas vibraciones y rotaciones se repetirán periódicamente en el tiempo con una frecuencia característica ν_m e inducirán un momento dipolar eléctrico en el sistema. Este momento dipolar inducido en el sistema emitirá radiación en todas las direcciones del espacio correspondientes a las frecuencias de oscilación de los dipolos inducidos presentes en nuestro sistema, ν_0 y $\nu_0 \pm \nu_m$ (Diem,(2015), pág.37).

Los fotones dispersados con una energía distinta a la incidente serán denominados fotones Raman. En los cuales podemos discernir entre aquellos que se obtienen a una frecuencia mayor de la incidente ($\nu_0 + \nu_m$), llamados fotones anti-Stokes o

menor de la incidente ($\nu_0 - \nu_m$), fotones Stokes. En la figura 1 se muestra una representación esquemática del fenómeno.

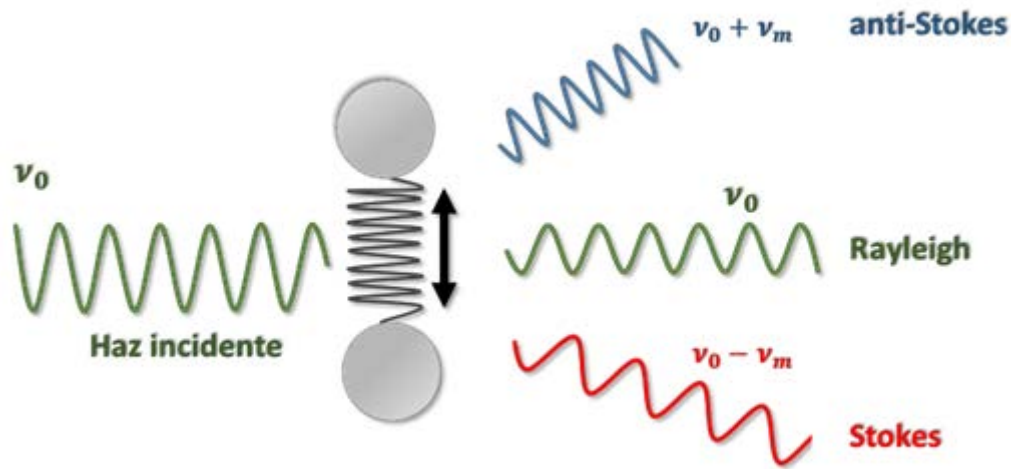


Figura 1. Representación esquemática de los fenómenos de dispersión Raman y Rayleigh en el caso de una molécula diatómica homonuclear (fuente: www.arquiberlab.com).

Además de la interpretación mediante la física clásica, descrita anteriormente. El efecto Raman puede justificarse también en función de la teoría corpuscular de la luz. Según esta teoría, la colisión de un fotón con un sistema poliatómico puede ser elástica o inelástica.

En una colisión elástica, los fotones conducen al sistema a un estado energético superior, del que volverá a su nivel energético de partida, al no existir un cambio neto en la energía del sistema, los fotones dispersados tendrán la misma energía que los incidentes. Este hecho justifica la difusión Rayleigh.

En una colisión inelástica, los fotones dispersados tendrán distinta energía que los incidentes (efecto Raman), debido a que la interacción con la materia implica un cambio neto en la energía vibracional del sistema. Pueden perder energía y los fotones dispersados serán de frecuencia menor a la radiación incidente (fotones Stokes) o pueden ganar energía, siendo los fotones dispersados de mayor frecuencia que los incidentes (fotones anti-Stokes). Esto queda esquematizado en la figura 2.

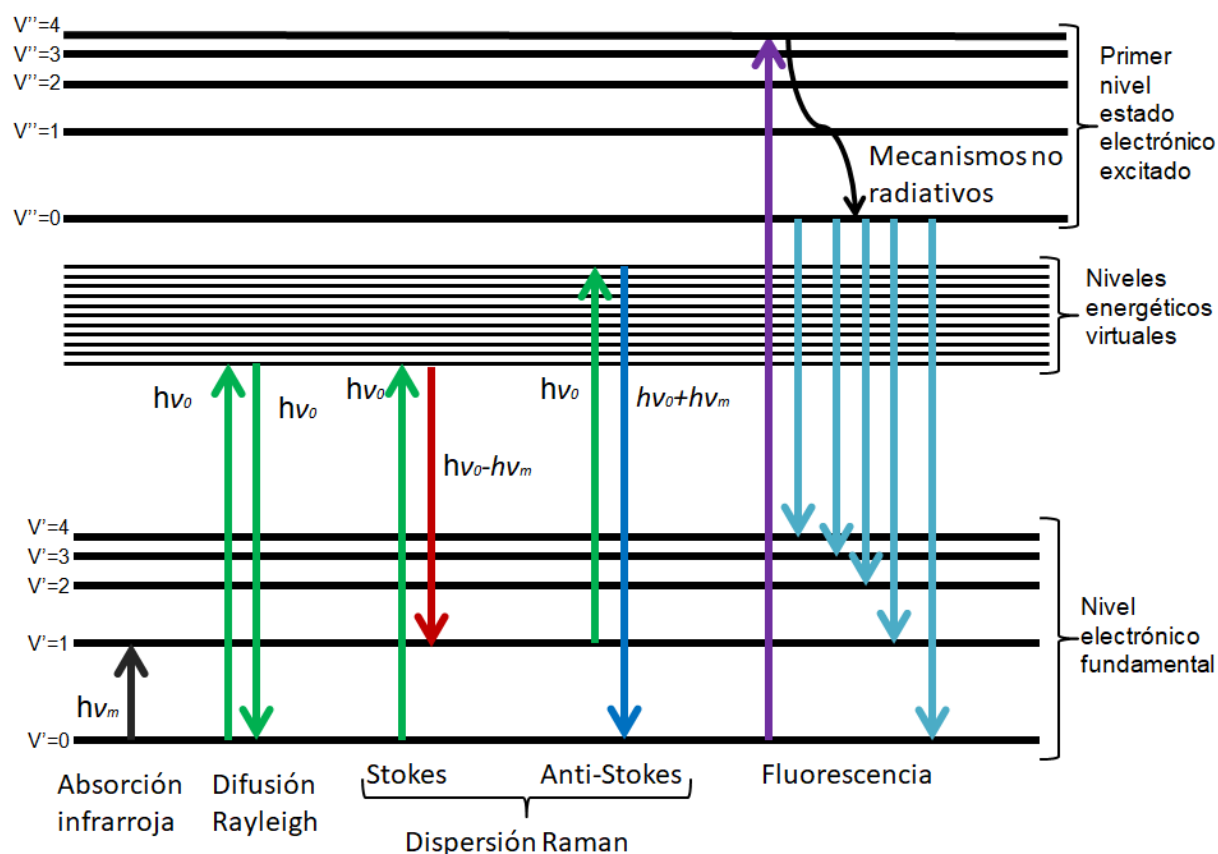


Figura 2. Esquema energético del efecto Raman vibracional (fuente: elaboración propia).

Aparece ilustrada, la diferencia neta de energía entre los fotones incidentes y los dispersados en el caso de la radiación Stokes y anti-Stokes, es la misma y se corresponde con la energía implicada en el movimiento periódico que esté realizando el sistema de forma natural.

Si observamos el efecto Raman vibracional para el sistema más sencillo posible (molécula diatómica) la diferencia de frecuencia entre los fotones incidentes y los fotones dispersados (Stokes o anti-Stokes) será la frecuencia de vibración de dicha molécula (Vandenabeele et al. 2014), por lo que a través de la medida de los fotones Raman se puede determinar la frecuencia de vibración de la molécula, por diferencia con la frecuencia de la radiación incidente.

Sin embargo, los sistemas poliatómicos tienen una mayor complejidad y son posibles varios tipos de vibraciones. Para una molécula poliatómica no lineal existirán $3N-6$ modos normales de vibración posibles (Smith et al, 2005) (siendo N el número de átomos presente), cada modo de vibración tendrá una frecuencia concreta que depende de la naturaleza de los átomos implicados y de su disposición

espacial. El espectro Raman de la especie será la representación gráfica del número de fotones dispersados a cada valor de desplazamiento Raman (diferencia entre la frecuencia/energía de la radiación incidente y la dispersada). Estas diferencias estarán comprendidas en la región IR del espectro electromagnético y cada uno de los picos que aparezcan en el espectro se corresponderán con una determinada vibración molecular.

En consecuencia, el espectro Raman es un espectro de carácter vibracional, y su estudio para una especie química determinada aportará importante información acerca de su estructura molecular. El espectro vibracional de una especie es único (puesto que los valores de las distintas frecuencias vibracionales también lo son) y, en consecuencia, permitirá distinguir entre especies químicas, incluso entre aquellas con igual composición elemental pero con distinta disposición espacial de sus átomos.

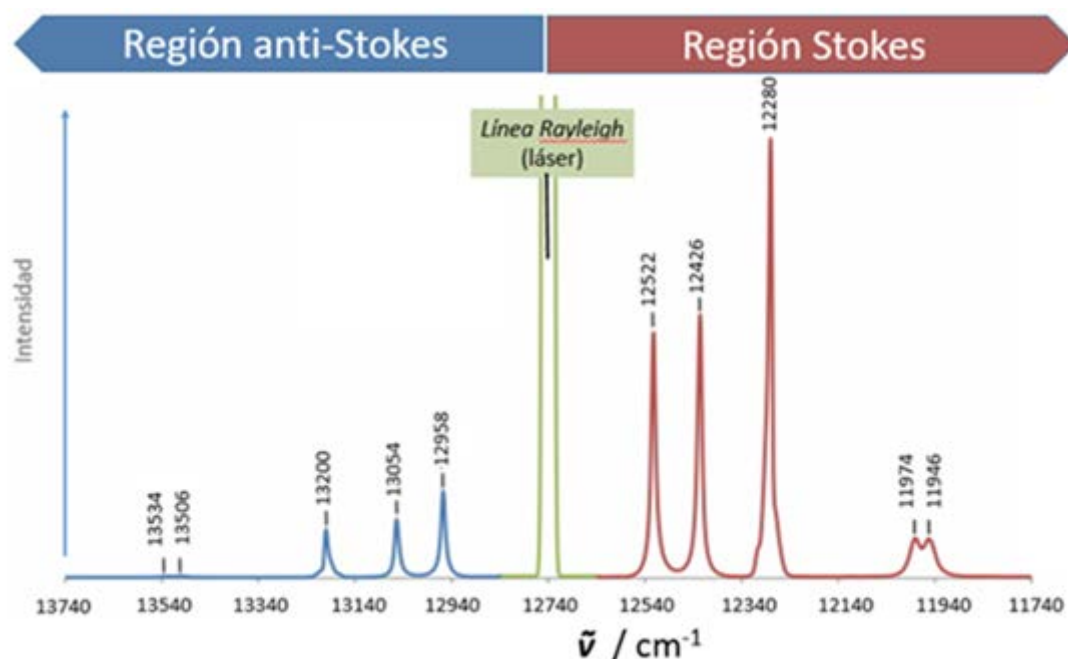


Figura 3. Espectro Raman de CCl_4 (fuente: www.tripleenlace.com).

En la figura 3 se muestra el aspecto del espectro Raman del CCl_4 , donde se representa el número de fotones dispersados para cada valor de desplazamiento Raman (lo cual significa la diferencia de energía, frecuencia, o como en la figura aparece número de onda, expresado en cm^{-1}) entre radiación incidente y la dispersada.

En el centro aparece la línea excitatriz, correspondiente a la dispersión Rayleigh de igual frecuencia que la radiación incidente. A un mayor número de onda, se

encuentra la región de las bandas Anti-Stokes y en posición simétrica respecto de la línea excitatriz, pero a menor número de onda, se observan las bandas Stokes (mucho más intensas). La diferencia de intensidad entre las líneas Stokes y anti-Stokes puede explicarse de forma sencilla: en condiciones convencionales de temperatura, la mayoría de las moléculas se encontrarán en el estado de mínima energía y no en un estado excitado, por lo que será más probable que se dé el mecanismo que da lugar a la obtención de las líneas Stokes.

