

# Análisis de los morteros y pinturas murales de la villa romana de Fuente Álamo (Puente Genil) y técnica de ejecución

DANIEL COSANO  
LAURA DARA MATEOS  
CÉSAR JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN  
JOSÉ RAFAEL RUIZ  
Universidad de Córdoba

## RESUMEN

En este trabajo se presenta la investigación que se está llevando a cabo sobre las pinturas murales halladas en la villa romana de Fuente Álamo, en la localidad de Puente Genil, en el sureste de la península ibérica. Existe una gran variedad de restos con decoración parietal, procedentes de una primera fase de construcción y de una segunda fase, construida sobre la anterior. Hasta la actualidad no existe información sobre la pintura mural de esta villa romana, por lo que se ha realizado un estudio sobre la misma para caracterizar los materiales empleados como pigmentos y en el mortero. También se ha intentado determinar la técnica pictórica empleada para su ejecución, con el objetivo de abordar en condiciones óptimas su restauración. La capa pictórica presenta una gran variedad de colores, observándose tonos rojos, ocres, azules, verdes, negros y blancos, entre los que destacan algunos pigmentos de calidad como el azul egipcio, junto con otros más normales en la paleta romana, como son las tierras rojas y amarillas o el blanco de cal, entre otros. Esta caracterización ha sido realizada empleando técnicas instrumentales como la difracción de rayos X y la microespectroscopia Raman.

**PALABRAS CLAVE:** Difracción de rayos X, espectroscopia Raman, pigmentos romanos, pintura mural romana.

## ABSTRACT

This paper reports the results of ongoing research on the wallpaintings in the Roman villa of Fuente Alamo (Puente Genil, Southern Spain). A number of wall decoration vestiges from an older building stage and newer one erected on it were examined. The fact that no information about wallpaintings in this Roman villa was previously available led us to undertake a study of the materials used in the mortar and pigments. The painting technique used was also investigated in order to facilitate optimal restoration. Paint layers exhibited a wide variety of colours but mainly red, ochre, blue, green, black and white. Pigments included high-quality materials such as Egyptian blue and other, more common elements of the Roman palette such as red and yellow earths or lime white. The studied materials were characterized by using instrumental techniques including X-ray diffraction spectroscopy and Raman microspectroscopy.

**KEY WORDS:** X-ray diffraction spectroscopy, Raman spectroscopy, Roman pigments, Roman wallpaintings.

## INTRODUCCIÓN

Este trabajo es parte de un proyecto más amplio y ambicioso cuyo objetivo es estudiar la pintura mural de la Bética romana de la provincia de Córdoba, al sur de la Península Ibérica. Ya se han realizado estudios de las villas romanas de Almedinilla (Mateos *et alii*, 2015: 6) y de Priego de Córdoba así como del Cerro de las Cabezas en Fuente Tójar (Mateos *et alii*, 2016: 10). El estudio de los pigmentos y morteros que servían de sustento a la capa pictórica representa un aspecto importante en la investigación arqueológica. Concretamente, una caracterización arqueométrica completa de estos materiales puede permitir

resolver importantes problemas arqueológicos y de conservación, tales como la procedencia de los materiales, la comprensión del proceso de elaboración, la identificación de los productos empleados para obtener los pigmentos y para fabricar el mortero, la técnica pictórica empleada y las acciones para la preservación y/o restauración.

Desde el descubrimiento de las ciudades vesubianas existe un debate sobre la pintura mural romana en torno a su técnica de ejecución, descrita por los escritores clásicos. Respecto a los materiales empleados para la elaboración de los morteros y sus características, así como los materiales empleados para fabricar los pigmentos no exis-

