

Análisis de pigmentos por espectroscopia Raman de la villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)

LAURA DARA MATEOS LUQUE
JOSÉ RAFAEL RUIZ
Universidad de Córdoba

RESUMEN

Se analizan pigmentos pertenecientes a pintura mural procedentes de la estancia LXII (*hipocaustum*) de la villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba), con la técnica de la espectroscopia Raman. Se comparan los resultados con los obtenidos por otros investigadores, con distinta metodología, sobre muestras similares del mismo yacimiento, y se concretan varias conclusiones.

PALABRAS CLAVE: Roma, pigmentos, pintura mural, villa, El Ruedo, espectroscopia Raman.

SUMMARY

Pigments are analyzed belonging to a mural from the LXII residence (*hipocaustum*) of the Roman villa of 'El Ruedo' (Almedinilla, Córdoba), with Raman's spectroscopy technique. The results are compared with those obtained by other researchers, using different methodology on similar samples from the same site, and several conclusions are drawn.

KEY WORDS: Rome, pigments, mural painting, villa, El Ruedo, raman spectroscopy.

LA VILLA DE EL RUEDO

Fases constructivas

La villa romana de El Ruedo responde a un asentamiento rural que combina elementos de la *domus* o casa ciudadana y de la villa rústica con una finalidad agrícola. La construcción de esta casa rústica deja claro la posición adquisitiva de su dueño, con un perfil erudito, sibarita y sin duda admirador del gusto helenista. La casa tiene una ocupación que comienza en el siglo I y que perdura hasta el siglo VII (Cánovas, 2000, 2002; Carrillo, 1990; Fernández y Fernández, 2002-2003; Flores y Valentín, 2000; Hidalgo, 1990, 1991; Muñiz, 2007; Muñiz, Lara y Camacho, 2000; Noguera, 2000; Pozo, 2001; Vaquerizo, 1990, 1991, 1994, 2008; Vaquerizo y Carrillo, 1995).

Esta villa posee cuatro fases constructivas (Cánovas, 2002: 40-43), que se han identificado gracias al estudio de las técnicas edilicias del material exhumado.

La primera fase constructiva podría pertenecer al siglo I-II, y constaría de una serie de restos mal conservados que parece indicar que solo sería un establecimiento agrí-

cola *sensu estricto*, sin que se pudiera afirmar que hubiera una zona residencial. Pero con una actividad económica importante gracias a los hornos cerámicos que se han podido constatar.

La segunda fase constructiva sería del siglo II-III, cuan-

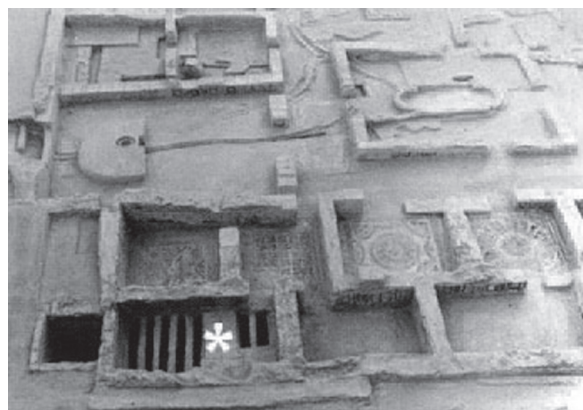


Fig. 1: Maqueta de la pars urbana de la villa (Museo de Almedinilla), con ubicación de la estancia LXII.



Fig. 2: Imagen del triclinium y pasillo del peristilo que da acceso a la estancia LXII.

do se presume una reestructuración y la concreción de una *pars urbana*. Esta se configura entorno a un peristilo al que se abren las distintas estancias y en ella aparecen ya los elementos propios de una vivienda residencial y señorial (Fig. 1 y Fig. 2).

La tercera fase de la *villa* se data en el siglo IV-V, y en ella se pueden detectar unas modificaciones importantes en el *triclinium*, el *ninphaeum* o el *hypocaustum*. Estas modificaciones indican unos propietarios de gusto refinado, evidenciado además por el número de esculturas y mosaicos asociados a estas cuatro de dependencias. Así mismo se han documentado sigillatas tardías y sigillatas paleocristianas grises. La *villa* pudo alcanzar una extensión de ocho hectáreas, según las prospecciones.

La cuarta fase comprendería desde finales del siglo V hasta el siglo VII, y a ella se adscribe la introducción en la *pars urbana* de diversas instalaciones industriales: batanes, piletas, horno de pan, hogar o actividades metalúrgicas. Se documentan, de igual modo, algunas sigillatas africanas.

A partir del siglo VII la *villa* es abandonada sin que haya muestras de destrucción violenta, es entonces cuando se sucede el derrumbe y la colmatación de esta. Estos cambios no se relacionan con las invasiones centroeuropeas, de hecho en la comarca no hay vestigios de una posible población centroeuropea reflejada, por ejemplo, en los ajuares funerarios recuperados, que son típicamente hispanorromanos. Una explicación podría acometerse desde una perspectiva social, dentro de una evolución que pasaría de una economía esclavista a otra de corte feudal. Los antiguos señores de la *villa* cambiarán de residencia dejando la tierra a cargo de un grupo de campesinos (Cánovas, 2000).

Estancia LXII

La estancia LXII (*hypocaustum*) se encuentra ubicada en la zona noroeste de la *villa*, coincide con la zona más alta del edificio y se halla en contacto con el terreno na-

tural. Esta zona es de las que se considera que entró en la reforma de la fase II. Durante la fase III se la dota de calefacción. Es una de las estancias mejor conservadas, entre otros motivos por la potencia del mortero empleado (Cánovas, 2002: 48).

Es una habitación rectangular de 2.80 m de ancho y 5.36 m de largo. El suelo está considerablemente elevado debido a que la calefacción fue introducida con posterioridad a su construcción inicial, por lo que podemos observar una escalinata de unos 7 peldaños para acceder a esta por la entrada original. La decoración tiene como soporte ladrillos, revestidos de mortero (Cánovas, 2002: 59). En la Fig. 3 se muestran algunas imágenes de esta estancia.

Las técnicas pictóricas utilizadas en esta estancia se consideran mixtas: fresco y pintura al seco, ambas con pigmentos a la cal (Cánovas, 2002:69).

La decoración estudiada en esta estancia “es una arquitectura dividida en tres zonas: baja, compuesta por rodapié y zócalo; media, estructurada por medio de una sucesión de paneles y pilastras adosadas; y alta, con la representación de un entablamento clásico” (Cánovas, 2002:98).



Fig. 3: Imágenes de la estancia LXII.

En la Fig. 4 se muestra la reconstrucción hipotética de alzados y techo de esta estancia LXII, según Álvaro Cánovas (Cánovas, 2002).

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Fundamentos

La esencia de toda espectroscopia óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se quieren determinar. En términos generales, el haz saliente difiere del entrante por efecto de esta interacción. A partir de las modificaciones sufridas por el haz entrante se puede, en principio, obtener información sobre la estructura del sistema bajo estudio. En algunos casos, la interpretación de tales cambios puede generar un modelo del sistema. Por otra parte, si ya se cuenta con un modelo general del sistema, el estudio de las modificaciones en el haz entrante permite obtener información cuantitativa asociada

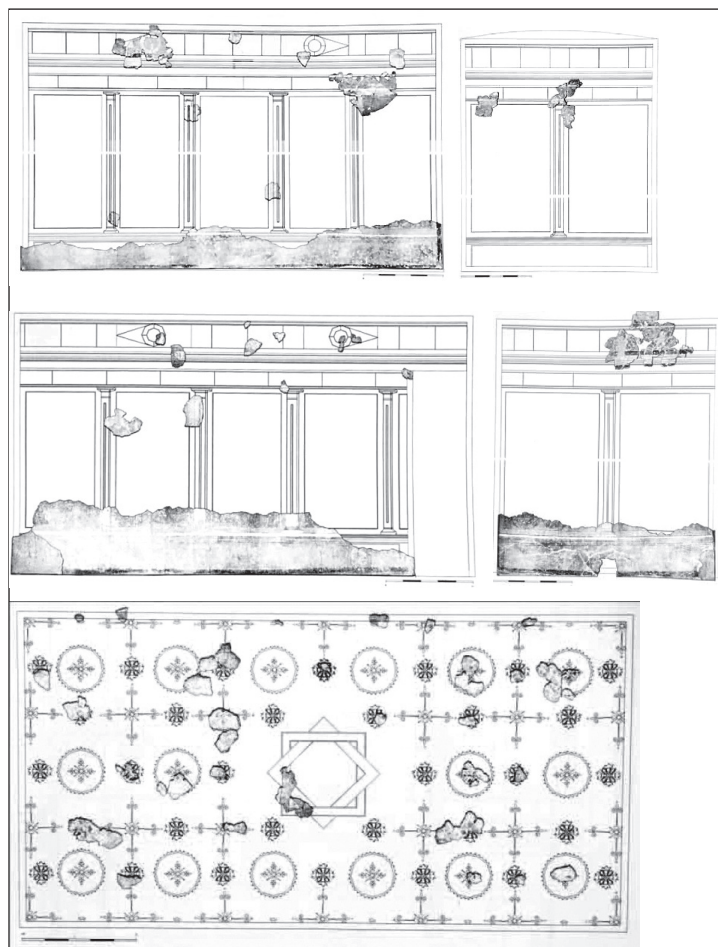


Fig. 4: Reconstrucción hipotética de alzados de paramentos y cubierta de la estancia LXII (según Cánovas, 2002: 98-102).

con los procesos internos del sistema, así como detalles no contemplados en el modelo general.

La radiación electromagnética puede interactuar con la materia de diversas formas: puede ser transmitida, absorbida o dispersada. Este último efecto de dispersión es en el que se basa la espectroscopia Raman. Los otros efectos pueden originar otras espectroscopias como la de infrarrojo o la ultravioleta-visible.

La dispersión es la desviación de la luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Tales interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto; por lo tanto, produce momentos eléctricos oscilantes. Esto lleva a tener nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten radiación en todas las direcciones (la luz dispersada).

Existen dos tipos básicos de dispersión:

- Elástica. Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh.

- Inelástica. Dentro de la inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) y, la que tiene frecuencia más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente.