Por este motivo el grueso de las técnicas experimentales Raman se centran en el estudio de los fotones Stokes, aunque existen algunas técnicas centradas en la detección de fotones anti-Stokes (CARS, Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy), (Diem, 2015).

Como también se ilustra en la figura 2. el enemigo natural de la espectroscopía Raman es la fluorescencia, debido a que esta es una interacción resonante de la luz con los estados electrónicos de la muestra, la eficiencia de la fluorescencia puede ser fácilmente de una magnitud unas seis veces mayor que la dispersión Raman, si la muestra presenta fluorescencia a la longitud de onda del láser empleado, en muchos de los casos la intensidad de la fluorescencia es tan grande que las señales Raman no pueden ser detectadas.

Por esta razón es muy importante disponer de una variedad de láseres que permitan reducir el fondo de fluorescencia lo máximo posible para obtener espectros fiables.

1.1.2 Equipamiento para la medida de espectros Raman.

Actualmente existen dos tipos de equipos Raman, dispersivos y por transformada de Fourier. Debido a que los equipos empleados en este estudio son de carácter dispersivo, solo serán descritos estos.

Un equipo dispersivo típico para la espectroscopía Raman responde al esquema que se muestra en la figura 4.

En primer lugar, requiere de una fuente de radiación que se hace incidir sobre la muestra. Un evento que ha definido el concepto de equipo Raman moderno fue el desarrollo del láser como fuente de radiación, su luz, monocromática y coherente permite focalizar un haz de fotones de una longitud de onda concreta en una región muy pequeña del espacio.

En la Tabla 1 aparecen reflejadas las principales fuentes de radiación laser usadas en la actualidad para medidas con espectrometría Raman (Bersani, et al. 2016), la

principal ventaja de disponer de varias fuentes láser es la posibilidad de reducir el fondo de fluorescencia con el cambio de la fuente radiativa:

Fuente	Longitud de onda (nm)
Ión Argón	488.0 o 514.5
De diodo	785 o 830
Doblado de Nd-YAG	532
Nd-YAG	1064

Tabla 1. Principales fuentes de radiación usadas en espectroscopía Raman

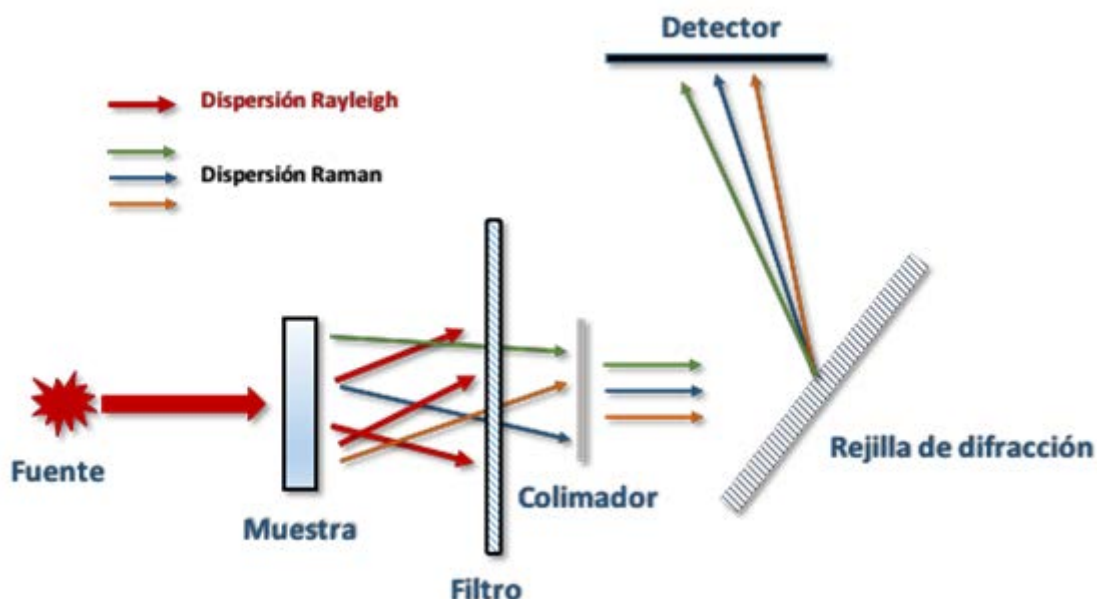


Figura 4. Esquema típico de un espectrómetro Raman (geometría de 0°)(fuente: www.arquiberlab.com).

La elección de la fuente de excitación es crucial para obtener buenos espectros y, para el uso de esta, han de tenerse en cuenta muchos factores.

Por un lado, la dispersión Raman es más elevada para longitudes de onda por debajo de 350nm (UV)(la intensidad del efecto es directamente proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia de excitación). No obstante, la energía de estos láseres es muy elevada y pueden llegar a producir un deterioro térmico de las muestras. Por otra parte, los láseres de longitud de onda más larga no presentan este problema, pero es más difícil enfocarlos a regiones pequeñas y la eficiencia Raman cae fuertemente. Por este motivo los láseres IR se usan mayormente en equipos de transformada de Fourier.

Hay que tener en cuenta la posible aparición de fluorescencia. Este es un fenómeno competitivo con el efecto Raman (ver Figura 2) por lo que láseres que son susceptibles de excitar la muestra hasta el primer nivel electrónico excitado harán

que la señal Raman aparezca enmascarada tras un fuerte background de fluorescencia. Esto es más probable con láseres más energéticos (Vis/UV). Por este motivo, las fuentes que emiten radiación en el infrarrojo cercano, se usan bastante al presentar 2 ventajas importantes sobre los láseres de longitud de onda más corta: pueden funcionar a potencias superiores sin producir foto-descomposición de la muestra y no son suficientemente energéticas como para excitar un número significativo de electrones que dé lugar a fluorescencia (Bersani, et al. 2016). Por lo tanto, la elección del laser, dependerá del sistema estudiado, a día de hoy muchos equipos comerciales están equipados con varias fuentes de radiación para mayor versatilidad.

Tras irradiarse la muestra, la radiación dispersada por la misma se hace pasar por un filtro, que elimina la radiación Rayleigh. como se ha comentado, solo uno de cada 10 millones de fotones sufre dispersión Raman. Si no se eliminan los fotones dispersados elásticamente, el sistema de detección se saturaría. Para ello se emplean dos tipos de filtros: edge (absorben toda la radiación de frecuencia igual y mayor a la línea Rayleigh) y notch (absorben únicamente la radiación Rayleigh, con una frecuencia de corte con un margen de unos $70\text{-}100\text{ cm}^{-1}$). (Vandenabeele et al. 2014)

Es interesante mencionar que la geometría de colección de la radiación dispersada por la muestra puede variar de unos equipos a otros, siendo la más común la de 180° (backscattering) aunque también es posible de 0° (mostrada en la figura 4) o de 90° .

En el caso de los equipos dispersivos, los fotones dispersados se conducen a un sistema analizador, mediante un sistema de lentes. El analizador es una rejilla de difracción que separa las distintas longitudes de onda para conducir las al detector. Las características de la red de difracción dependerán del láser empleado. Los instrumentos equipados con varias fuentes láser también disponen de distintas redes de difracción.

Finalmente, la radiación dispersada se guía hasta el detector, los detectores presentes en los equipos Raman deben ser especialmente sensibles, dado a la debilidad del efecto. La gran mayoría de los equipos Raman dispersivos en la actualidad vienen equipados con detectores de tipo CCD, enfriados mediante efecto Peltier. El fundamento de estos detectores está basado en el efecto fotoeléctrico, la conversión espontánea de radiación recibida en corriente eléctrica que ocurre en

algunos materiales. La sensibilidad del detector CCD depende de la eficiencia cuántica del chip, o lo que es igual, la cantidad de fotones que deben incidir sobre cada detector para producir una corriente eléctrica, por lo cual el número de electrones es proporcional a la cantidad de fotones recibida.

1.1.3 Microscopía Raman y equipos Raman portátiles

La espectroscopía Raman permite llevar a cabo medidas de líquidos, sólidos y gases. En la actualidad, hay dos técnicas de muestreo que han ganado popularidad, la microscopía Raman y la espectroscopía Raman portátil.

La microscopía Raman nace de la posibilidad de coleccionar el haz de fotones dispersados en *backscattering*, es decir, la colección de los fotones dispersados en 180° , de el mismo modo que el funcionamiento un microscopio, lo que hace completamente compatibles la espectroscopía Raman y la microscopía óptica. Esto, unido al hecho de que la señal Raman no depende del tamaño de la zona medida, sino del número de fotones que irradian la muestra.

Estos equipos permiten enfocar el haz en regiones del orden de micras, aumentando la selectividad y confiriendo una elevada resolución espacial, que permite que podamos medir heterogeneidades en el seno de muestras complejas.

Además, por la misma naturaleza de la técnica, resulta innecesaria la preparación de la muestra, su carácter no destructivo permite medir una muestra muchas veces variando las condiciones experimentales, buscando mejorar la relación señal/ ruido hasta medir un espectro de calidad sin que la muestra sufra daños (Bersani et al. 2016).

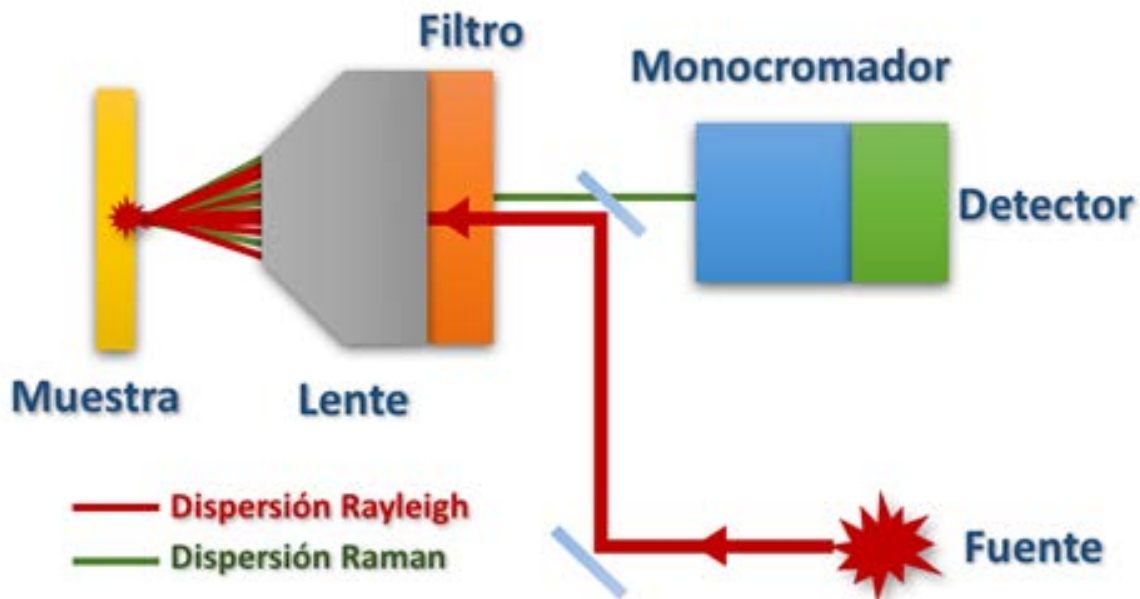


Figura 5. Esquema típico de un microscopio Raman (fuente:www.arquiberlab.com).

En la figura 5 aparece un equipo básico de microscopía Raman, en el que el haz de una fuente láser se conduce hasta la muestra haciendo pasar el haz por la lente óptica del microscopio, una vez ha interaccionado el haz láser en la muestra, se colecta la radiación dispersada por el mismo objetivo láser y se hace pasar por un filtro, un monocromador, y una red de difracción para llegar al detector y obtener una señal eléctrica correspondiente a los fotones dispersados de cada longitud de onda.