te este debate pues, como veremos en este trabajo, estos pueden ser inequívocamente identificados empleando diferentes técnicas instrumentales. En un trabajo de Mora *et alii* (1986: 1) se describen los procedimientos que se pudieron emplear para la ejecución de las pinturas murales romanas y que consistían en fresco o seco. En la técnica de fresco, los colores se aplican sobre el enlucido húmedo, quedando fijados al soporte por un proceso de carbonatación. En la técnica de seco los pigmentos ligados con un aglutinante son aplicados sobre el mortero seco. Los agentes aglutinantes empleados eran bien de naturaleza orgánica, incluyendo cola, goma arábiga, aceite, huevo, leche o caseína, o bien de naturaleza inorgánica, como la cal. En algunas pinturas se ha determinado el empleo de una técnica mixta consistente en pintar un fondo al fresco y los motivos decorativos encima de este empleando la técnica de seco. El establecimiento de la teoría del fresco permitió a Mora *et alii* (1986: 1) desarrollar los tratamientos de conservación específicos para las pinturas murales romanas.

## LA VILLA ROMANA DE FUENTE ÁLAMO

Entre los años 2005-2009 se realizaron trabajos de excavación de la villa romana de Fuente Álamo que pusieron al descubierto una superficie de unos 4000 m<sup>2</sup>, en los que se desarrolla una secuencia romana con dos fases bien diferenciadas en su estructura, orientación y funcionalidad (López Palomo, 2013-2014: 54).

**Fase I: *Balneum*.** Considerado el primer asentamiento de origen latino y sin antecedentes en la zona. Un establecimiento público para las poblaciones cercanas. Se entiende que se construye a mediados del siglo I, a ambos lados del margen del arroyo. En la derecha del mismo se encuentran una serie de piscinas con estancias que se relacionan con un *balneum*. En la zona izquierda se encontrarían una secuencia de estanques escalonados, un ninfeo y, junto a este, un establecimiento termal, que posteriormente mantiene la fisonomía en el *hypocaustum*. La cantidad de piscinas y estanques y sus tamaños demuestran su uso público. La piscina circular se interpreta como *frigidarium* al que se le integraron espacios que posiblemente formaron parte del *apoditerium* o quizás estancias destinadas al descanso ya que se han documentado en ellas pavimentos musivarios, donde posiblemente también iría el *lectus* (López Palomo, 2013-2014: 54). A finales del siglo I o principios del siglo II se debió hacer una ampliación en el *balneum*, concretamente en las zonas residenciales, conocida ahora como estancia 2. Con el mismo carácter que la estancia 1, el espacio de esta estancia 2 tiene forma cuadrada con pavimentación de mosaicos (López Palomo, 2013-2014: 54). En el margen derecho y perteneciente también al *balneum* se encuentra un estanque rectangular, que se piensa que forma parte de la *natatio*. En el margen izquierdo del arroyo hay una estructura que hace pensar que pudiera ser un *ninfeo*. Aunque se encuentra en un estado de conservación arrasado, es una de las estructuras que han estado más a la vista, ya que se encuentra en una zona más superficial. Data de la mitad del siglo I, al igual que la estancia 1 y el *frigidarium*. El *hypocaustum* se encuentra en la orilla izquierda del arroyo, es una sala calefactada que se encuentra dentro de los esquemas frecuentes de este tipo de estancias.

**Fase II: Villa.** Es la estructura arquitectónica de la villa, lo que mayormente se puede admirar actualmente en el yacimiento. En esta arquitectura aún se puede observar la vinculación al arroyo, posiblemente por el aprovechamiento que se realiza a la estructura del *balneum*. El arroyo divide en dos unidades la villa, identificadas como las *pars urbana* y *pars rustica*. La villa que se construye es de grandes dimensiones. La parte noble se encuentra excavada, y se interpreta como una planta tripartita y absidiada cabecera donde se encontraría un altar mitriaco. En la villa hay indicios de reformas en varias épocas y la creación de grandes espacios, que dan un sentido monumental al conjunto arquitectónico.

La *pars rustica* completa la *pars urbana*, siendo un conjunto uniforme. Las dependencias que integran esta parte de la villa tienen dimensiones diferentes entre sí, ya que cada una debería cumplir una función y el tamaño se adaptaría a dichas necesidades. Una de estas dependencias sería un granero, el cual es considerado original ya que no se encuentra paralelo. Es un granero construido y elevado.