Es a la luz dispersada inelásticamente a la que se le llama dispersión Raman y, por lo tanto, existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente (la que tiene menor frecuencia, mayor longitud de onda) y el efecto se llama dispersión Raman Stokes. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente (menor longitud de onda), es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente, y se le llama dispersión Raman anti-Stokes.

En la dispersión Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente y por tanto en la longitud de onda (Fig. 5).

La dispersión Rayleigh es la más común y los objetos se pueden ver debido a este efecto. Se ha demostrado que la eficiencia de dispersión es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda. La luz del sol está compuesta por diferentes longitudes de onda y como la longitud de onda de la luz azul es menor que la de la luz roja, se dispersa más que esta última, y es por esta razón que normalmente vemos el cielo azul. Al mirar directamente hacia un amanecer o un atardecer, la luz que recibimos es la que ha sufrido menor dispersión, lo cual percibimos de coloración rojiza. La intensidad depende de la posición desde la cual se observe este fenómeno.

Comparada con la dispersión Rayleigh, la

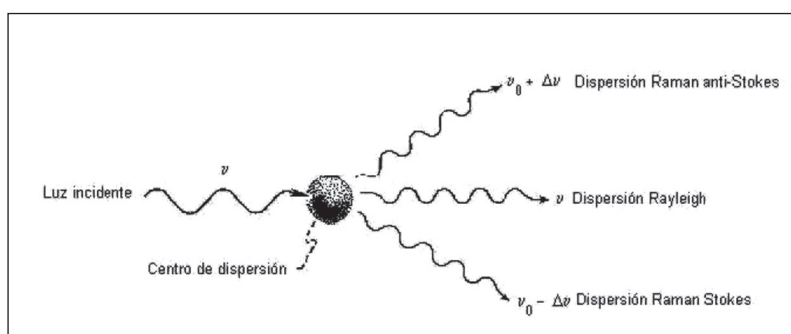


Fig. 5: Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada (Hesse, Meier, Zeeh, 2000: 67).

dispersión Raman es menos común en la vida diaria; sin embargo es importante para quien esté interesado en los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas.

En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías. Esta diferencia de energía es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, causado por la interacción con los fotones. En consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones.

Dispersión Raman

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula (Fig. 6).

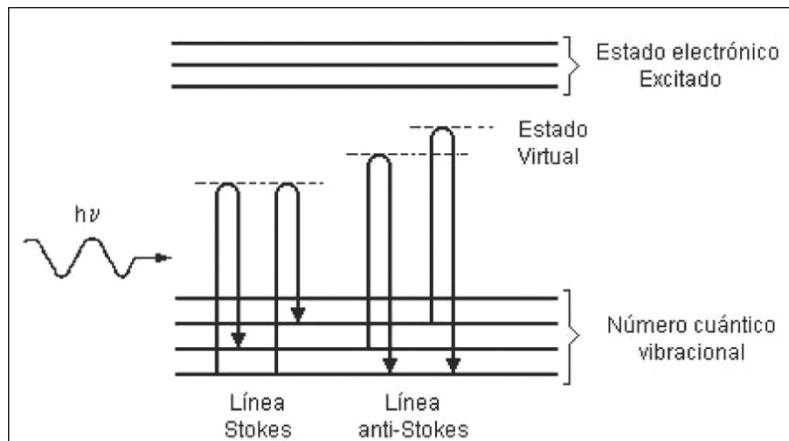


Fig. 6: Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante). Nótese los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado (Hesse, Meier, Zeeh, 2000: 68).

Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular. Por ejemplo, en el caso del dióxido de carbono, el cambio en la polarizabilidad se puede visualizar cualitativamente como un cambio en la forma de la nube electrónica, como se muestra en la Fig. 7. La nube electrónica alrededor de la molécula de CO_2 se alarga o encoge, alternativamente, en fase con la variación oscilante de la componente eléctrica de la onda electromagnética. La luz dispersada contiene una pequeña porción de la luz debida a la dispersión Raman, además de la debida a la dispersión Rayleigh normal. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de

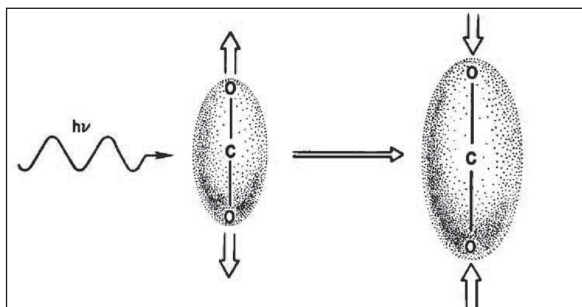


Fig. 7: Ejemplo de cambio de polarizabilidad. Cualitativamente se puede visualizar como un cambio en la nube electrónica (Hesse, Meier, Zeeh, 2000: 75).

la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula. Como vimos en la Fig. 6, la luz dispersada pierde energía equivalente a la energía dada a las vibraciones moleculares (efecto Raman Stokes). Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la

incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes.

Sólo una pequeña fracción de los fotones es dispersada inelásticamente, así que, por lo general, las líneas Raman son muy débiles (solamente 10^{-6} de la intensidad de la línea Rayleigh). La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia (energía) que la de la luz incidente original, lo cual hace que la observación del efecto sea relativamente difícil. Sin embargo, el advenimiento de los láseres permitió iluminar con un haz monocromático de muy alta densidad de energía, facilitando con ello su observación.

Según esto, la espectroscopia Raman es una técnica que complementa perfectamente a la espectroscopia IR.

En esta última, las bandas que se observan son las correspondientes a la absorción de luz infrarroja que producen alteraciones en los modos normales de vibración. Estos modos normales de vibración surgen del movimiento de los átomos que conforman un determinado enlace o enlaces, de manera que si esta vibración resulta en un alargamiento o acortamiento de la longitud de enlace la vibración es de tensión. Por el contrario, si la vibración produce una variación en el ángulo de enlace, entonces se denomina de flexión o de deformación. En la Fig. 8 se ilustran estas vibraciones para la molécula de CO_2 , donde podemos observar que posee cuatro modos normales de vibración: dos de tensión y dos de deformación.

Hay que destacar que no todos estos modos normales de vibración tienen por qué ser activos en el infrarrojo o en el Raman. Para que se produzca una absorción en el infrarrojo y, por tanto, una señal en el espectro, es necesario que la vibración conduzca a la formación de un dipolo oscilante, por lo que de las cuatro vibraciones anteriores solo las flexiones (que son vibraciones degeneradas) y la tensión asimétrica formarán este dipolo. Por el contrario, en Raman, son activas aquellas vibraciones que producen cambios en la polarizabilidad de los enlaces, lo que en moléculas de baja simetría se traduce en que todas las vibraciones son activas. Sin embargo, cuando esta simetría es mayor, como es el caso

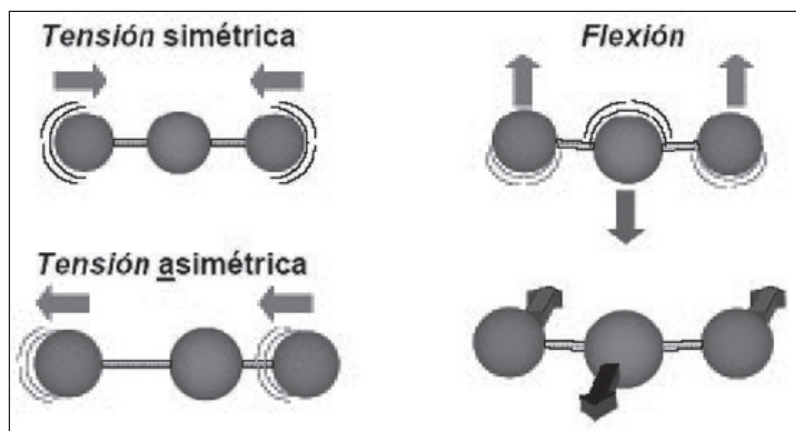


Fig. 8: Modos normales de vibración de la molécula de CO_2 (Hesse, Meier, Zeeh, 2000: 77).

del CO_2 , la tensión simétrica provoca un cambio en el tamaño de la molécula y, por tanto, en la polarizabilidad, siendo activa en Raman, aunque no en infrarrojo, ya que su momento dipolar no varía. Por el contrario, la flexión y la tensión asimétrica que eran activas en el infrarrojo, no provocan cambios en la polarizabilidad y, por tanto, serán inactivas en Raman, aunque, como acabamos de comentar anteriormente, si lo eran en infrarrojo. En general se puede demostrar que siempre que la molécula que tenga centro de simetría, cualquier vibración que sea activa en Raman es inactiva en infrarrojo. Esta es la llamada regla de *exclusión mutua*. En cambio, en moléculas con menor simetría, como el caso del agua, que es angular y no tiene centro de simetría, tiene las tres vibraciones activas en Raman y en infrarrojo.

Espectro Raman

Un espectro Raman es una representación gráfica de los efectos que acabamos de comentar al representar la intensidad de la señal óptica dispersada frente al

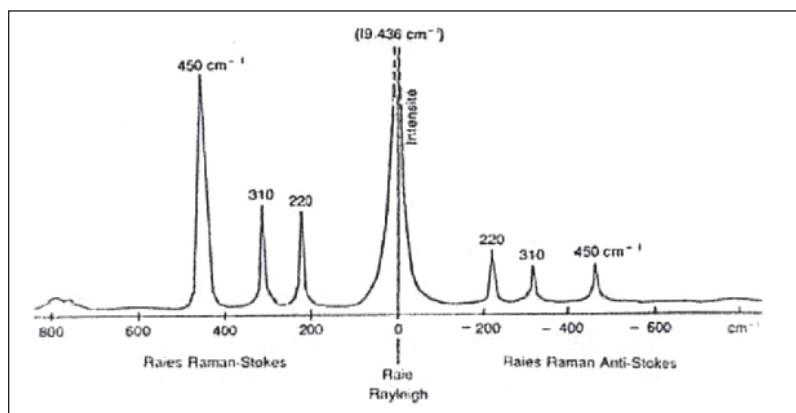


Fig. 9: Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes (Winefordner, 2005: 30).

número de onda al que se produce. El número de onda es una magnitud que es inversamente proporcional a la longitud de onda. Como se muestra en la Fig. 9, el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y Raman anti-Stokes, situadas simétricamente a los lados de la banda Rayleigh.