Los espectrómetros Raman de naturaleza portátil se han desarrollado para llevar a cabo medidas in-situ, de esta forma podemos realizar medidas allá donde se encuentre la muestra. Suelen estar equipados con sondas de fibra óptica por las que se irradia la muestra y se recoge la radiación dispersada e incluso pueden llevar acoplados objetivos de microscopio de largo alcance. Su diseño está optimizado para que el equipo sea muy estable y el usuario no tenga que realizar grandes ajustes antes de medir (Bersani et al. 2016).

La calidad de los espectros de los distintos equipos será muy distinta, a la hora de comparar espectros obtenidos de diferentes fuentes es obligatorio compararlos con un espectro obtenido en las mismas condiciones, ya que usando instrumentos diferentes existen diferentes contribuciones de los componentes espectroscópicos y su diferente calibración espectral, las fuentes de referencia deben ser claramente indicadas en las bases de datos (Bersani et al. 2016).

1.1.4 Empleo de técnicas Raman en muestras de interés histórico-artístico

Actualmente, la microscopía Raman es una de las técnicas más ampliamente usadas en el estudio de muestras de interés histórico-artístico, el principal motivo es que se trata de una técnica no destructiva y que no requiere una preparación de la muestra previa, además de posibilitar analizar de forma repetitiva una misma muestra variando los parámetros experimentales, como hemos descrito anteriormente.

La disponibilidad de dispositivos portátiles permite llevar a cabo análisis en los yacimientos o en museos sin necesidad de transportar las muestras a un laboratorio y ofrece la posibilidad de analizar objetos de tamaño grande o irregular que no son capaces de entrar en un compartimento de muestra de un equipo Raman convencional.

Otro aspecto importante que resaltar es la elevada resolución espacial que alcanzan estas técnicas permitiendo estudiar las pequeñas heterogeneidades presentes en las matrices que componen nuestra muestra, esto resulta idóneo en el estudio de pigmentos.

En la bibliografía pueden encontrarse multitud de ejemplos de aplicación de esta técnica (sola o en combinación con otras) para el estudio de materiales de interés histórico-artístico (Vandenabeele et al. 2006), (Vandenabeele et al. 2014).

2. EL SITIO ARQUEOLÓGICO DE CÁSTULO

El *oppidum* o ciudad ibero-romana de Cástulo (Linares, Jaén) fue el núcleo urbano más importante de la Oretania ibérica (Contreras de la paz, 1967) y, posteriormente, fue tomada por el imperio romano, llegando a ser sede episcopal en época bajo-imperial. Los autores clásicos otorgaron un especial reconocimiento a la ciudad de Cástulo debido a su particular protagonismo en el transcurso de la II Guerra Púnica. Su alianza con Roma durante este periodo le va a permitir una excepcional autonomía política.

Además de la ciudad amurallada, la zona arqueológica de Cástulo comprende una amplia superficie donde se encuentran necrópolis, factorías, infraestructuras públicas y otras instalaciones suburbanas relacionadas con la ciudad ibero-romana, conjuntamente coexisten otros asentamientos desde la prehistoria, algunos datados

de finales del siglo VIII a.C (Blázquez et al. 2000) hasta la Baja Edad Media, donde comenzó a perder importancia (García-Gelabert, 1991). Esta secuencia temporal tan completa, que ha llegado a nuestro tiempo en unas condiciones de conservación e integridad, constituye una porción significativa de toda la historia de la Península Ibérica.

Dentro de las 50 áreas que conforman el recinto de la ciudad de Castulo, se han realizado excavaciones en dos zonas distintas: el área 1, denominada por José María Blázquez como "conjunto arquitectónico del Olivar", ubicada en el centro geográfico de la ciudad (Blázquez et al. 1999) y el área 2, localizada al suroeste de la primera y donde se ha realizado gran parte de la labor arqueológica.

En este área se ha localizado un edificio de carácter público dedicado al culto imperial, de aproximadamente 33x12 m, el Edificio D, erigido supuestamente en honor al emperador Domiciano (Castro López, 2014) y que está constituido por diversas estancias con mosaicos y pinturas murales entre las que destaca la Estancia 1 o Sala del Mosaico de los Amores, y la estancia 6 donde se excavó el estuco que aquí se estudia, se sabe, a día de hoy, que este edificio nunca llegó a usarse, sino que fue demolido tras su destrucción debido posiblemente a un cambio en el poder, los muros aparecían derrumbados, y saqueados los minerales de mayor valor conforme avanzaba la excavación, lo cual indica que pudo ser usado como cantera para la construcción de otros edificios en la época romana



Figura 6. Recreación del edificio D (fuente: Jiménez Morillas, 2014).

En la figura 6 aparece simulada la hipótesis inicial de cómo sería el edificio D de culto imperial durante la época Romana, en el sitio arqueológico de Cástulo.

Los revestimientos de las pinturas murales que forman parte de algunas estancias como la Sala del Mosaico de los Amores se sitúan en el Alto Imperio romano, en un momento en el que la ciudad de Castulo alcanza su máximo esplendor convirtiéndose en una gran urbe con un próspero desarrollo y un alto crecimiento económico. La importancia de la ciudad se demuestra por las referencias que de ella se encuentran en los textos clásicos; escritores como Polibio, Plutarco, Estrabón, Apiano, Silio Itálico y Plinio así lo indican (Contreras de la Paz,1967).

Las circunstancias que han rodeado a Castulo, con su progresivo declive y el abandono durante siglos han facilitado que se conserven intactos hasta nuestros días considerables vestigios arqueológicos, dando lugar a una importante fuente de información en gran parte aún sin explotar.



Figura 7. Localización del Edificio D dentro el conjunto Arqueológico de Cástulo (fuente: Google Maps).

2.1 Antecedentes

En la actualidad hay una ausencia casi total de análisis arqueométricos de la zona arqueológica de Cástulo. Tan sólo pueden reseñarse dos estudios puntuales realizando análisis químicos. El primero sobre la pintura de dos fragmentos de uno de los muros de la habitación del emblemático mosaico de Los Amores (López, et al., 2015) empleando microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDX) y difracción de rayos X (XRD). En este estudio se corroboran las técnicas que en los textos clásicos vienen plasmadas en cuanto al tratamiento de los revestimientos, pudiendo diferenciarse unos cuatro estratos de mortero (Martínez, 2015), de espesor y granulometría de más árido a más espeso cuanto más se acercan a la superficie, lo cual indica la presencia de aglomerante, se corrobora también que la elaboración del muro ha sido ejecutado al fresco con retoques al seco, identificándose algunos pigmentos típicos de la paleta romana: blanco de cal, negro de humo, hematites, además de otros de gran calidad como el azul egipcio empleado junto con tierras verdes para elaborar el color verde.

También existen estudios realizados sobre cerámica extraída en el Área 3 del complejo Arqueológico, se realizaron análisis a dos recipientes de origen ibero empleando espectroscopía Raman y difracción de rayos X, ambos fueron elaborados mediante una cocción oxidante, el análisis Raman determinó que las decoraciones de color rojo se debían a hematites, del análisis elemental se reveló una alta concentración en hierro elemental que permitía la adición de una cantidad extra de arcilla rica en hematites que da lugar a la decoración (www.arquiberlab.com).

En lo que se refiere al análisis de paredes decoradas en otros yacimientos en contextos arqueológicos de origen romano, si que podemos encontrar información

En la tabla bajo estas líneas se muestra una variedad de los materiales encontrados más frecuentemente en función del color de la decoración aplicada en estudios en los que se emplea la técnica de microscopía Raman.

Color	Mineral decoración pigmento	Referencia
Rojo	Hematites y Goethita calcinada	(Aliatis et al. 2009) (Miriello et al. 2018)
Amarillo	Goethita y limonita	(López et al. 2016) (Villar et al 2005)

Verde	Azul egipcio y tierra verde	(Jorge-villar et al. 2016) (Baraldi et al. 2006)
Blanco	Carbonato cálcico	(López et al. 2016) (Chiriu et al. 2014)
Azul	Azul egipcio y calcita	(Aliatis et al. 2009) (Villar et al 2005)

Tabla 2. Colores típicos de la paleta romana junto con sus respectivos pigmentos (fuente: elaboración propia).

3. OBJETIVOS

El objetivo de este estudio es la identificación de los minerales usados como base para la elaboración de los diferentes pigmentos empleados en la decoración de un estuco que formaba parte de un mural procedente de una de las estancias del edificio D, del yacimiento ibero-romano de Cástulo, con una datación aproximada entre los siglos I y II a.C.

Esta identificación permitirá a los arqueólogos, profundizar en su conocimiento acerca del nivel de desarrollo tecnológico en la época así como en los usos y costumbres presentes en la sociedad romana del siglo I al III d.C., Así, los resultados servirán como herramienta fiable en la que podrán apoyarse historiadores y arqueólogos para contextualizar y situar en la historia de forma más exacta las rutas comerciales y en definitiva la sociedad de la ciudad de Castulo durante la ocupación romana. Finalmente, los datos obtenidos serán de gran valor para diseñar estrategias de conservación de los materiales encontrados en el yacimiento, así como para su restauración.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Muestra



Figura 8. Imagen de nuestra muestra, Estuco de origen Ibero-Romano.

En la muestra (figura 8) se halla representado un Lar (Dios romano del hogar) ataviado con un manto y portando en su mano izquierda un cuerno de la abundancia.

Está compuesto por 4 colores principales: rojo, amarillo, blanco y verde además de por un tono rosado en el manto que envuelve al Lar. El fondo del estuco está decorado rojo y amarillo dispuesto de forma que dan lugar a rectángulos, separados entre ellos por líneas blancas. Por encima del Lar y sobre el fondo rojo hay una franja de color verde en la que en el pasado habría algún tipo de motivo dibujado en blanco, del cual queda una pequeña silueta blanquecina

La muestra se encuentra en un aceptable estado de conservación, teniendo en cuenta que ha permanecido cientos de años bajo unas condiciones medioambientales adversas. Presenta fracturas que dan lugar a 7 fragmentos que se han sometido a un proceso de limpieza en el momento de su extracción que consiste solo en retirar la tierra que pueda cubrir a la muestra sin aplicar ningún tipo de disolvente ni agente de limpieza.

Como se ha mencionado, el estuco fue recuperado en la estancia 6 del edificio D del área 2 del yacimiento arqueológico de Cástulo. En cuanto a la cronología de nuestra muestra hay controversia, una corriente de pensamiento sitúa al estuco temporalmente en finales del siglo I d.C, para otros concuerda mejor con la época a partir del siglo II d.C. (Blázquez et al.,2000).

Según se recoge en la bibliografía para muestras similares recuperadas en yacimientos de la civilización romana datados también alrededor de los siglos I a II d.C, el estuco pudo ser elaborado haciendo uso de la técnica al fresco (Martínez, 2015). Según este método, los pigmentos amarillos y rojos se aplican sobre el mortero aun fresco, fijándose al soporte mediante un proceso de carbonatación. Una vez seco, se aplicaron los el resto de colores haciendo uso de una técnica llamada temple, empleando algún tipo de aglutinante para fijar el color.(Mora et al. ,2003).

El acabado brillante y pulido de las pinturas y la ausencia de jornadas se pueden deber a un proceso de *ganosis*, que consiste, según los autores clásicos, en proteger las pinturas mediante la aplicación de cera sobre las mismas. Una vez seca esta cera se calentaba con planchas de hierro para ilustrarlas (Mora et al. 2003)

4.2 Descripción de los equipos empleados

El estudio del estuco se ha realizado haciendo uso de dos equipos de espectroscopía Raman, un equipo portátil y un equipo de sobremesa, ambos accionados mediante un ordenador con el software adecuado y equipados con un microscopio óptico con lentes de diferentes aumentos para facilitar el correcto enfoque de nuestro haz láser sobre la muestra, las características concretas de cada espectrómetro vienen resumidas en una tabla bajo estas líneas.

Equipo	Modelo	Láser	Accesorios
<u>Portátil</u> B&W Tek	InnoRam	De diodo (785 nm)	Sonda y trípode con regulación micrométrica 3D
<u>Sobremesa</u> Renishaw	Inviarn	De diodo e ión Argón (785nm y 514.5nm)	Zona de medida protegida de radiación externa por escafandra y regulador micrométrico 3D

Tabla 3.Propiedades de los espectrómetros Raman empleados en este estudio.