Actualmente este yacimiento arqueológico se halla musealizado y cuenta con un centro de interpretación junto al yacimiento.

El estudio analítico de los fragmentos de pintura mural de la villa de Fuente Álamo, pertenecientes a las dos fases, comprende la caracterización de la capa pictórica, formada por la propia capa de pigmento, la capa preparatoria y el mortero sobre el que se ha aplicado y que recubría el muro propiamente dicho. La composición química y la estructura del mortero y de los pigmentos nos va a suministrar información tanto de los materiales utilizados como de las técnicas empleadas durante su realización. Por tanto, el objetivo de este trabajo ha sido estudiar varios fragmentos de pintura mural. Para ello hemos empleado diferentes técnicas instrumentales, tales la microscopía óptica, la difracción de rayos X y la microespectroscopia Raman.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se han seleccionado un total de 26 fragmentos pertenecientes a la fase I (15 fragmentos) y a la fase II (11 fragmentos), representativos tanto de la capa pictórica como de los morteros que le sirven de base. En las Figuras 1 y 2 se muestran las fotografías de dichos fragmentos, junto con la nomenclatura empleada para su identificación. Los fragmentos de la fase 1 no han podido ser asignados a una estancia concreta del *balneum* porque fue arrasada por la segunda fase. Los fragmentos de la segunda fase constructiva pertenecen a una sala considerada como despacho o biblioteca de la vivienda.

Los espectros Raman de las muestras han sido registrados en un espectrómetro Raman Renishaw (InVia Raman Microscope) equipado con un microscopio Leica con varias lentes (utilizado también para los estudios de microscopía óptica), monocromadores, filtros y un detector CCD. Los espectros fueron obtenidos por excitación con un láser verde (532 nm) entre 150 y 1700 cm<sup>-1</sup>. El total de acumuladas por espectro se varió en función de las condiciones experimentales en las que fueron adquiridos los espectros. En cualquier caso el objetivo final era aumentar la relación señal:ruido del espectro. Todos los tratamientos espectrales (corrección de la línea de base, suavizado, etc.)



Fig. 1: Fotografías de los fragmentos estudiados pertenecientes a la fase 1.

fueron realizados con el software Wire 3.4., de Renishaw.

Los difractogramas de rayos X (DRX) se han obtenido en un difractómetro Bruker D8 Advance provisto de un sistema de goniómetro y registro de datos automatizado DA-CO-MP. La radiación utilizada ha sido la línea  $K_{\alpha}$  del cobre ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). El difractómetro emplea un filtro de níquel y un monocromador de grafito y la velocidad del goniómetro ha sido de  $2^{\circ}/\text{min}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización del mortero y las pinturas murales se realizó mediante el análisis de los fragmentos de pin-

tura, secciones longitudinales y secciones transversales, combinando los resultados obtenidos por diferentes técnicas (microscopía óptica, difracción de rayos X y microespectroscopía Raman), ya que la naturaleza real de un componente es a menudo difícil de evaluar con una sola herramienta analítica.

### Estudio de los morteros

En general, un mortero se puede definir como una mezcla de uno o más aglomerantes, áridos, agua y a veces aditivos. El origen de los morteros está íntimamente ligado al de los aglomerantes que forman parte importante de su composición. La elección de la materia prima para la ela-



Fig. 2: Fotografías de los fragmentos estudiados pertenecientes a la fase 2.

boración de un mortero o de un revoco también está muy ligada con la naturaleza geográfica y geológica de la región donde se procedió a su uso en la construcción. Vitruvio (1999) explicaba con detalle cómo debe de realizarse un mortero para poder actuar como soporte de una pintura mural. Este soporte debe constar de al menos tres capas de mortero de cal y arena y otras tres de cal y polvo de mármol. Además, al ir avanzando las capas estas deben ir disminuyendo su grosor y granulometría, llegando a la última, que debería ser de cal y polvo de mármol. No obstante, en muchos casos estas indicaciones no se seguían, salvo en las edificaciones de mayor importancia o en las estancias más nobles de una edificación. Lo más común es encontrar revestimientos murales que presentan esa disminución en el grosor y granulometría de sus capas, pero no estando presentes dichas seis capas, sino algunas menos.