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente es independiente de ésta, y por lo que suele tomarse como abscisas para representar los espectros Ra-

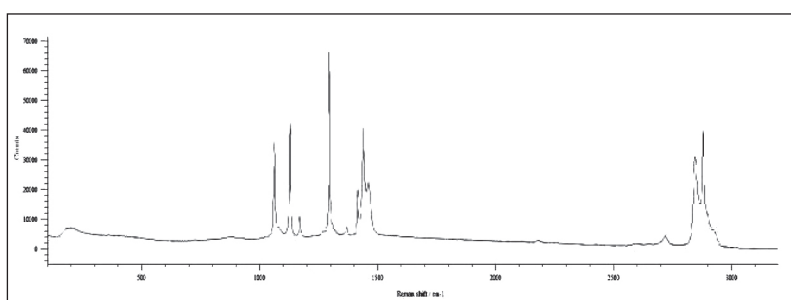


Fig. 10: Aspecto de un espectro Raman (Winefordner, 2005: 103)

man este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así en el eje de abscisas realmente aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz. De esta forma el aspecto de un espectro Raman es como el que se muestra en la Fig. 10.

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

Los espectros Raman de las muestras han sido registrados en un espectrómetro Raman Renishaw (InVia Raman Microscop) equipado con un microscopio Leica con varias lentes, monocromadores, filtros y un detector CCD (Fig. 11). Los espectros fueron obtenidos por excitación con un láser verde (532 nm) entre 100 y 2000 cm^{-1} . Un total de 32 acumuladas por espectro fueron realizadas con el objetivo de aumentar la relación señal:ruido. Todos los tratamientos espectrales (corrección de la línea de base, suavizado, etc.) fueron realizados con el software Peakfit v. 4.11.

Este equipo se encuentra en la Universidad de Córdoba en el departamento de Química Orgánica y ha sido financiado con Fondos FEDER.



Fig. 11: *Espectrómetro Raman empleado en este trabajo.*

ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

El estudio arqueométrico por espectroscopia Raman ha tenido como objetivo la caracterización de los pigmentos que se han empleado para obtener los motivos decorativos de las diferentes muestras. Este estudio se ha rea-

tes, goetita, las conocidas por tierras verdes, azul egipcio y calcita. Pero la calcita, el azul egipcio y las tierras verdes solo fueron identificados por la difracción de rayos x. La hematites fue identificada pero para la goetita se necesitó usar técnicas derivadas para poder observarla.

Sin embargo, nunca se ha realizado un análisis espectroscópico de los mismos, por lo que es sumamente interesante el completar los datos existentes con nuevos resultados que nos permitan identificar inequívocamente los diferentes compuestos químicos empleados para la decoración de esta estancia e intentar obtener información relativa a su posible procedencia (de origen local o de importación). Como comentábamos anteriormente el estudio se ha realizado sobre tres fragmentos que contienen una representación de los colores que se han usado para decorar paredes y techos de esta estancia. Las muestras pertenecen dos de ellas a la decoración de las paredes y una tercera que pertenece a la decoración del techo. En la Fig. 12 se muestra una fotografía de cada uno de los fragmentos estudiados. La muestra 1 es la perteneciente al techo de la estancia, pudiéndose observar que presen-



Fig. 12: *Fotografía de los tres fragmentos de muestras estudiados.*

lizado sobre tres fragmentos diferentes procedentes de la denominada anteriormente estancia LXII. Existen algunos trabajos previos de otros autores (Fernández y Fernández, 2002-2003) que hacen referencia al estudio de los diferentes pigmentos o colores identificados en las muestras de esta estancia. La técnica empleada por ellos fue la espectrofotometría de reflectancia difusa, que “clasifica los colores basándose en varios parámetros de su curva de reflectancia, obtenida al hacer incidir sobre la muestra un haz de luz de longitud y onda variable dentro del espectro visible (desde 380 a 710)” (Fernández y Fernández, 2002-2003: 181). Con ellos se pretende identificar los tipos de colores. También han utilizado la difracción de rayos x, para que la identificación de dichos colores no tenga dudas. Los pigmentos identificados serían: hematit-

ta tres zonas coloreadas bien diferenciadas: una azul, otra blanca y otra rojo-naranja. Las tres zonas están separadas entre sí por unas bandas de color negro y granate. En las otras dos muestras, 2 y 3 en la Fig. 12, aparecen otros colores como el amarillo, el verde o el rosa que no lo hacen en la muestra 1.

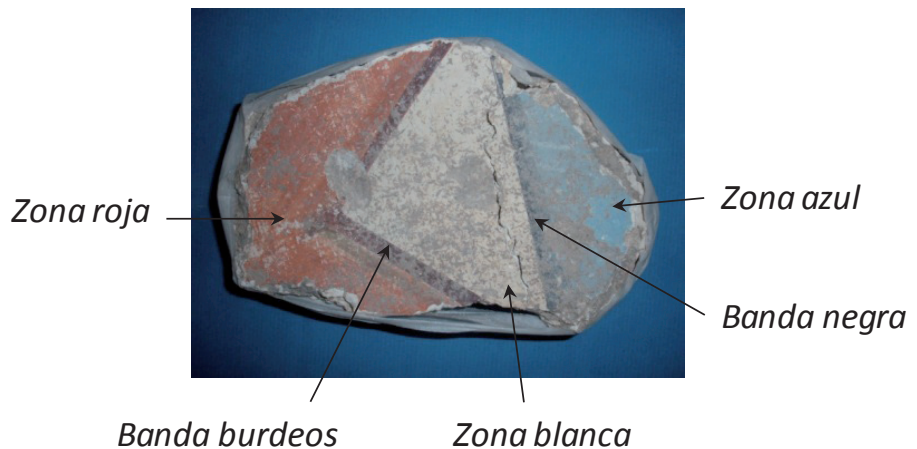


Fig. 13: *Fotografía de la muestra 1.*

MUESTRA 1

En la Fig. 13 se muestra una fotografía de la pieza denominada muestra 1, procedente de la villa romana de El Ruedo, concretamente de la bóveda de la estancia LXII, que sería el *hipocaustum* o cuarto de baño, como hemos apuntado en el apartado anterior. Es la parte central de la decoración de la bóveda, y este fragmento completaría una estrella de ocho puntas, dos cuadrados entrecruzados, cada uno pintado de un color, uno en rojo y otro en azul. Para remarcar las formas utilizan unas de color rojo oscuro o burdeos y negra (ver Fig. 4). Por tanto se pueden diferenciar cinco zonas de coloración muy distinta, y que hemos denominado zonas azul, blanca y roja y banda negra y burdeos. A continuación vamos a describir los espectros Raman obtenidos tras la irradiación con el láser de 532 nm sobre un punto de cada una de estas zonas.

Estudio de la zona azul

En la Fig. 14 se muestra el espectro Raman realizado en la zona azul de la muestra 1. Las bandas Raman de este espectro que aparecen a 1086, 1013, 988, 788, 765, 570, 476, 430, 403, 377, 358, 228, 193 y 163 cm^{-1} concuerdan con las descritas en la bibliografía para el mineral cuprovivaita (Smith y Barbet, 1999: 321; Boschetti *et alii*, 2002: 1088). La presencia de una banda a 205 cm^{-1} , en forma de hombro sobre la de 195 cm^{-1} , y de otra a 459 cm^{-1} son típicas del cuarzo, SiO_2 . Esta asociación de cuarzo con cuprovivaita, y en algunas ocasiones también con wollastonita (CaSiO_3) y calcita (CaCO_3) es típica del pigmento sintético denominado "azul egipcio". Algunas bandas como las que aparecen a 1146, 1103 y 965 cm^{-1} , estas dos últimas como hombros en las señales a 1086 y 988 cm^{-1} , respectivamente, también aparecen en espectros Raman de azul egipcio descritos por otros autores (Bell *et alii*, 1997: 2161), si bien no han sido definitivamente asignadas y posiblemente sean debidas a impurezas.

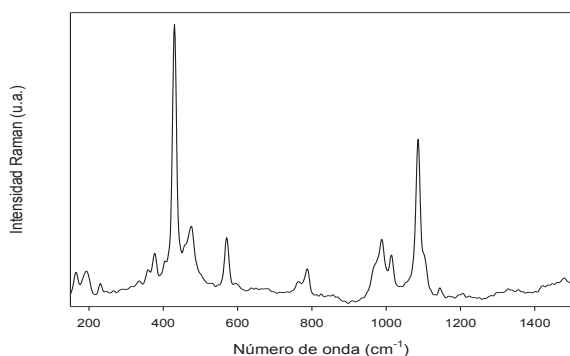


Fig. 14: Espectro Raman de la zona azul de la muestra 1.

En la bibliografía aparecen descritos distintos pigmentos azules de origen inorgánico utilizados desde la antigüedad como son la azurita, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, el lapislázuli o lazulita, $(\text{Na,Ca})_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{S},\text{SO}_4,\text{Cl})_{1-2}$ y el azul egipcio, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. El azul egipcio fue el primer pigmento de color

sintetizado por la Humanidad. Como su fórmula indica, se trata de un filosilicato de calcio y cobre de un hermoso color azul intenso. Es muy resistente a los agentes atmosféricos y contaminantes ambientales y también al ataque de los ácidos y los álcalis, de ahí que se haya usado desde el año 3000 a.C., en el Antiguo Egipto y Mesopotamia (Verri, 2009: 1014), hasta el final del Imperio Romano (Villar y Edwards, 2005: 286; Aliatis *et alii*, 2009: 1539). En todas estas civilizaciones este pigmento ha tenido un papel muy relevante como símbolo del cielo azul. El asociar el color azul a los dioses supremos de Egipto y Mesopotamia fue recogido por la cultura helenística y transmitido a las culturas griegas y romanas. Zeus y Júpiter reinan sobre los demás dioses desde el cielo. Con la caída del Imperio Romano, el color azul desaparece de las culturas que reinan en Occidente (pueblos germánicos y musulmanes) para no renacer hasta la llegada de la época moderna.

Como hemos comentado con anterioridad, el azul egipcio es un pigmento sintético que se obtiene tras el calentamiento a 850 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 h de una mezcla de cuarzo (SiO_2), carbonato cálcico (CaCO_3), carbonato sódico (Na_2CO_3) y óxidos o carbonatos de cobre (Jaksch *et alii*, 1983: 527, Pagès-Camagra *et alii*, 1999: 316). La descripción más detallada que nos ha llegado hasta nuestros días es gracias a Marcus Vitruvius Polio (siglo I a.C.), ingeniero y arquitecto romano bajo el mando de César y Octavio Augusto, que en su libro "De Architectura" (Vitruvius, 1934: 24) da una síntesis de este pigmento, calentando en un horno una mezcla de cuarzo, carbonatos de calcio y sodio, y bronce (cobre con algo de estaño).