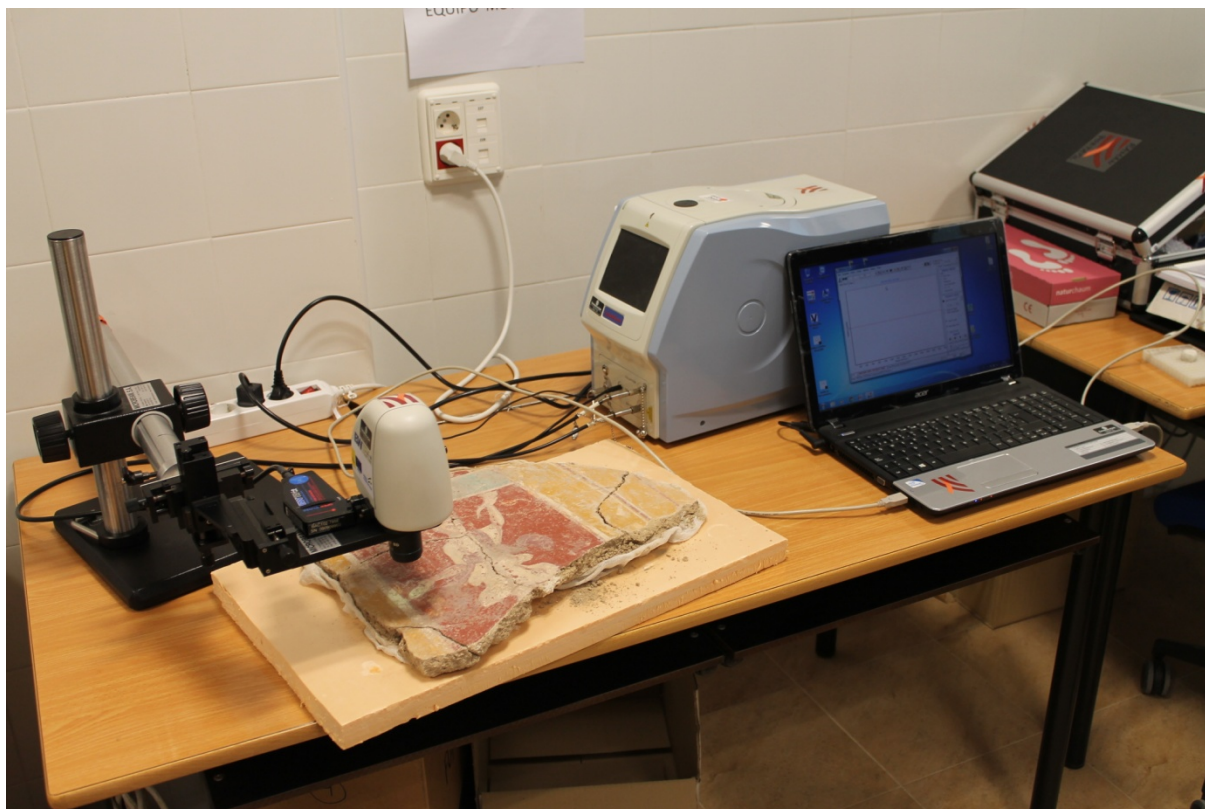


Figura 9. Equipo Raman portátil del instituto universitario de investigación en arqueología Ibérica (Fuente: elaboración propia).

4.3 Procedimiento experimental

El procedimiento de medida consiste en situar la muestra bajo el objetivo del microscopio y llevar a cabo el enfoque de la misma con ayuda de los binoculares (equipo sobremesa) o de una cámara con la que va equipada el cabezal del microscopio que envía imágenes a nuestra pantalla del ordenador.

La elevada resolución espacial (del orden de micras) de la que está dotada esta técnica, permitirá centrarnos en el estudio de heterogeneidades (pigmentos) en el seno de nuestra muestra, cuya superficie es bastante compleja.

Una vez enfocada la muestra y seleccionada la región de medida e iremos seleccionando las condiciones experimentales adecuadas que permitan la obtención de espectros Raman con una elevada relación señal/ruido evitando la fotodegradación de la muestra, con ayuda del software del equipo. Estas variables, son, principalmente la potencia del láser, el tiempo de exposición al mismo y el número de adquisiciones que se promediarán para obtener un espectro.

Otra modalidad es la medida con sonda de fibra óptica, que os permite llevar a cabo el equipo portátil. En este caso, el procedimiento no requiere el enfoque de la muestra con el microscopio: simplemente apoyando la sonda sobre la muestra de

forma perpendicular y tras elegir unas condiciones iniciales de medida, se empiezan a adquirir espectros mientras se van variando dichas condiciones para obtener espectros de calidad razonable (medidas en continuo). Cabe decir que en esta modalidad se pierde resolución espacial, dado que el haz de laser que sale por la sonda alcanza los varios milímetros, por lo que se obtienen mejores resultados si la medida presenta una superficie más o menos homogénea y, en cualquier caso, los espectros obtenidos suelen tener una relación señal-ruido más baja. Por otra parte, esta metodología permite llevar a cabo medidas rápidas y probar muchas condiciones experimentales variando continuamente el punto de medida (sin necesidad de enfocar) .

Finalmente, la identificación de las especies estudiadas en Raman se llevan a cabo por comparación del espectro Raman obtenido experimentalmente con los espectros de especies conocidas que pueden encontrarse en bases de datos de minerales empleados en la elaboración de pigmentos disponibles en la bibliografía científica, así como en recursos on-line como la base de datos RRUFF (www.ruff.info)

5. RESULTADOS

A lo largo del estudio realizado, se obtuvieron espectros Raman de los puntos que aparecen marcados en la figura 10. De todos ellos, los puntos que aparecen marcados en color rojo son aquellos que serán presentados a continuación, ya que han sido considerados como representativos del conjunto de medidas realizadas.

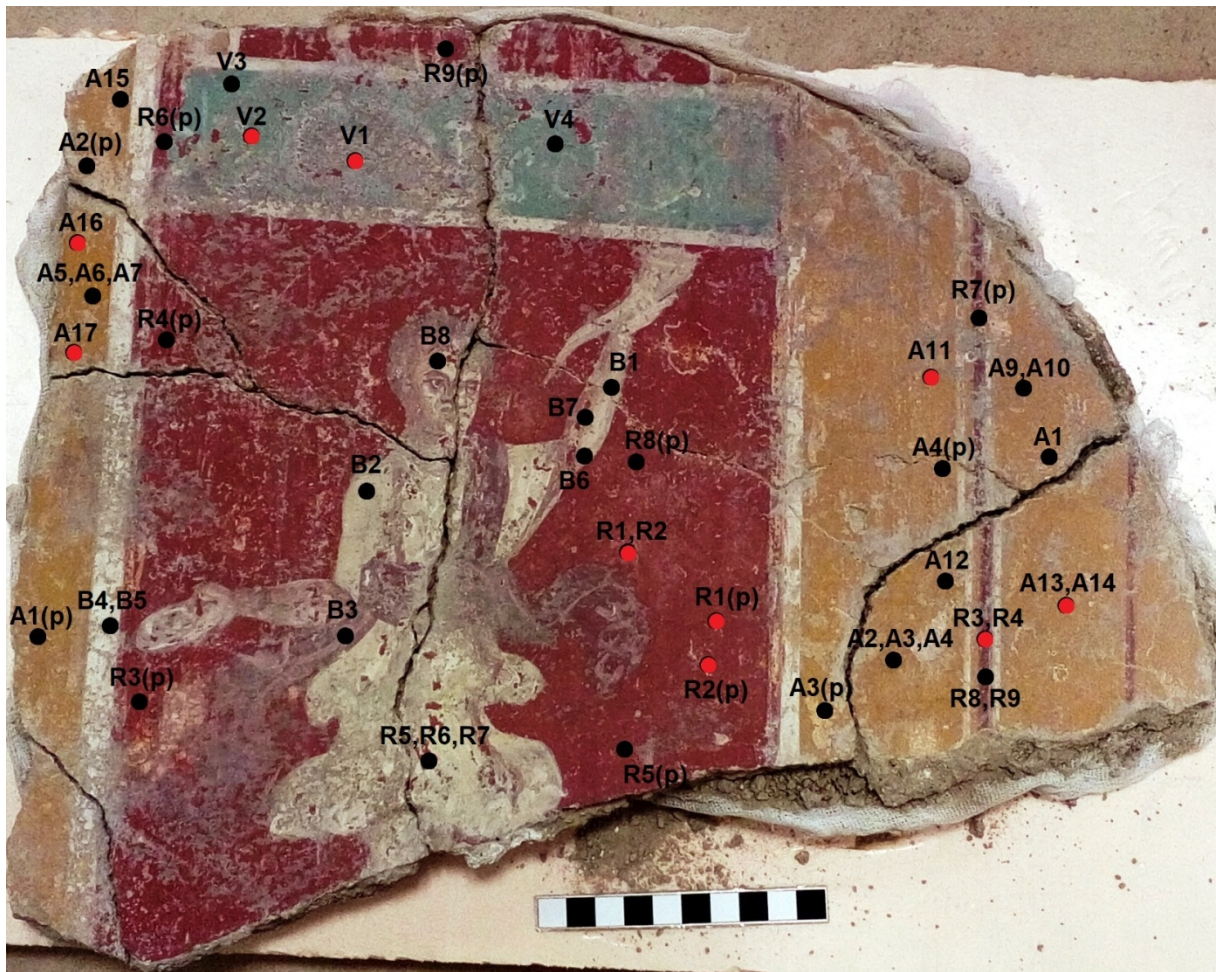


Figura 10. Regiones donde hay registros de espectros de la muestra.

5.1 Color Rojo

El análisis de las regiones rojas de la muestra se llevó a cabo siguiendo dos metodologías distintas con el equipo Raman portátil (785 nm): por un lado, se trabajó con el cabezal del microscopio acoplado a la sonda de salida del haz láser y, por otra parte, solo con sonda.

En la figura 11 se muestra una vista de la superficie de la región coloreada en rojo empleando dos objetivos distintos. En la imagen se aprecia la heterogeneidad de la superficie y como la lente de 50x permite una observación más clara de la superficie coloreada que la de 20x.

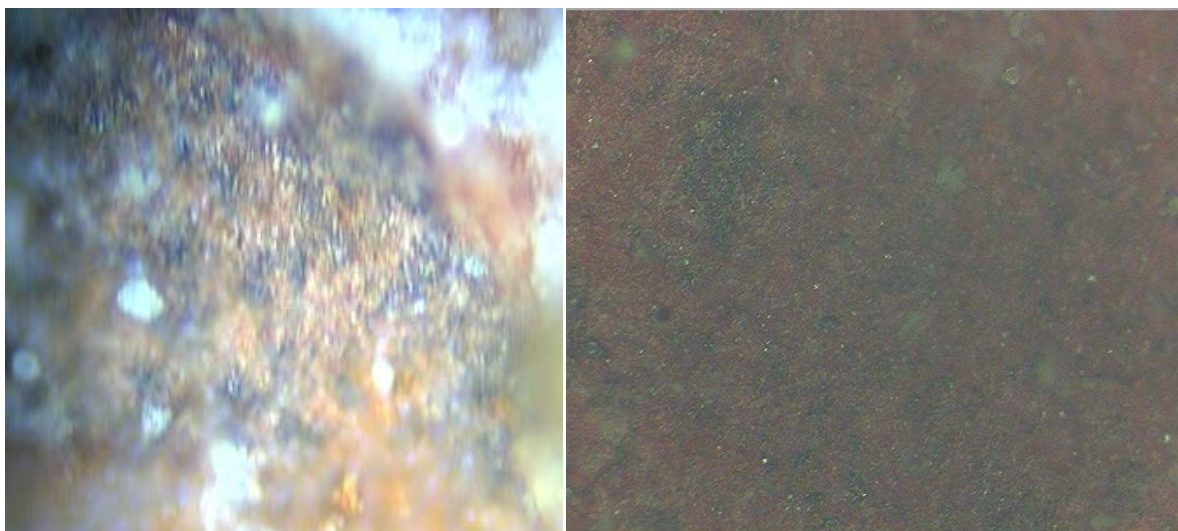


Figura 11. Imágenes tomadas con el microscopio óptico con lente de 20 aumentos en la zona R3 (derecha) y 50 aumentos en la zona R1 del estuco (izquierda).