La escasa utilización de este pigmento en la Península Ibérica durante la dominación romana (existen restos de este pigmento también en el yacimiento de Cerro de la Mora, en Granada (Román y Guerrero, 2006: 171), en las villas romanas cercanas a Burgos (Villar y Edwards, 2005: 286), en algunos otros yacimientos en León y Zaragoza (Ortiz y Peralta, 1998) y en las termas romanas de Cerro Muriano, en Córdoba (Criado *et alii*, 2011: 162) nos lleva a pensar que posiblemente se trate de un pigmento importado. De hecho, el azul egipcio no era una sustancia conocida en la cultura ibérica, por lo que tuvo que ser importada por los romanos (Ortiz y Peralta, 1998: 175).

Estudio de la banda negra

El color negro también ha sido utilizado desde las edades más tempranas de la Humanidad como pigmento decorativo. En la época romana, Plinio (siglo I) recomendaba emplear como pigmento negro el carbón obtenido del hollín, de origen vegetal, aunque en su obra también hace referencia a otros pigmentos negros minerales (principalmente óxidos de manganeso) y carbón obtenido de la quema de huesos y marfil (Plinio, 1952: 80). En general, los pigmentos negros a base de carbono pueden ser detectados por diferentes técnicas analíticas de una manera relativamente fácil y rápida. Sin embargo, la determinación de la fuente del carbono es más difícil de atribuir. La espectroscopia Raman es capaz de diferenciar si el carbón empleado para obtener un pigmento procede de la quema de materia vegetal, de huesos o de marfil.

El espectro Raman de un carbón amorfo de naturaleza gráfica, similar al que se forma tras la quema de restos orgánicos, ya sean vegetales o animales, presenta dos señales, centradas a aproximadamente 1589 y 1360 cm^{-1} . La primera de ellas es debida al modo de vibración E_{2g} de los enlaces C=C con hibridación sp^2 del grafito (Wang *et alii*, 1990: 560). Esta banda se representa habitualmente por la letra G (G de grafito). La señal a 1360 cm^{-1} se asocia a la presencia de partículas de grafito microcristalinas y su asignación está todavía sujeta a controversia (Schwan *et alii*, 1996: 442), aunque la más aceptada está relacionada con la vibración de tensión de los enlaces C-C con hibridación sp^3 (modo de vibración A_{1g} del diamante). Al considerar esta asignación se cree que se produce un descenso en la simetría de los microcristalitos, reduciéndose desde D_{6h} hasta la C_{3v} o incluso C_s . Además de estas dos señales, si el carbón procede de la calcinación de restos de huesos o marfil, aparece una tercera señal sobre 960 cm^{-1} originada por las tensiones de los enlaces P-O de los grupos fosfato (PO_4^{3-}) presentes tanto en los huesos como en el marfil.

El espectro Raman obtenido en la zona correspondiente a la banda negra se muestra en la Fig. 15. Como es de esperar para un color tan absorbente el espectro no presenta unas señales tan intensas como los realizados sobre otras zonas coloreadas (la relación señal:ruido es bastante mayor). En él se aprecian dos bandas anchas entre 1000-1700 cm^{-1} , las más intensas del espectro, centradas a 1590 y 1340 cm^{-1} , aproximadamente, indicativas de la presencia de carbón. Estos valores de número de onda muestran ligeras variaciones con otros descritos en la bibliografía para carbones utilizados en pigmentos también de la época romana (Gatta *et alii*, 2012: 3; Edwards *et alii*, 2003: 214; De Benedetto *et alii*, 2011: 1318; Boschetti *et alii*, 2011: 1088). Estas variaciones son atribuibles a las condiciones experimentales en las que el carbón fue obtenido, sobre todo la presión y la temperatura, que tienen una influencia definitiva sobre el grado de mayor o menor cristalinidad del mismo. Otra posibilidad es que estas variaciones se deban a las condiciones experimentales empleadas en la obtención de los espectros, pues en el punto focal del láser se pueden alcanzar localmente diferentes temperaturas durante la medición, si bien este aspecto todavía no ha sido comprobado. Sería, por supuesto, de gran beneficio para la Arqueología si en un futuro estudio espectroscópico Raman fuésemos capaces de distinguir pequeñas diferencias estructurales en el carbono, que reflejaran las diferencias en el mé-

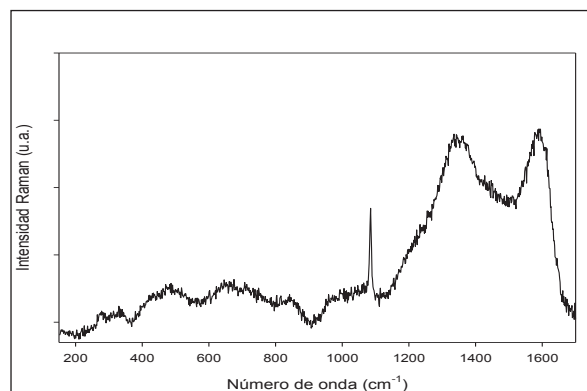


Fig. 15: Espectro Raman de la banda negra de la muestra 1.

todo de preparación de los pigmentos negros (especialmente la temperatura empleada) y/o las diferencias en las materias primas utilizadas (carbón, madera, resina, aceite, etc.), aunque tendríamos que ser capaces de controlar la temperatura local alcanzada por la irradiación con el láser.

Volviendo al espectro de la Fig. 15, la ausencia de señal a 960 cm^{-1} nos indica que el origen de este carbón es vegetal, aunque como apuntábamos anteriormente no podemos establecer qué tipo de material vegetal ha sido empleado para su obtención. También se observan en el espectro las bandas correspondientes al carbonato cálcico, sobre todo es claramente visible la señal a 1086 cm^{-1} . Además, otra serie de bandas anchas de muy baja intensidad y muy mal resultas, lo que dificulta su asignación, nos indican la presencia de otros componentes, que deben corresponderse con los de la capa de preparación, fundamentalmente silicatos, además del carbonato cálcico, proveniente del empleo de cal, $Ca(OH)_2$.

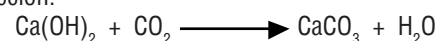
Estudio de la zona blanca

Los pigmentos blancos detectados en los análisis recientes realizados sobre distintas muestras de pinturas de época romana indican que la mayoría de estos están formados por distintos carbonatos, siendo los más abundantes los carbonatos de calcio, $CaCO_3$, tanto en su forma trigonal (calcita) o rómbica (aragonita), o los carbonatos mixtos de magnesio y calcio, $CaMg(CO_3)_2$, denominado dolomita, o el menos común, $CaMg_3(CO_3)_4$, denominado huntita. Junto con estos, también se han empleado otros compuestos como la cerusita, un carbonato básico de plomo, $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, o la gipsita, un sulfato hidratado de calcio, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Mazzocchin *et alii*, 2006: 377).

La espectroscopia Raman es capaz de discernir sin ningún lugar a dudas entre estos compuestos, por lo que ha sido muy empleada para el estudio de pigmentos blancos de origen romano (Damiani *et alii*, 2003: 342; Edwards y Farwell, 2008: 987; Cristini *et alii*, 2009; Gliozzo *et alii*, 2012: 279).

El espectro Raman obtenido de la muestra 1 en la zona blanca se muestra en la Fig. 16. Podemos observar una señal intensa a 1086 cm^{-1} , junto con otras dos señales de intensidad bastante menor a 712 y 281 cm^{-1} . Estos valores de número de onda nos indican que el compuesto que origina este color blanco es carbonato cálcico, en su fase calcita (Sun *et alii*, 2014:158), pudiendo descartar la presencia de cualquier otro pigmento blanco de los citados anteriormente. Estas bandas están originadas por las vibraciones de los enlaces C-O de los grupos CO_3^{2-} , concretamente por la tensión simétrica $\nu_1(A_{1g})$, banda a 1086 cm^{-1} , la deformación en el plano $\nu_4(E_g)$, banda a 712 cm^{-1} ya la vibración de esqueleto $\nu_{13}(E_g)$, banda a 281 cm^{-1} .

Este carbonato cálcico posiblemente derive de la utilización de hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, como agente blanqueador. Este hidróxido de calcio, cuando se aplica con agua, al ir secándose, va endureciéndose y va carbonatándose con el dióxido de carbono atmosférico hasta transformarse en carbonato cálcico, según el siguiente esquema de reacción:



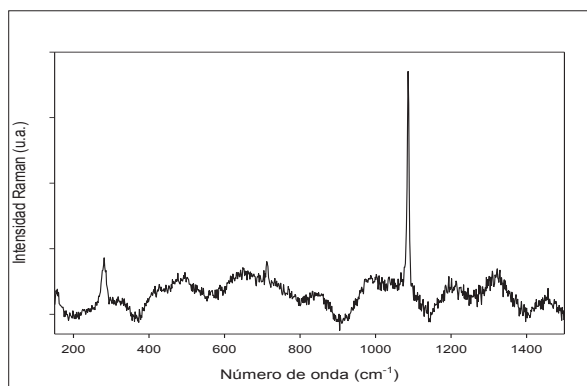


Fig. 16: Espectro Raman de la zona blanca de la muestra 1.

La presencia de bandas menos intensas a 437, 487 y 980 cm^{-1} indican la presencia de silicatos, junto con otras señales, también poco resultas y de baja intensidad, que posiblemente están originadas por la presencia de restos de roca en el material de partida empleado para obtener la cal.