En las figuras 12 y 13 se muestran las condiciones experimentales específicas y los perfiles espectrales en dos puntos distintos, obtenidos empleando las lentes del microscopio para enfocar la muestra. Por otra parte, las figuras 14 y 15 muestran los espectros Raman obtenidos aplicando radiación láser sobre otras dos regiones de la muestra directamente con la sonda de fibra óptica. como puede apreciarse en las figuras, los perfiles espectrales son similares, aunque los registros realizados con el cabezal de microscopio acoplado presentan una mejor relación señal/ruido, que queda evidenciada por la mayor intensidad de los picos en la región de entre 200 y 400 cm^{-1} y en la presencia de una señal distinguible alrededor de los 600 cm^{-1} que no se aprecia cuando se trabaja con la sonda.

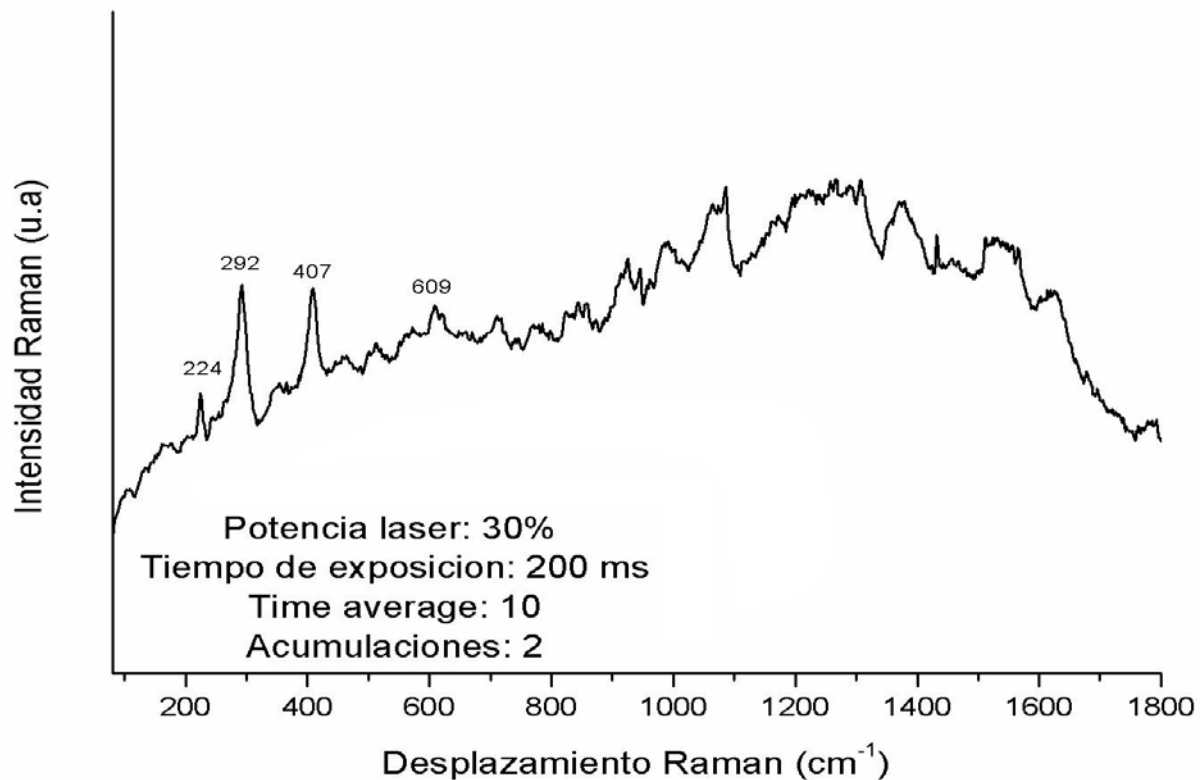


Figura 12. Espectro Raman del color rojo en el punto R3, medido con el equipo portátil equipado con microscopio óptico.

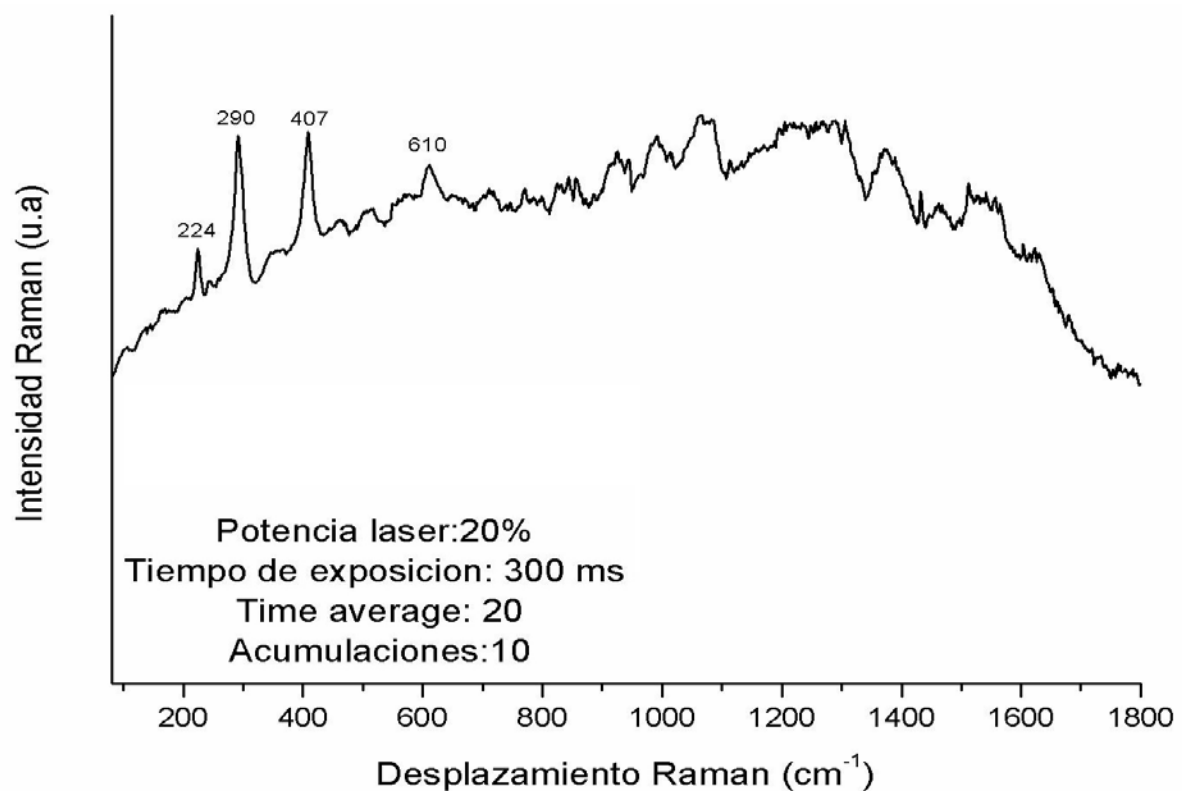


Figura 13. Espectro Raman del color rojo en el punto R1, medido en el equipo portátil equipado con microscopio óptico.

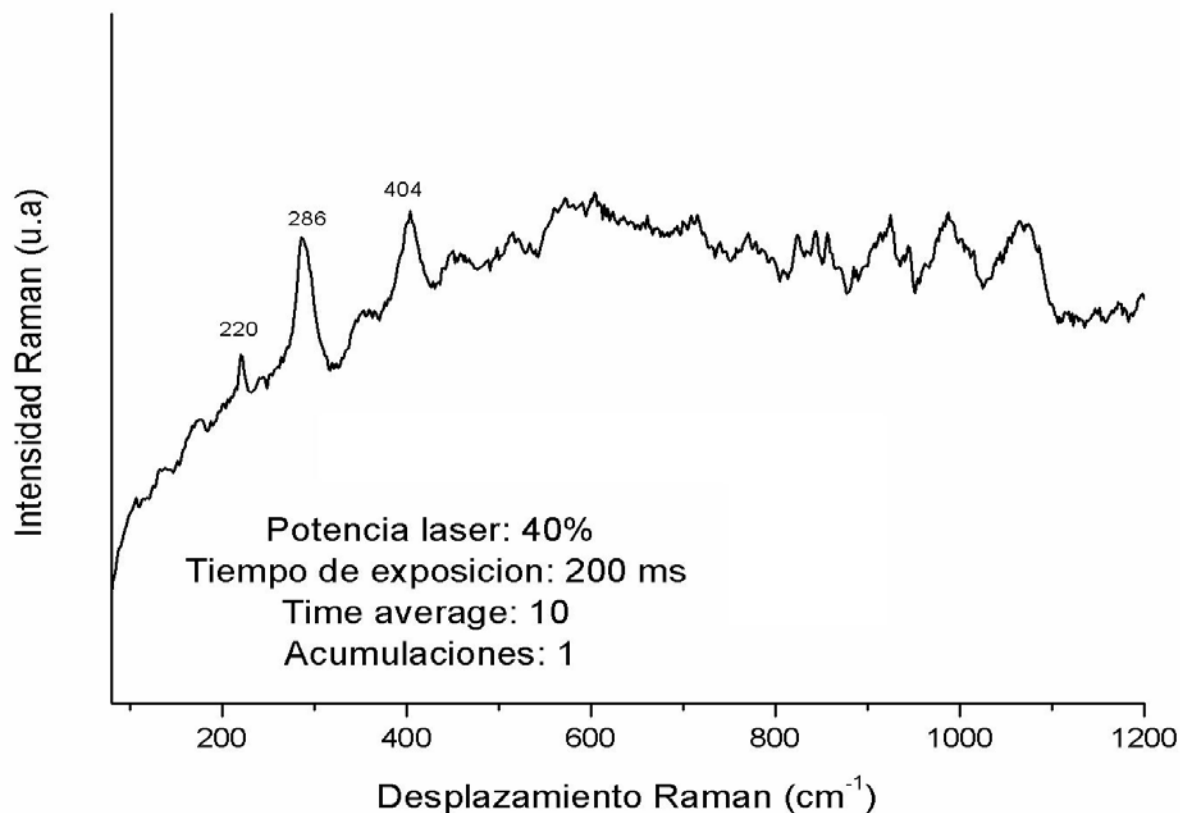


Figura 14. Espectro Raman del color rojo en el punto R1(p), medido en el equipo portátil equipado con sonda para la medida portátil.

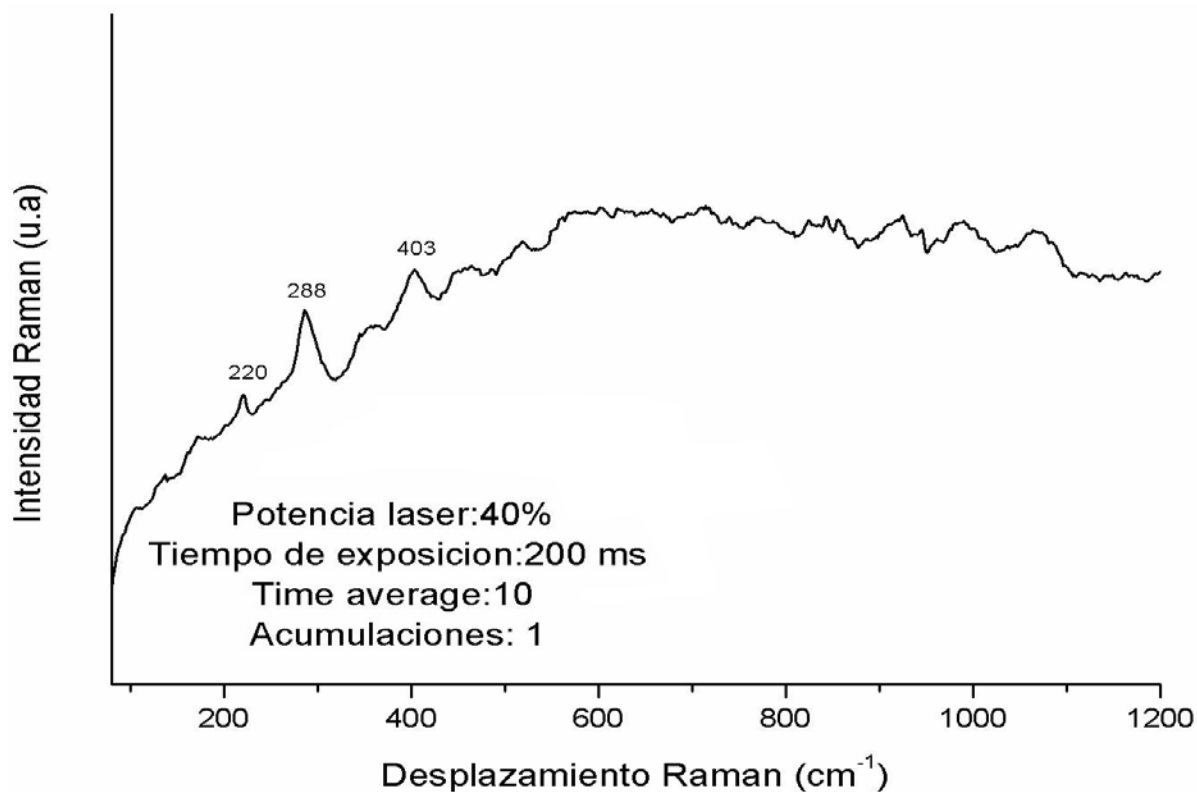


Figura 15. Espectro Raman del color rojo en el punto R2(p), medido en el equipo portátil equipado con sonda para la medida portátil.

En cualquier caso, cualquiera que sea la metodología de medida, en los espectros se aprecian de forma repetitiva bandas en torno a 224,290, 410 y 610 cm^{-1} , bandas características de la presencia de óxido de hierro, concretamente de hematita (Fe_2O_3), (www.ruff.info).

Este material, se encuentra presente desde la antigüedad en elementos decorados en color rojo de muy diversa índole, ya ha sido identificada mediante espectroscopía Raman por otros autores en otros muros de origen romano datados de la misma época. (Miriello et al. 2018) (Aliatis et al. 2009).

Las señales que aparecen por encima de los 620 cm^{-1} en todos los espectros no pueden asignarse a ninguna especie concreta y varían dependiendo de la metodología de medida, por lo que se consideran ruido de fondo.

5.2 Color Amarillo

En la figura 16 se muestran dos microfotografías de la zona coloreada en amarillo de la muestra. Se observa en el punto denominado A16, y como los nódulos de color amarillo aparecen rodeados de una matriz blanquecina.

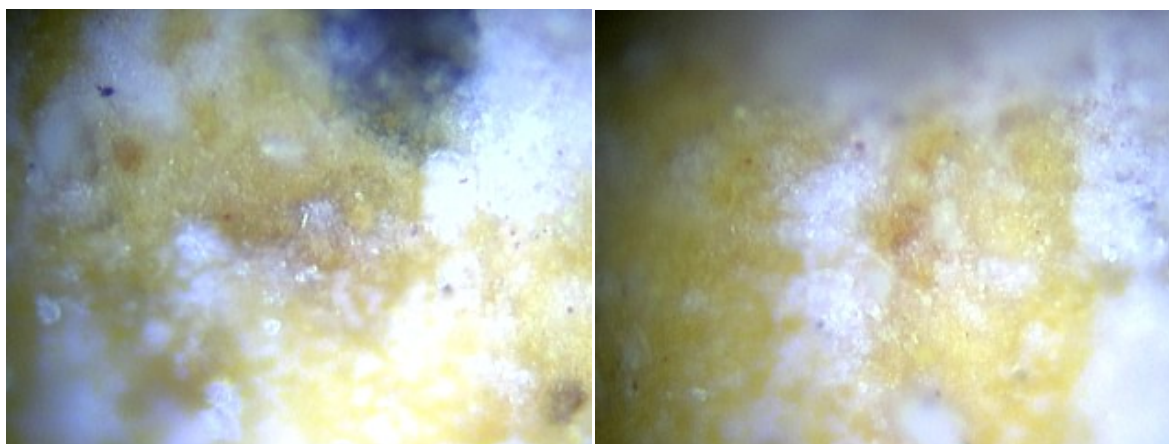


Figura 16. Imágenes tomadas con un microscopio de 50 aumentos sobre las zonas A16 y A17 de las muestras.

En la identificación de la composición del pigmento empleado para decorar la región amarilla se ha empleado asimismo una doble estrategia: el uso de enfoque con microscopio, en este caso con dos láseres distintos: 785nm (equipo portátil) y 514.5nm (equipo sobremesa). Los espectros obtenidos se muestran en las figuras 17 y 18, respectivamente junto con las condiciones experimentales específicas de su obtención.

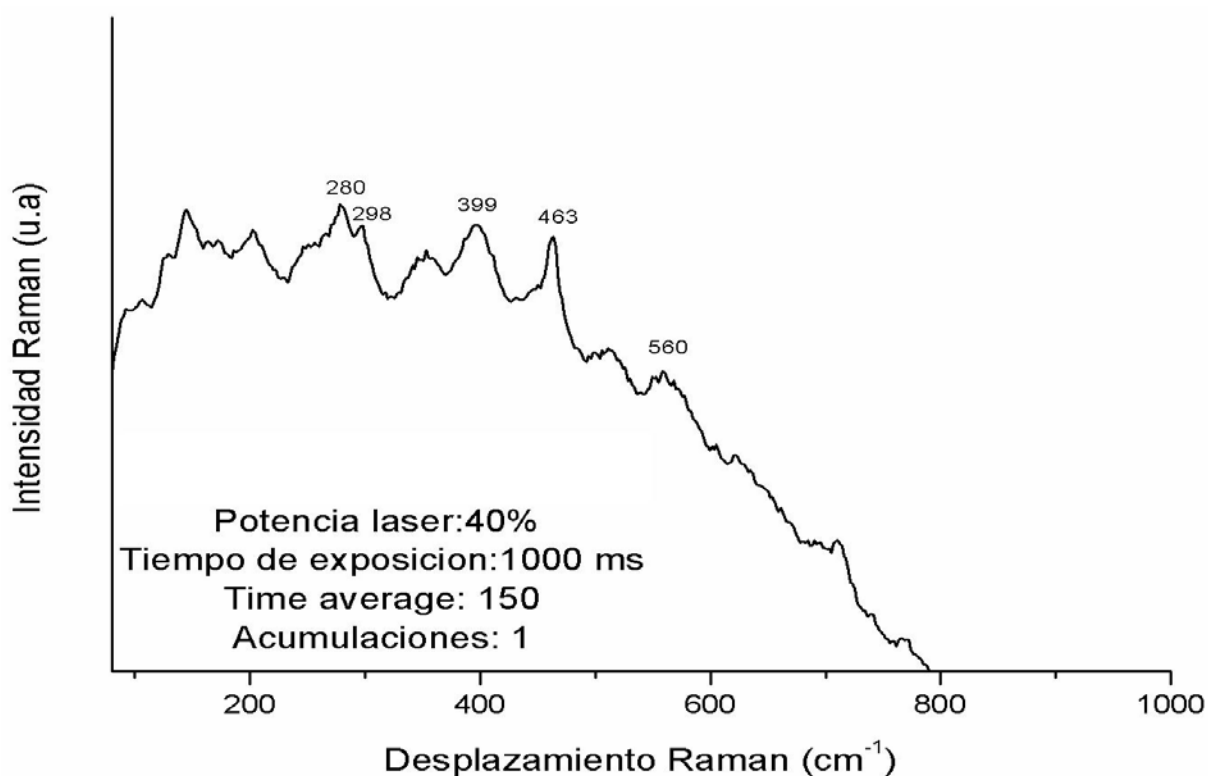


Figura 17. Espectro Raman obtenido en la Región amarilla del estuco, concretamente en A11 con un láser de 785 nm.

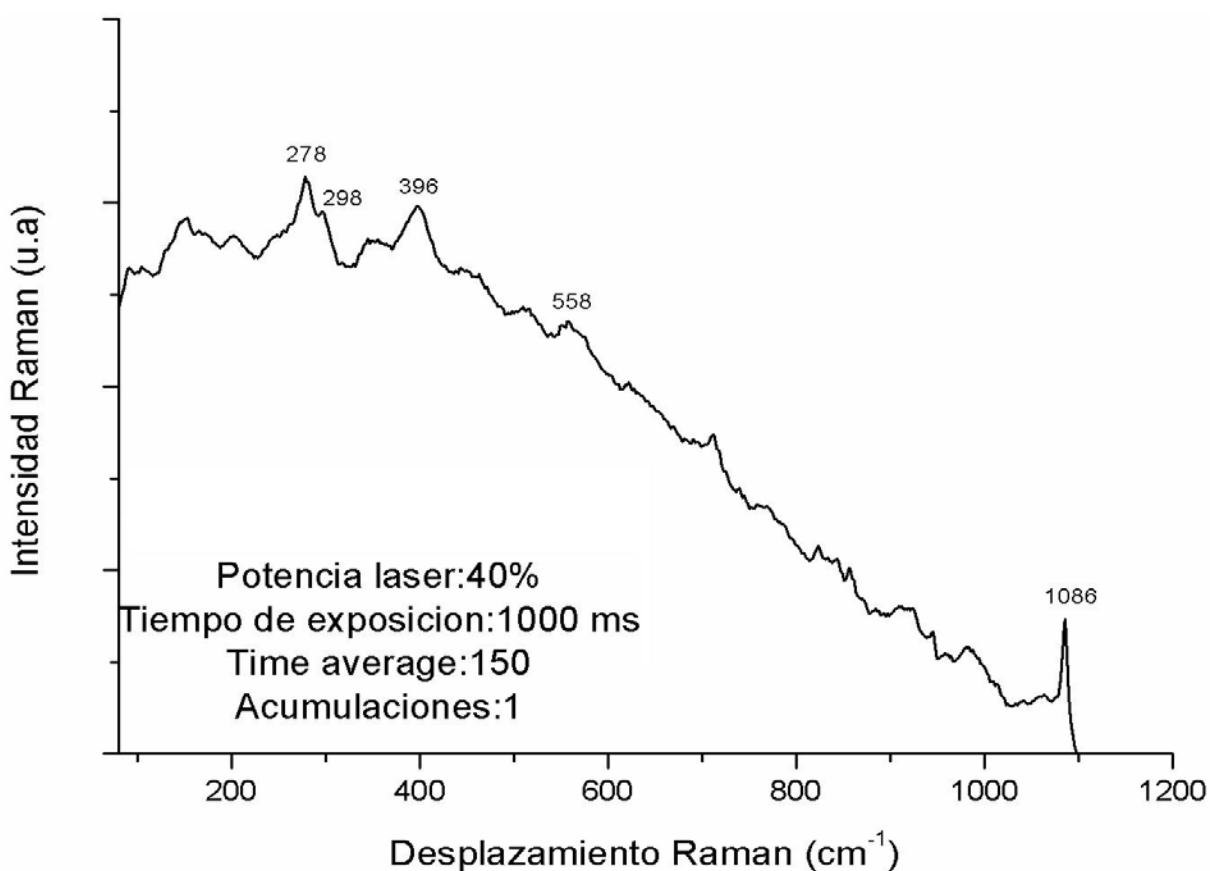


Figura 18. Espectro Raman obtenido en la Región amarilla del estuco, concretamente en A13 con un láser de 785 nm.