Estudio de la banda burdeos

En la Fig. 17 aparece el espectro de la banda de color burdeos de la muestra 1. Basándonos en resultados previos descritos por otros autores, obtenido sobre muestras que datan de la época romana y procedente de distintas regiones del imperio romano (Baraldi *et alii*, 2006: 881; Edwards *et alii*, 2003: 211; Edwards *et alii*, 2009: 553), podemos asignar algunas de las bandas del espectro a los distintos modos de vibración de la hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), conocida como rojo ocre. El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pertenece al grupo cristalino espacial de simetría D_{3d}^6 , y son siete los modos vibraciones activos en Raman, dos A_{1g} y cinco E_g (De Faria *et alii*, 1997: 873). Esta terminología A_{1g} y E_g hace referencia a los distintos modos de vibración que poseen determinados sólidos y que derivan de su simetría. El doblete de señales que aparece a 221 y 240 cm^{-1} puede ser asignado a los modos A_{1g} y E_g , respectivamente. Otras dos bandas más intensas, a 285 y 401 cm^{-1} , se asignan a los modos E_g . Finalmente, los tres restantes modos de vibración aparecen a 295, 491 y 601 cm^{-1} , asignados a E_g , A_{1g} y E_g , respectivamente. No

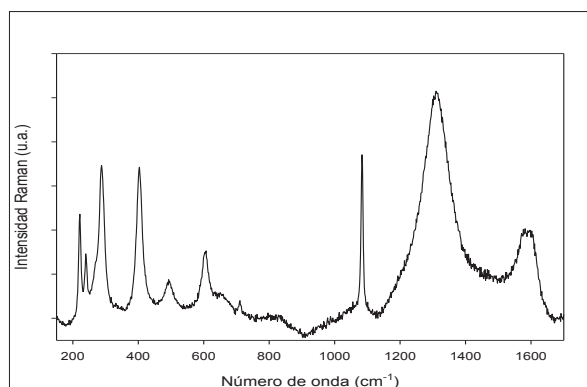


Fig. 17: Espectro Raman de la banda burdeos de la muestra 1.

obstante, la banda a 295 cm^{-1} no llega a apreciarse porque solapa con la de 283 cm^{-1} .

Todas estas señales están originadas por las vibraciones de tensión de los enlaces Fe-O de las unidades tetraédricas FeO_4 que conforman la estructura de la hematites.

Si se comparan los resultados que hemos obtenido con otros descritos en la bibliografía, pueden observarse ligeras variaciones en los valores del número de onda de aparición y en la anchura de las bandas Raman. Estas variaciones son debidas a que tanto el número de onda como la anchura de una señal en Raman dependen de la potencia del láser empleada (Beattie y Gibson, 1970). Por otra parte, la hematites es un material antiferromagnético y el movimiento colectivo de los espines puede ser excitado en lo que se ha dado en llamar el "magnón" (De Faria *et alii*, 1997: 873). La banda intensa que aparece a 1305 cm^{-1} puede ser asignada a una dispersión de doble magnón que se deriva de la interacción entre los dos magnones creados entre dos espines paralelos cercanos (Hart *et alii*, 1976). La intensidad de esta señal puede variar con el tono de rojo de la muestra. De hecho, se ha demostrado con varias muestras de hematites sintéticas que la saturación del color rojo está relacionada con la distorsión de los centros de Fe^{3+} (Pailhé *et alii*, 2008: 2697). También se ha comprobado que la intensidad de esta señal llega a ser máxima en materiales que contienen tanto hematites como magnetita (Barrilaro *et alii*, 2005: 044907). En nuestro caso, la intensidad de la banda es elevada, lo que unido a la presencia de otra banda a 650 cm^{-1} sugiere la presencia de magnetita, Fe_3O_4 . Asimismo, está comprobado que la excitación producida por el láser puede transformar la magnetita en hematites, pero no a la inversa (De Faria *et alii*, 1997: 873), por lo que la presencia de esta espinela en el pigmento debe ser de origen natural.

En el espectro también se observan claramente las bandas de la calcita a 1086, 712 y 281 cm^{-1} (Sun *et alii*, 2014: 158), si bien esta última se encuentra superpuesta con la de la hematites. Damiani *et alii* (2003: 341) han descrito que la adición de calcita en polvo y arcilla produce un efecto de aumento sobre la apariencia de la superficie sobre la que se ha aplicado el pigmento, de ahí que se detecte este compuesto en el espectro Raman. Además, la presencia de una banda ancha sobre 1580 cm^{-1} nos indica la presencia de carbón (Wang *et alii*, 1990: 557). La segunda banda sobre 1350 cm^{-1} que muestran los espectros de carbón no llega a apreciarse por encontrarse superpuesta con la banda intensa de 1305. La presencia de calcita nos indica que ésta se encuentra dispersada en la lámina de pintura, mientras que el carbón se ha empleado para oscurecer el color rojo de la hematites y así obtener la tonalidad más oscura que presenta la banda de la muestra 3.

Estudio de la zona roja

Según acabamos de comentar, el color rojo se obtenía habitualmente en la cultura romana empleando la hematites. Esta zona que estudiamos ahora, a pesar de que la hemos denominado zona roja, podemos apreciar que en realidad presenta una tonalidad más anaranjada que propiamente roja. De hecho, si observamos el espectro Raman

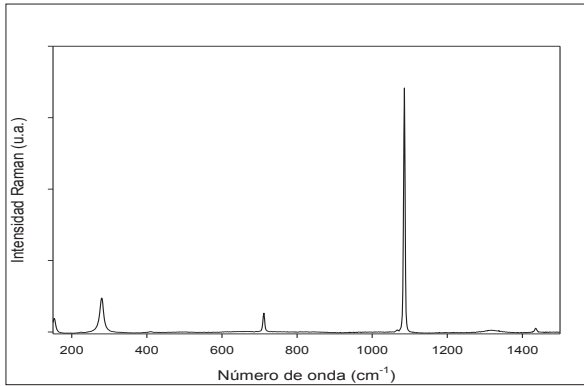


Fig. 18: Espectro Raman de la zona roja de la muestra 1.

obtenido de la misma, mostrado en la Fig. 18, vemos que únicamente se observan las bandas correspondientes a la calcita (1086, 712 y 281 cm^{-1}).

No obstante, si se amplía en la escala vertical, en el espectro se aprecian claramente algunas de las señales correspondientes a la hematites (Fig. 19), lo que pone claramente de manifiesto que se ha empleado una mezcla de cal y/o calcita, como apuntábamos anteriormente, y hematites para obtener

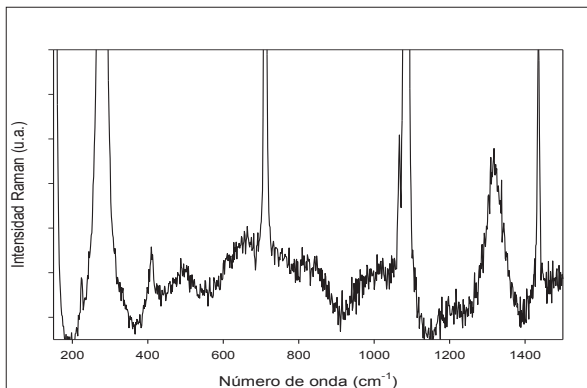


Fig. 19: Espectro Raman de la zona de la muestra 3 ampliado en la escala vertical.



Zona amarilla

Zona blanca

Banda negra

Fig. 20: Fotografía de la muestra 2.

este pigmento anaranjado, mezcla muy común empleada para obtener tanto esta tonalidad como la rosácea (Edwards *et alii*, 2003: 211; Smith y Barbet, 1999: 319).

MUESTRA 2

En la Fig. 20 se muestra una fotografía de la pieza denominada muestra 2, procedente de una de las paredes de la estancia, posiblemente de la zona alta. Claramente se pueden diferenciar tres zonas de coloración muy distinta, y que hemos denominado zonas amarilla y blanca y banda negra. A continuación vamos a describir los espectros Raman obtenidos tras la irradiación con el láser de 532 nm sobre un punto de cada una de estas zonas.

Estudio de la zona blanca

El espectro Raman realizado sobre la zona blanca de la muestra 2 es idéntico o muy similar al descrito anteriormente para la zona blanca de la muestra 1. En la Fig. 21 se muestra este espectro, y efectivamente presenta una señal intensa a 1086 cm^{-1} , junto con otras dos señales de intensidad bastante menor a 712 y 281 cm^{-1} , indicativas de la presencia de carbonato cálcico en su fase calcita, por lo que al igual que ocurría con la muestra 1 este carbonato cálcico posiblemente derive de la utilización de hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como agente blanqueador para la elaboración del pigmento.

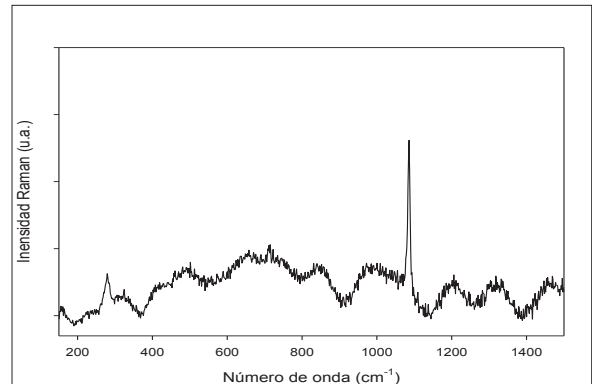


Fig. 21: Espectro Raman de la zona blanca de la muestra 2.

Estudio de la banda negra

El espectro Raman obtenido en la zona correspondiente a la banda negra (Fig. 20) se muestra en la Fig. 22. El espectro es muy semejante, como era de esperar, al de la Fig. 15 (muestra 1), por lo que podemos hacer los mismos comentarios ya reseñados para dicha figura. El espectro posee dos señales intensas centradas a aproximadamente 1588 y 1337 cm^{-1} , indicativas de la presencia de carbón. De nuevo y también como ocurría con la banda de la muestra 1 tampoco se observa una señal a 960 cm^{-1} por lo que el carbón es vegetal. Asimismo en

el espectro aparecen las bandas correspondientes al carbonato cálcico.

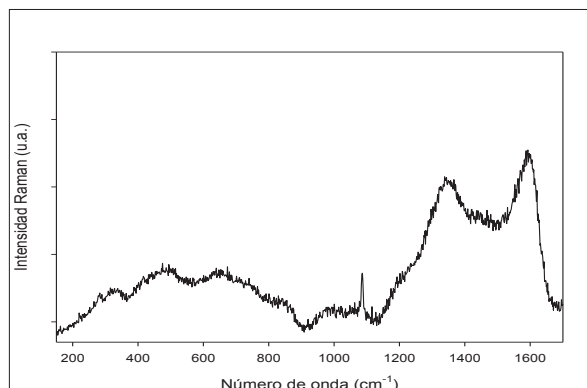


Fig. 22: Espectro Raman de la banda negra de la muestra 2.