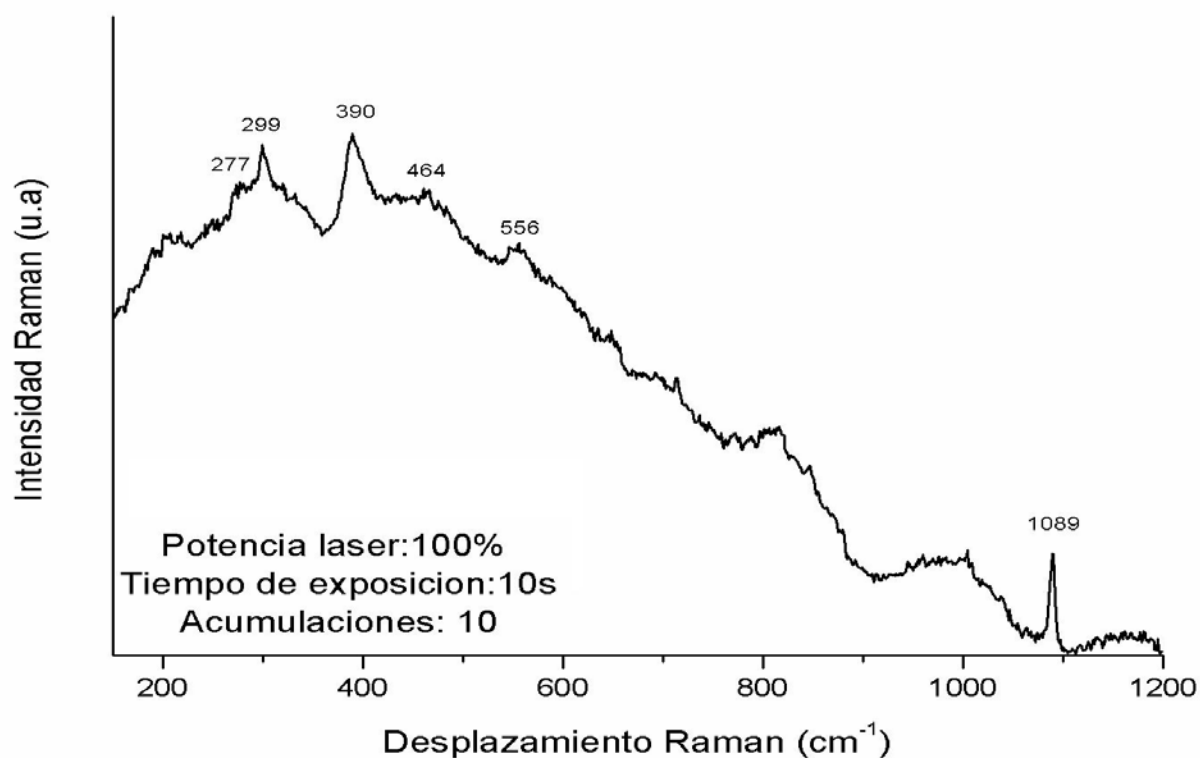


Figura 19. Espectro Raman correspondiente a la región amarilla, obtenido en el punto A16 de la muestra, con el equipo de sobremesa y un láser de 514.5 nm.

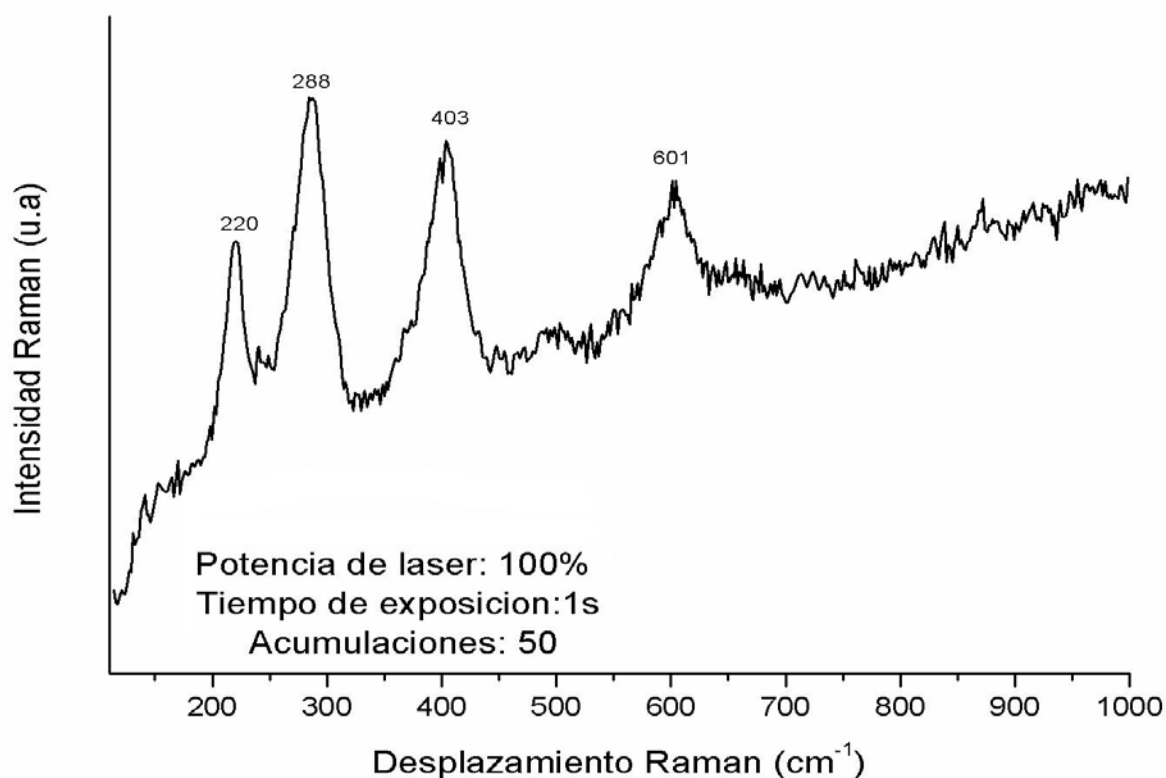


Figura 20. Espectro Raman correspondiente a la región amarilla, obtenido en el punto A17 de la muestra, con el equipo de sobremesa y un láser de 514.5 nm.

Los perfiles son semejantes, aunque en el equipo de sobremesa se observa una mejor relación señal/ruido. El cambio de láser repercute asimismo en el cambio en

las intensidades relativas de algunas bandas. En cualquier caso, como se muestra, los espectros presentan bandas a, aproximadamente, 290, 390, 460 y 555 cm^{-1} . Este perfil se corresponde con el espectro Raman de la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$)(www.ruff.info). La presencia de este mineral en pigmentos empleados en la decoración de paredes romanas de esta época ha sido previamente evidenciada por otros autores (López et al.2016),(Villar et al.2005).

Cabe destacar también, en el caso de los espectros de las figuras 18 y 19 la presencia de un pico en torno a 1086 cm^{-1} característico de la presencia de carbonatos de calcio. Su aparición se corresponde con el fondo blanco observado en las microfotografías y formaría parte del fondo sobre el que se aplicó el pigmento.

5.3 Color Verde

Las imágenes de la figura 21 se corresponden con la región verde de la muestra observada a 50 aumentos. En esta región se observa una matriz amarillenta o verdosa en la cual hay unos nódulos de color azul intenso.

En este caso se trabajó exclusivamente con el equipo de sobremesa, concretamente con la línea de excitación de 514.5nm (no se obtuvieron señales con el láser de 785nm en ninguno de los dispositivos empleados).

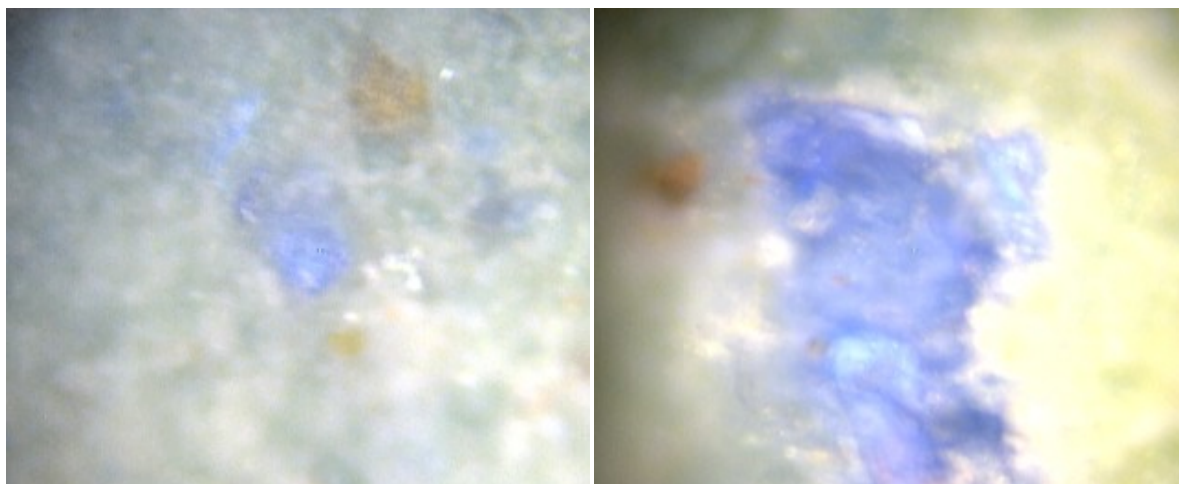


Figura 21. Imágenes tomadas con un microscopio de 50 aumentos sobre la zona verde de la muestra en V1 y V2 respectivamente.

Los espectros que se muestran (figuras 22 y 23) bajo estas líneas se corresponden con los nódulos de color azulado que se observan en las microfotografías.

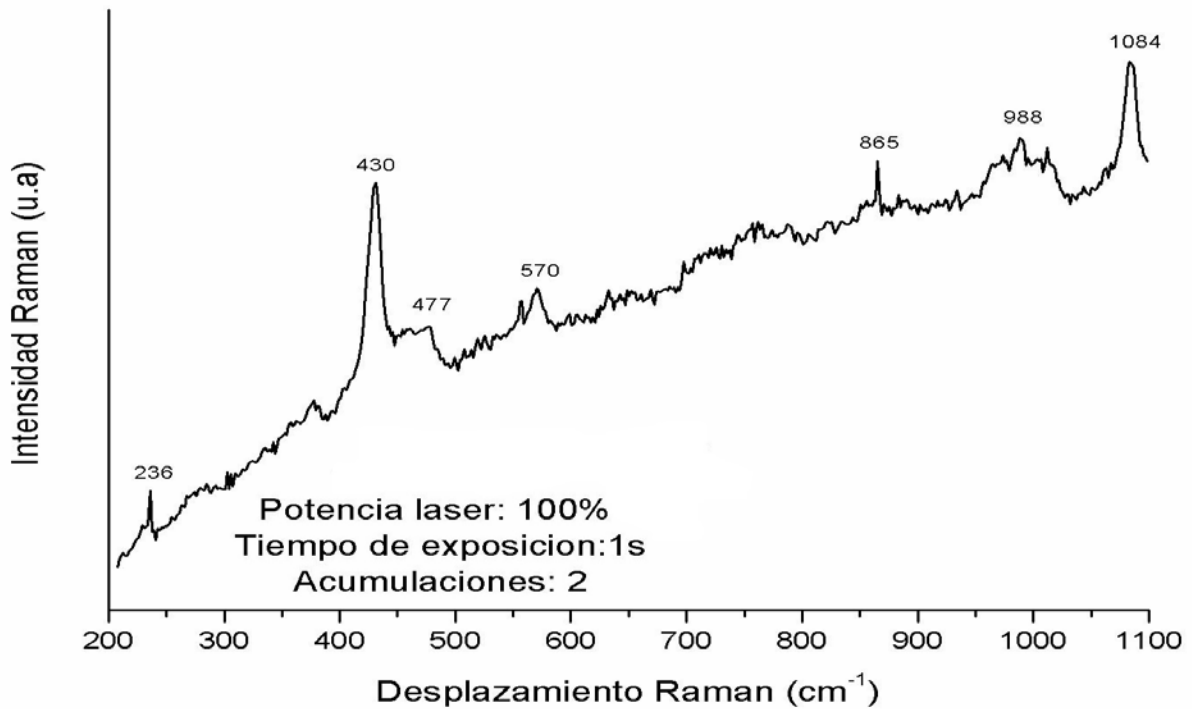


Figura 22. Espectro Raman de la región verde correspondiente al punto V1, medido con un láser de 514.5 nm.