Estudio de la zona amarilla

El amarillo también ha sido uno de los colores más utilizados desde los tiempos más remotos de la Humanidad, debido fundamentalmente a su abundancia en la naturaleza. En la época del Imperio Romano, existen numerosos estudios que indican que una gran variedad de tonos amarillos podían ser obtenidos a partir de la goethita, un oxihidróxido de hierro, $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (Edwards *et alii*, 2009: 555; Villar y Edwards, 2005: 286). Este compuesto, de color amarillo, puede ser fácilmente transformado por deshidratación en hematites, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, por un tratamiento térmico a 260-280 °C (Ruan *et alii*, 2002: 976).

La Fig. 23 muestra el espectro de la zona amarilla de la muestra 2. La goethita, según aparece descrito en la bibliografía muestra una serie de bandas Raman que son fácilmente identificables en nuestro espectro. Estas son las que aparecen a 229, 297, 396, 488, 557 y 674 cm^{-1} . Las de 229 y 674 cm^{-1} pueden ser asignadas a las tensiones simétricas de los enlaces Fe-O, mientras que las de 488 y 557

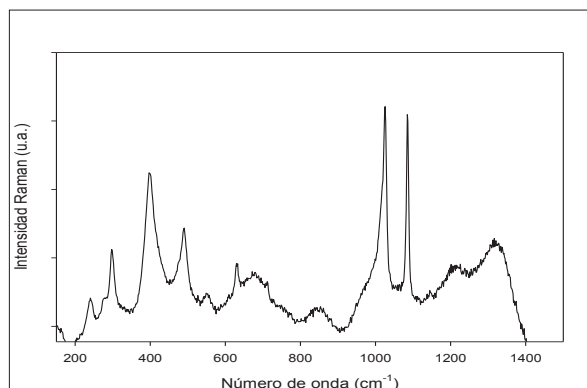


Fig. 23: Espectro Raman de la zona amarilla de la muestra 2.

cm^{-1} se asignan a las tensiones asimétricas de los enlaces Fe-OH. Finalmente las bandas a 297 y 396 cm^{-1} se asignan, respectivamente, a la flexión simétrica del enlace Fe-OH y la tensión simétrica Fe-O-Fe/-OH (Legodi y De Waal, 2007: 166). Además de estas bandas, se observan otra intensa aproximadamente 1010 cm^{-1} . Este conjunto de bandas se asigna al denominado pigmento “amarillo ocre”, formado por una mezcla de goethita, arcilla y sílice (Bell *et alii*, 1997: 2168).

Además del amarillo ocre, también se distinguen las señales de la calcita (1086, 711 y 278 cm^{-1}), de nuevo empleada para aumentar la zona pigmentada de amarillo. Aparte de esta consideración, este compuesto es normal que aparezca pues una mezcla de cal con goethita era la forma habitual de preparar el pigmento amarillo (Edwards *et alii*, 2009: 555).

MUESTRA 3

En la Fig. 24 se muestra una fotografía de la pieza denominada muestra 1, procedente de uno de los muros norte o sur, de la parte más alta, posiblemente del entablamento clásico. Podemos observar tres zonas de coloración

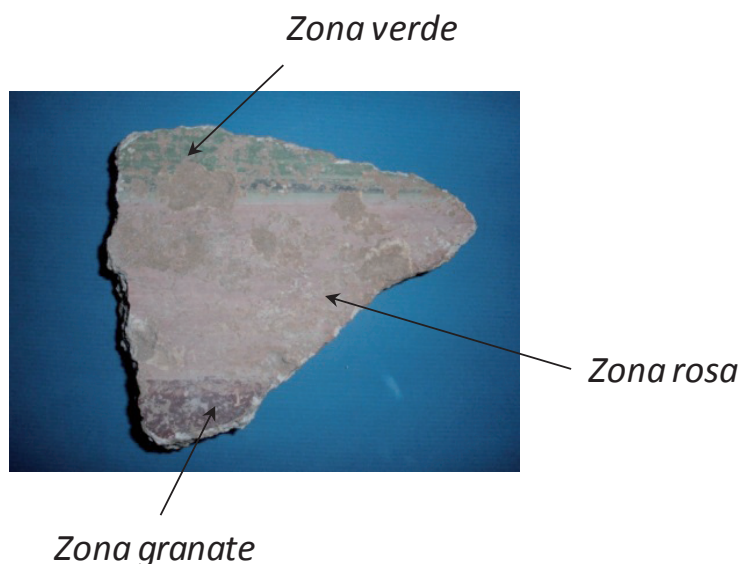


Fig. 24: Fotografía de la muestra 3.

muy distinta, y que hemos denominado zonas verde, rosa y granate. No obstante, en la zona verde puede distinguirse una banda, que la separa de la zona rosa, de un verde más oscuro. A continuación vamos a describir los espectros Raman obtenidos tras la irradiación con el láser de 532 nm sobre un punto de cada una de estas zonas, incluyendo esta verde más oscura.

Estudio de la zona verde

Los pigmentos verdes empleados desde la Antigüedad son muy variados. Entre los más destacados encontramos la malaquita, un carbonato básico de cobre ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), el óxido de cromo (Cr_2O_3), el denominado “cobalto verde”, una mezcla de óxidos de cobalto y de zinc

($\text{CoO} \cdot n\text{ZnO}$), o el llamado “tierra verde”, un mineral natural. De todos ellos, uno de los más comúnmente empleado ha sido este último. Este depósito de origen natural se puede formar a partir de dos minerales, glauconita y celadonita, que son silicatos complejos y ópticamente indistinguibles. Geológicamente se identifican por su modo de formación; la glauconita se produce sólo en los sedimentos marinos y la celadonita sólo en rocas volcánicas erosionadas. De hecho ambos minerales suelen aparecer mezclados y, a menudo, incluyendo la clorita, otro mineral natural. A veces, esta clorita se añade de forma intencionada (Mazzochin *et alii*, 2004: 738). La mayoría de los autores no diferencian las fases o minerales que componen el pigmento verde, simplemente lo denominan tierra verde.

Cuando estudiamos el espectro realizado sobre la muestra 3 en su zona verde, mostrado en la Fig. 25, se observa que está dominado por una señal intensa centrada a 1007 cm^{-1} . La presencia de esta señal, junto con otras de una intensidad sensiblemente menor a 1131 , 668 , 615 , 492 y 412 cm^{-1} nos indica que el compuesto mayoritario de este pigmento es la gipsita, un sulfato de calcio hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de color blanco muy abundante en la naturaleza. Las bandas descritas con anterioridad están asociadas con las vibraciones de tensión y de deformación de los enlaces S-O de los grupos SO_4^{2-} . De esta forma, la tensión simétrica ν_1 de estos enlaces aparece a 1007 cm^{-1} , mientras que la tensión asimétrica ν_3 lo hace a 1131 cm^{-1} . Por otra parte, las deformaciones de los mismos enlaces ν_4 aparecen a 668 y 615 cm^{-1} . Finalmente, las bandas a 492 y 412 cm^{-1} se asignan a la deformación ν_2 (Frost *et alii*, 2011: 1450; Rodríguez *et alii*, 2012: 1521). La presencia de esta gipsita como compuesto mayoritario en la zona verde no es de extrañar, pues la adición de este compuesto tiene varios efectos especiales sobre el aspecto final de la pintura, como son un suavizado sobre la superficie final y un aumento del brillo del color aplicado (Bearat *et alii*, 1997: 149). De hecho, Virtruvius en su tratado “De Architectura” ya recogía esta práctica. Por tanto la ausencia de bandas intensas de carbonato o de óxido de cobalto nos llevan a pensar que el pigmento empleado en la elaboración de este color verde ha sido el denominado “tierra verde”, que en la ventana espectral mostrada no presenta ninguna señal intensa.

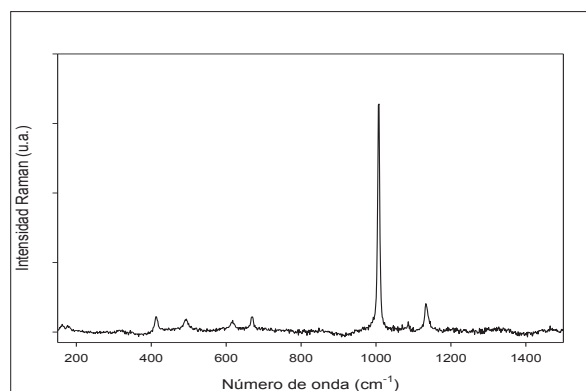


Fig. 25: Espectro Raman de la zona verde de la muestra 3.

Por otra parte, si observamos la fotografía de esta muestra, podemos ver claramente que delimitando la zona verde de la zona rosa aparece una banda de color verde más oscuro que el anterior. El espectro de esta banda se muestra en la Fig. 26. Es muy similar al anterior, con la diferencia de que ahora se aprecia claramente una banda ancha sobre 1328 cm^{-1} , indicativa de la presencia de carbón. Por lo tanto, podemos concluir que esta banda está formada por los mismos pigmentos (tierra verde y gipsita) que la anterior, junto con carbón, que se le ha añadido para provocar ese oscurecimiento.

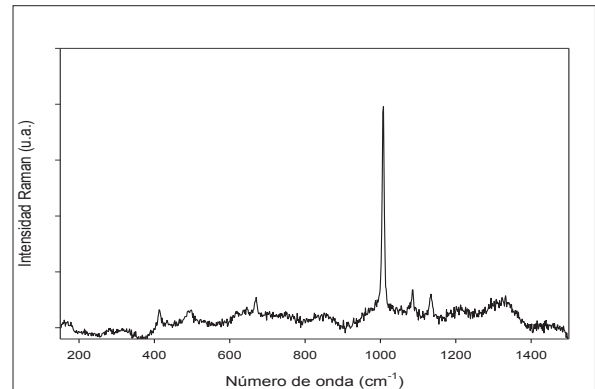


Fig. 26: Espectro Raman de la banda verde oscuro de la muestra 3.

Estudio de la zona rosa

Generalmente el color rosa se obtiene por un aclarado del color rojo. Basándonos en los resultados anteriormente descritos para las tonalidades rojizas, es lógico pensar que el origen de esta zona rosa debe de ser también la hematites, mezclado con algún otro tipo de pigmento, generalmente blanco, que conduzca hasta el color rosa final. En la Fig. 27 se muestra el espectro Raman obtenido en esta zona. El mismo está dominado por una banda aguda intensa a 1007 cm^{-1} , indicativa de la presencia de gipsita, lo que se confirma por la presencia de bandas menos intensas a 110 , 664 , 619 , 492 y 416 cm^{-1} . Además se observa también otra señal intensa a 1086 cm^{-1} indicativa de la presencia también de carbonato cálcico. Junto con esta señal aparecen las otras dos bandas de vibración típicas de la calcita, de menor intensidad, a 712 y 281 cm^{-1} , estando esta última enmascarada por otra señal más intensa. El estudio del resto de la señales del espectro nos permite concluir la presencia de hematites, pues claramente se observan las bandas a 279 , 402 , 221 , 241 , 601 y 1308 cm^{-1} , algunas de ellas superpuestas con otras, típicas de este compuesto. Por lo tanto, el pigmento empleado para obtener este color rosa consistía en una mezcla de hematites, gipsita y calcita. De nuevo, como ocurría con la pigmentación verde, el artista ha recurrido al uso de la gipsita para no solo aclarar el rojo intenso de la hematites, sino también para conseguir los efectos especiales que confiere su uso al aspecto final de la pintura.

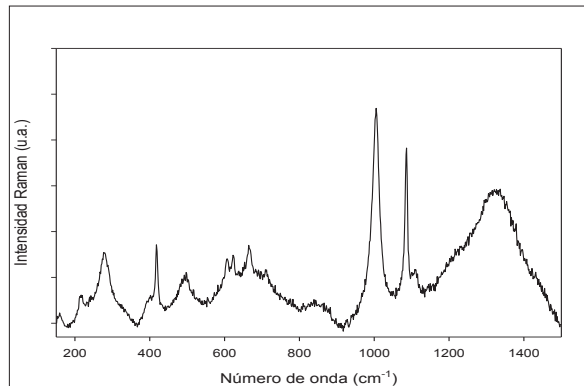


Fig. 27: Espectro Raman de la zona rosa de la muestra 3.

Estudio de la zona granate

La zona denominada granate de esta muestra presenta una tonalidad similar a la zona burdeos de la muestra 1. De hecho, su espectro, mostrado en la Fig. 28, presenta una serie de características comunes con el muestra (ver Figura 20). Se aprecian claramente las bandas de la hematites a 222, 243, 286, 403, 607 y 1308 cm^{-1} . Junto con estas señales se observa una banda muy aguda a 511 cm^{-1} y otra más ancha sobre 640 cm^{-1} que no hemos sido capaces de identificar.

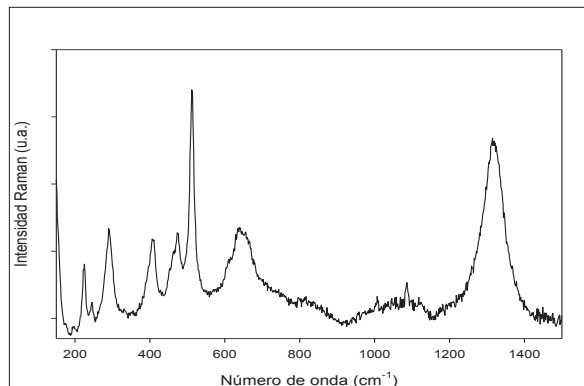


Fig. 28: Espectro Raman de la zona granate de la muestra 3.

CONCLUSIONES

Las investigaciones realizadas por espectroscopia Raman de las pinturas decorativas procedentes de fragmentos del *hypocaustum* de la villa romana de El Ruedo nos han permitido obtener una nueva y valiosa información sobre los pigmentos empleados en las mismas, lo que en un futuro puede ayudar de manera significativa a la restauración de este sector o, por extensión, de otros de la misma villa. Así mismo, los resultados se suman al conocimiento científico asociado al yacimiento, con derivaciones y utilidades futuras polifacéticas y multidisciplinarias.

Las conclusiones más importantes que se pueden extraer de este estudio se enumeran a continuación:

1. Hasta siete pigmentos diferentes han sido identificados, bien en su forma pura o mezclados entre ellos en dife-

rentes proporciones: azul egipcio, carbón, calcita, gipsita, hematites, goethita y tierra verde.

2. La presencia de azul egipcio en la decoración de esta villa romana, sin duda un pigmento caro y difícil de conseguir, confirma el elevado estatus social de los habitantes de la villa y la riqueza de este asentamiento.
3. Para oscurecer o aclarar colores se han empleado carbón o gipsita y/o calcita, respectivamente.
4. El origen del carbón empleado es vegetal.
5. La presencia de yacimientos de hematites y de gipsita en la comarca de la Subbética cordobesa nos lleva a proponer que estos pigmentos pudieron ser de procedencia local, aunque nos remitimos a futuras analíticas de contraste para su confirmación.
6. Comparando los estudios realizados por Fernández y Fernández (2002-2003) sobre morteros de la misma estancia (técnicas de análisis granulométrico, difracción de rayos X y reflectancia difusa) con los obtenidos por nosotros con Raman, podemos concluir que los resultados son muy similares y no contradictorios. Fernández y Fernández identifican hematites, goethita, tierra verde, azul egipcio y calcita. Solo con la espectroscopia Raman se detectan los mismos pigmentos, pero además se identifica el negro (de procedencia vegetal) y la gipsita. Teniendo en cuenta que son los pigmentos que con el Raman se han podido detectar mezclados con los otros y que han sido usados tanto para oscurecer como para aclarar, entendemos que el Raman puede analizar más de un pigmento en la mezcla y que ha sido necesaria una única técnica para obtener estos resultados.

BIBLIOGRAFÍA

- ALIATIS, I., BERSANI, D., CAMPANI, E., CASOLI, A., LOTTICI, P.P., MANTOVAN, S., MARINO, I.G. (2009): "Pigments used in wall paintings in the Vesuvian area." *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, 1537-1542.
- BARALDI, P., BONAZZI, A., GIODANI, N., PACCAGNELLA, F., ZANNINI, P. (2006): "Analytical characterization of Roman plaster of the "Domus Farini" in Modena." *Archaeometry*, 48, pp. 481-499.
- BARILARO, D., CUPRI, V., MAJOLINO, D., BARONE, G., PONTEIRO, R. (2005): "A detailed spectroscopic study of an Italian fresco." *Journal of Applied Physics*, 97, pp. 044907.
- BEARAT, H., FUCHS, M., MAGGETT, M.M., PAUNIER, D. (Eds.) (1997): *Roman wall painting: materials, techniques, analysis and conservation*. Institute of Mineralogy and Petrography, Fribourg.
- BEATTIE, I.R., GIBSON, T.R. (1970): "The single-crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron(III) oxide and chromium(III) oxide." *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, pp. 980-986.
- BELL, I.M., CLARK, R.J.H., GIBBS, P.J. (1997): "Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre ~ 1880 AD)." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 53, pp. 2159-2179.
- BOSCHETTI, C., CORRADI, A., BARALDI, P. (2008): "Raman characterization of painted mortar in Republican roman mosaics." *Journal of Raman Spectroscopy*, 39, pp. 1085-1090.
- CÁNOVAS, A. (2002): *La decoración pictórica de la villa de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)*, Córdoba.