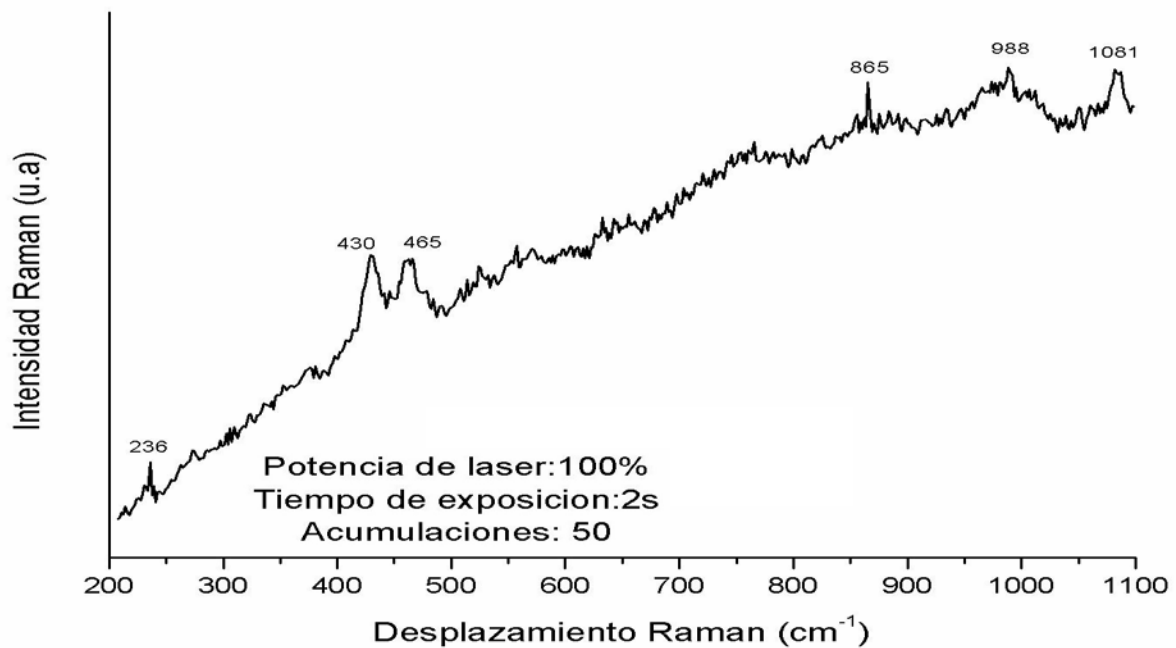


Figura 23. Espectro Raman de la región verde en V2, medido con un láser de 514.5nm.

Estos espectros presentan bandas en 1081, 988, 865, 465, 570, 430 y 236 cm⁻¹, de las cuales la banda 465 es típica del cuarzo SiO₂, Las bandas de 430, 236 cm⁻¹ corresponden con la cuprorivaita (Smith et al. 1999) (Boschetti et al. 2008), esta

combinación de cuprorivalita y cuarzo y/o calcita es típica del pigmento sintético llamado "azul egipcio", (Bell et al. 1997). El uso del azul egipcio como pigmento es bien conocido desde la antigüedad y se ha empleado profusamente en muchas civilizaciones, incluyendo la romana, donde también se ha documentado su presencia con anterioridad (Baraldi et al. 2006), (Jorge-villar et al. 2016).

6. CONCLUSIONES Y ACCIONES FUTURAS

1) Durante el desarrollo del presente trabajo se ha podido determinar correctamente la composición de los minerales usados en la elaboración de los pigmentos rojo y amarillo de la muestra estudiada. Estos son minerales férricos, concretamente hematita y goethita, respectivamente, y coinciden con los materiales empleados en la decoración de muros en otros yacimientos de contextos arqueológicos romanos y cronologías alrededor de los s.I y II d.C.

2) Además, se ha podido identificar la presencia de azul egipcio en parte del fragmento de pared de color verde. No obstante, no puede descartarse la presencia de otras especies (se observa una matriz verdosa-amarillenta) que no han podido identificarse durante el desarrollo del trabajo

3) Se han testado diferentes metodologías de trabajo empleando, para la medida de espectros Raman, dos equipos distintos en diferentes condiciones. Se ha comprobado que el equipo de sobremesa y el portátil trabajando con el cabezal de microscopio montado, ofrecen resultados similares, mientras que cuando el enfoque del haz láser se hace directamente con la sonda de fibra óptica, empeoran sensiblemente las relaciones señal/ruido. Al cambiar de láser (muestra amarilla) solo se observan algunas ligeras variaciones en la relación de intensidades de algunas bandas espectrales.

4) Los resultados obtenidos en este estudio podrán ser de utilidad para obtención de conclusiones de carácter histórico-artístico, así como para plantear estrategias de restauración-conservación.

A pesar de los esfuerzos realizados, puede decirse que el trabajo sobre el fragmento de muro decorado no ha terminado, quedando aún mucha información que es susceptible de ser extraída del mismo y que motivaría que se siguiera insistiendo en su estudio:

- 1) A pesar de los numerosos intentos realizados, no se ha podido identificar la composición del pigmento blanco. Con todas las condiciones experimentales probadas, obtendremos un espectro con un gran fondo de fluorescencia que oculta las bandas Raman. Esto es muy probablemente debido a que se pudo haber usado algún tipo de aglutinante orgánico (Cuní,2016) que ayudara a fijar el pigmento, una posibilidad sería que este color fuese tratado por un proceso de *ganosis* con algún tipo de cera como ya hemos comentado anteriormente, lo cual explicaría la fluorescencia intrínseca del blanco o que el pigmento se empleara según la técnica de temple o encáustica. Una posibilidad que quedaría por testar para obtener un espectro libre de fluorescencia sería usar un láser de longitud de onda más larga para estudiar los pigmentos de este color, como puede ser el láser Nd-YAG, que reduciría considerablemente el *background* de fluorescencia obtenido en la medida
- 2) Como se ha mencionado, la composición de la parte verde del fragmento no ha sido revelada completamente
- 3) Se ha hecho algún intento infructuoso de determinar la composición del pigmento empleado en la decoración del manto rosado que envuelve al Lar, nuevamente debida a la aparición de un fuerte *background* de fluorescencia. Cabría plantearse emplear un láser de longitud de onda distinta o bien probar con técnicas de análisis cromatográficas, considerando el origen del rosa en un pigmento orgánico (tipo alizarina) que era de común uso por los romanos en esa época. En este caso el análisis sería destructivo.
- 4) El estuco ha sido analizado usando técnicas de análisis elemental donde se ha detectado la presencia de mercurio, lo cual indica que puede existir cinabrio presente en la muestra, pero aún no ha sido identificado. El uso del cinabrio, que es un pigmento muy valioso y caro en la época, podría informar acerca de la importancia de la estancia donde se encontró el fragmento.
- 5) Finalmente, sería interesante considerar la posibilidad de hacer un estudio de los posibles aglutinantes orgánicos que pueden estar presentes en el color blanco, haciendo uso de GC-MS o HPLC-MS, con el objetivo de determinar la naturaleza del aglutinante orgánico que pudo ser usado para fijar el color blanco al fresco y de este modo justificar la fluorescencia que aparecen en nuestras medidas y tratar de conocer mejor la técnica de fabricación del mismo

7. BIBLIOGRAFÍA

- Aliatis I., Bersani D., Campani E., Casoli A., Paolo Lottici P., Mantovan S. and Marino I.G., (2009), Pigments used in Roman wall paintings in the Vesuvian area.
- Baraldi P., Bonazzi A., Giordani N., Paccagnella F. and zannini P., (2006), Analytical characterization of roman plasters of the '*Domus Farini*' in Modena
- Bell IM., Clark RJH., Gibbs PJ., (1997) Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments. *Spectrochim Acta A* 53:2159-2179
- Bersani D., Conti C., Matousek P., Pozzi F. and Vandenabeele P.,(2016) Methodological evolutions of Raman spectroscopy in art and archeology, *Anal methods*,8,8395.
- Blázquez J.M., García-Gelabert M.P.,(2000) *Secuencia histórica de Cástulo*
- Blázquez Martinez J.M y García-Gelabert M.P., (1999): *Castulo, Jaén, España: II. El conjunto arquitectónico del Olivar*, BAR International Series 789.
- Boschetti C., Corradi A. , Baraldi P. (2008) Raman characterization of painted mortar in Republican roman mosaics. *J Raman Spectrosc* 39:1085-1090
- Castro M., (2014): Cástulo en movimiento: Avances del proyecto Forvm MMX (2011-2012). *Revista Siete Esquinas*, 6. Número monográfico.
- Chiriu D., Carlo Ricci P., Polcaro A., Braconi P., Lanzi D., Nadali D. (2014) Raman Study on Pompeii Potteries: The Rol of Calcium Hydroxide on the Surface Treatment
- Contreras de la paz R., (1967): «La cuestión del nombre», *Revista Oretania*, 25-26-27, 9.
- Cuní J. (2016), What do we know of Roman wall painting technique? Potential confounding factors in ancient paint media analysis
- Diem M., (2015) *Modern Vibrational Spectroscopy and Micro-Spectroscopy: Theory, Instrumentation and Biomedical Applications*, Ed. Wiley, pags 104-122, 242-243
- García-Gelabert M.P., (1991): «El yacimiento arqueológico de Cástulo», *Arte, sociedad, economía y religión durante el Bajo Imperio y la Antigüedad Tardía*, VIII, 289-304.
- Jiménez Morillas Y., (2014) El posible edificio de culto imperial, Una reflexión forzosamente penúltima, *revista siete esquinas*
- Jorge-Villar S.E., Rodriguez Temiño I., H.G.M. Edwards, A. Jiménez hernández, J.I. Ruiz Cecilia, I. Miralles, (2016) The Servilia tomb: an architecturally and pictorially important Roman building

- López Martínez T., López cruz O., García Bueno A., Calero-Castillo A.I., Medina Flórez V., (2016) Las pinturas murales de Castvlo. Primeras aportaciones a la caracterización de materiales y técnicas de ejecución
- Martínez T.L., (2015) The wall paintings in the archaeological site of castvlo. Conservation difficulties and intervention methodology (Arqueología y Territorio,12:165-175)
- Miriello D., Bloise A, Crisci G.M., De Luca R., De Nigris B., Martellone A., Osanna M., Pace R., Pecci A. and Ruggieri N., 2018, Non-Destructive Multi-Analytical Approach to Study the Pigments of Wall Painting Fragments Reused in Mortars from Archaeological Site of Pompeii (Italy)
- Mora P., Mora L., Philippot P., (2003): *La conservazione delle pitture murali*, Ed. Compositori, ICCROM, 2ª edición.
- Smith E., Dent G., Modern Raman Spectroscopy, A Practical Approach, (2005) Chapter 1: Introduction, Basic Theory and Principles pages 4-9
- Smith DS., Barbet A.,(1999) A preliminary Raman microscopic exploration of pigments in wall paintings in the Roman tomb discovered at Kertch, Ukraine, in 1984. J Raman Spectrosc 30: 319-324 .
- Vandenabeele P., Edwards H.G.M. and Jehlička J., (2014) The role of mobile instrumentation in novel applications of Raman spectroscopy: archaeometry, geosciences and forensics, Chem, Soc, Rev, **43**,2628.
- Vandenabeele P., Edwards H.G.M. and Moens L., (2006), A decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology
- Villar S.E.J, Edwards H.G.M, (2005), an extensive colour palette in Roman villas in Burgos, Northern Spain: a Raman spectroscopic analysis