- CÁNOVAS, A. (2000): "Las pinturas romanas de la villa de EL Ruedo (Almedinilla, Córdoba). Planteamiento metodológico y primeros resultados." **ANTIQUITAS**, 11-12, pp. 279-288.
- CARRILLO DÍAZ-PINÉS, JR (1990): "Técnicas constructivas en la villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)." **Anales de Arqueología Cordobesa**, 1, pp. 81-108.
- CRIADO PORTAL, A.J., GARCÍA SÁNCHEZ, L., PENCO VALENZUELA, F., CRIADO MARTÍN, A. J., MARTÍNEZ GARCÍA, J.A., CHAMÓN FERNÁNDEZ J., DIETZ, C. (2011): "Estudio arqueométrico comparativo de muestras de pinturas con azul egipcio, procedentes de la tuba de Nefertari siglo XIII a.C. y del Balneum, termas romanas, siglos I a.C., I d.C." **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 50, pp. 161-168.
- CRISTINI, O., KINOWSKI, C., TURRELL, S. (2009): "a DETAILED MICRO-Raman spectroscopic study of wall paintings of the period AD 100-200: effect of atmospheric conditions on the alteration of samples." **Journal of Raman Spectroscopy**, 41, pp. 1410-1417.
- DAMIANI, D., GLIOZZO, E., MEMMI TURBANTI, I., SPANGENBERG, J.E. (2003): "Pigments and plasters discovered in the house of Diana (Cosa, Grosseto, Italy): An integrated study between art history, archaeology and scientific analyses." **Archeometry**, 45, pp. 341-354.
- DE BENEDETTO, G.E., NICOLI, S., PENNETTA, A., RIZZO, D., SABBATINI, L., MANGONE, A. (2011): "An integrated spectroscopic approach to investigate pigments and enofebes on pre-Roman pottery." **Journal of Raman Spectroscopy**, 42, pp. 1317-1323.
- DE FARIA, D.L.A., SILVA, S.V., DE OLIVEIRA, M.T. (1997): "Raman Microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides." **Journal of Raman Spectroscopy**, 28, pp. 873-878.
- EDWARDS, H.G.M., MIDDLETON, P.S., JORGE VILLAR, S.E., DE FARIA, D.L.A. (2003): "Romano-British wall-painting II: Raman spectroscopic analysis of two villa sites at Nether Heyford, Northants." **Analytica Chimica Acta**, 484, pp. 211-221.
- EDWARDS, H.G.M., FARWELL, D.W. (2008): "The conservational heritage of wall paintings and buildings: an FT-Raman spectroscopic study of prehistoric, Roman, mediaeval and Renaissance lime substrates and mortars." **Journal of Raman Spectroscopy**, 39, pp. 985-992.
- EDWARDS, H.G.M., MIDDLETON, S.E., HARGREAVES, M.D. (2009): "Romano-British wall painting: Raman spectroscopic analysis of fragments from two urban sites of early military colonization." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 73, pp. 553-560.
- FERNÁNDEZ RODRIGUEZ, J.M., FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, J.A. (2002-2003): "Caracterización físico-química de los morteros y de las pinturas murales de la villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)." **Anales de Arqueología Cordobesa**, 13-14, pp. 167-199.
- FLORES, A., VALENTÍN, S. (2000): "Conservación y restauración de las pinturas murales de la villa romana de "El Ruedo" Almedinilla (Córdoba): Resumen de la memoria de Intervención." **ANTIQUITAS**, 11-12, pp. 271-278.
- FROST, R.L., PALMER, S.J., HENRY, D.A., POGSON, R. (2011): "A Raman spectroscopic study of the 'cave' mineral ardealite $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$." **Journal of Raman Spectroscopy**, 42, pp. 1447-1454.
- GATTA, T., CAMPANELLA, L., COLUZZA, C., MAMBRO, V., POSTORINO, P., TOMASSETTE, M., VISCO, G. (2012): "Characterization Of black pigment used in 30 BC fresco wall paint using instrumental methods and chemometry." **Chemistry Central Journal**, 52, pp. 1-9.
- GLIOZZO, E., CAVARI, F., DAMIANI, D. MEMMI, I. (2012): "Pigments and plasters from the roman settlement of Thamusida (Rabat, Morocco)." **Archeometry**, 54, pp. 278-293.
- HART, T.R., ADAMS, S.B., TEMPKIN, H. (1976): **In Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids**, edited by Balkanski M, Leite R, Porto S. Flammavion, Paris, p. 259.
- HIDALGO, R. (1990): "Esquemas decorativos pictóricos de la villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)." **Anales de Arqueología Cordobesa**, 1, pp. 109-124.
- HIDALGO, R. (1991): "Mosaicos con decoración geométrica y vegetal de la villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)." **Anales de Arqueología Cordobesa**, 2, pp. 325-362.
- HESSE, M., MEIER, H., ZEEH, B. (2000): **Métodos espectroscópicos en química orgánica**. Editorial Síntesis. Madrid.
- JAKSCH, H., SEIPEL, W., WEINER, K.L. EL GORESY, A. (1983): "Egyptian blue-curporovaite. A window to ancient Egyptian technology." **Die naturwissenschaften**, 70, pp. 525-535.
- LEGODI, M.A., DE WAAL, D. (2007): "The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste." **Dyes and Pigments**, 74, PP. 161-168.
- MAZZOCHIN, G.A., AGNOLI, F., SALVADORI, M. (2004): "Analysis of Roman Age wall paintings found in Pordenone, Trieste and Montegrotto." **Talanta**, 64, pp. 732-741.
- MAZZOCCHIN, G.A., ORSEGA, E.F., BARALDI, P., ZANNINI, P. (2006): "Aragonite in roman wall paintings of the VIII^a regio, Aemilia, and X^a regio, Venetia et Histria." **Annali di Chimica**, 96, pp. 377-387.
- MUÑIZ, I. (2008): **Museo Histórico de Almedinilla**, Museos de la Provincia de Córdoba, 3, Córdoba.
- MUÑIZ, I. (2007): "Actividad Arqueológica puntual en la villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba) 2002-2003: El *nymphaeum* y el culto a las ninfas en un ambiente aristocrático" en J. Aranda Doncel, J. Cosano Moyano y J. Criado Costa (eds.) **Almedinilla. Arqueología, Historia y Heráldica**, Córdoba, pp. 15-44.
- MUÑIZ, I., LARA, J.M., CAMACHO, C. (2000): "Sobre alfares, silos y almanzaras en la villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)." **ANTIQUITAS**, 11-12, pp. 233-266.
- NOGUERA, J.M. (2000): "Una aproximación a los programas decorativos de las *villae* béticas. El conjunto escultórico de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)." en LEON, P., NOGALES, T. (Coords.): **Actas de la III Reunión sobre escultura romana en Hispania**, Madrid, pp. 111-148.
- ORTIZ PALOMAR, M.E., PAZ PERALTA, J.A. (1998): "Frita azul de época romana (Asturica Augusta, Caesaraugusta y Celso)." **Boletín del Museo de Zaragoza**, 14, pp. 173-185.
- PAGEZ-CAMAGRA, S., COLLINART, S., COUPRY, C. (1999): "Fabrication process of archeological egyptian blue and green pigments enlightened by Raman microscopy and scanning electron microscopy." **Journal of Raman Spectroscopy**, 30, pp. 313-317.
- PAILHÉ, N., WATTIAUX, A., GAUDON, M., DEMORGUES, A. (2008): "Impact of structural features on pigments properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ haematite." **Journal of Solid State Chemistry**, 181, pp. 2697-2704.
- PLINIO, 1952. **Historia Natural**. Traducción de J. Cantó, S. González, I. Gómez, y E. Tarrino. Madrid.

POZO RODRÍGUEZ, S. (2001): "El *instrumentum domesticum* de la villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)" **ANTIQUITAS**, 13, pp. 183-195.

RODRÍGUEZ, A., EREMIN, K., KHANDEKAR, N., STENGER, J., NEWMAN, R., BAZETA, F. (2010): "Characterization of calcium sulfate grounds and fillings of applied tin-relief brocades by Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy." **Journal of Raman Spectroscopy**, 41, pp. 1517-1524.

ROMÁN PUNZÓN, J. M., NAVAS GUERRERO, E. (2006): "Consideraciones acerca del hallazgo de un fragmento de pigmento mineral azul egipcio en el yacimiento del Cerro de la Mora (Moraleta de Zafayona, Granada, España)" **@rqueología y Territorio**, 3, pp. 169-177.

RUAN, H.D., FROST, R.L. KLOPROGGE, J.T., DUONG, L. (2002): "Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite." **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 58, pp. 967-981.

SCHWAN, J., ULRICH, S., BATORI, V., EHRHARDT, H., SILVA, S.R.P. (1996): "Raman spectroscopy on amorphous carbon films" **Journal of Applied Physics**, 80, pp. 440-447.

SMITH, D.S., BARBET, A. (1999): "A preliminary Raman microscopic exploration of pigments in wall paintings in the Roman tomb discovered at Kertch, Ukraine, in 1981." **Journal of Raman Spectroscopy**, 30, pp. 319-324.

SMITH, D.S.; CLARK, R.J.H. (2004): "Raman microscopy in archeological science." **Journal of Archeological Science**, 31, pp. 1137-1160.

SUN, J., WU, Z., CHENG, H., ZHANG, Z., FROST, R.L. (2014) "A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite" **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 177, pp. 158-162.

VAQUERIZO, D. (1990): "La villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)" **Archivo Español de Arqueología**, 63, pp. 295-316.

VAQUERIZO, D. (1991): "La decoración escultórica de la villa romana de EL Ruedo (Almedinilla, Córdoba)." **Anales de Arqueología Cordobesa**, 1, pp. 125-154.

VAQUERIZO, D. (1994): "El Hypnos de Almedinilla (Córdoba): aproximación formal e iconográfica." **Madridrer Mitteilungen**, 35, pp. 359-379.

VAQUERIZO, D. (2008): "La villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba), paradigma de asentamiento rural en Baetica" en Carmen Fernandez Ochoa, Virginia García-Entero y Fernando Gil Sendino (eds.): **Las villae tardorromanas en el occidente del Imperio: arquitectura y función** (IV Coloquio Internacional de Arqueología en Gijón), Gijón, pp. 261-284.

VAQUERIZO, D. y CARRILLO DÍAZ-PINÉS, J.R. (1995): "The Roman Villa of El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)" **Journal of Roman Archaeology**, 9, pp. 121-155.

VAQUERIZO GIL, D., NOGUERA CELDRÁN, J.M. (1997): **La villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba): Decoración escultórica e interpretación**, Murcia.

VERRI, G. (2009): "The spatially resolved characterization of Egyptian blue, Han blue and Han purple by photo-induced luminescence digital imaging." **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 394, pp. 1011-1021.

VILLAR, S.E.J., EDWARDS, H.G.M. (2005): "An extensive colour palette in Roman Villas in Burgos, Northern Spain: a Raman spectroscopic analysis." **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 382, pp. 283-289.

VIRTRUVIUS (1934): **De Architectura**, Granger F (translator), vol. II, book 7:5. Loeb Classical Library, Cambridge, MA.

WANG, Y., ALSMEYER, D.C., McCREERY, L. (1990): "Raman spectroscopy of carbon materials: Structural basis and observed spectra." **Chemistry of Materials**, 2, pp. 557-563.

WINEFORDNER, J.D. (2005): **Raman Spectroscopy for Chemical Analysis**. Ed. Wiley-Interscience.

Agradecimientos

Mis principales agradecimientos son para los profesores doctores de la Universidad de Córdoba Ángel Ventura Villanueva, del Departamento de Arqueología, José Rafael Ruiz Arrebola, del Departamento de Química Orgánica y César Jiménez Sanchidrián, del Departamento de Química Orgánica y director del Grupo de Investigación FQM-346, por contar conmigo y confiar en mí para este trabajo.

Agradecer a Fernando Carrera y Dolores Cores que este trabajo saliera adelante y me facilitaran todo para que fuera posible.

Al doctor Manuel Mora Márquez y a Daniel Cosano Hidalgo, por apoyarme en el laboratorio, enseñarme el uso del espectrómetro Raman y resolver siempre todas mis dudas y repetirme mil veces las cosas que hicieron falta. Mil gracias por vuestra paciencia.

Sin duda a mi familia, por el apoyo incondicional porque sin ellos en estos tiempos no podría hacer lo que hago, especialmente a Miguel Ángel Román que se ha convertido en mi benefactor, un millón de gracias.

Quería también agradecer a Ignacio Muñiz, arqueólogo municipal de Almedinilla, por la confianza que ha depositado en mí, ya que he podido contar con los fondos de este excepcional yacimiento para este trabajo, un beneficio mutuo del que todos podremos sacar un estupendo provecho. Gracias.

A Rafael Carmona, arqueólogo municipal de Priego de Córdoba, porque gracias a él y su excepcional biblioteca personal y la del museo (MHM Priego), no me ha faltado bibliografía que consultar. Gracias.

Quería también agradecer a Abraham Ramírez Pernía, bibliotecario del Museo Nacional de Arqueología Subacuática, por la bibliografía especializada en arqueometría con respecto al Raman aportada. Hizo una búsqueda espectacular y llegó a los sitios que yo por mi condición no tenía acceso y él por sus contactos sí podía. Él me decía que ese es su trabajo, pues yo le doy las gracias por hacer tan estupendamente tu trabajo.

Recibido: 12/5/2015

Aceptado: 29/5/2015