En el caso que nos ocupa, se han analizado los morteros de todos los fragmentos que tienen diferentes policromías en su superficie. En todos los casos presentan características similares, cuya descripción macroscópica revela un revestimiento pictórico superficial bajo el que se distinguen tres capas o estratos bien diferenciados, ya sean de la fase I o de la fase II (Figura 3). La capa más profunda está

constituida por un mortero con un árido de granulometría irregular, con una anchura de al menos 3,5 cm, sin poder descartar que esta anchura fuera mayor y que haya quedado adherida al mortero del muro. Además, en esta capa se aprecia la impronta de algún componente de origen vegetal, posiblemente cañas, muy empleadas en la época para mejorar la sujeción del mortero al muro. Este proceso ya había sido descrito por Vitruvio (1999). La siguiente capa es similar a la anterior, aunque más cohesionada, con un árido más homogéneo y de un grosor sensiblemente inferior a la anterior, de aproximadamente 0,9 – 1,2 cm. La tercera y última capa corresponde a la capa preparatoria y es la que alberga la capa pictórica. Presenta un grosor de aproximadamente 1-1,5 mm, presentando diferencias evidentes con los dos estratos anteriores. Este estrato es muy blanco, con un acabado fino, muy compacto y en muy buen estado de conservación. La búsqueda de una capa preparatoria muy blanca era un objetivo muy buscado por los artistas romanos, pues aportaba una gran riqueza cromática a la pintura ya que, al ser aplicados sobre esta capa de blanco muy puro, los pigmentos adquirirían una luminosidad muy intensa.

Para determinar la composición química del mortero empleado y de la capa preparatoria hemos empleado tan-

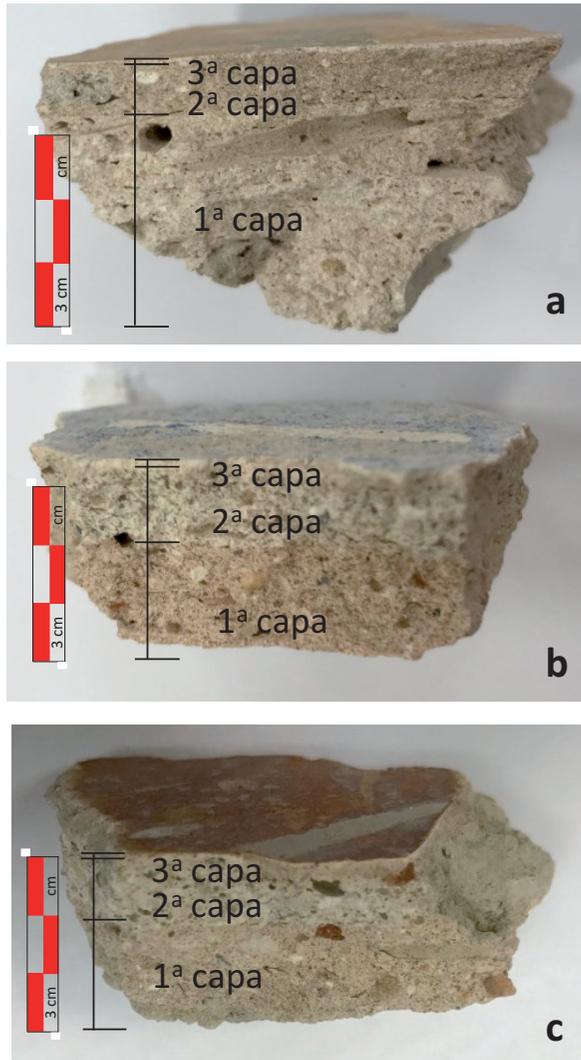


Fig. 3: Vista del grosor de cada una de las capas para las muestras (a) P1-C2-2; (b) P2-C3-1; y (c) P2-C3-2.

to la difracción de rayos X como la microespectroscopia Raman. Todos los fragmentos han sido sometidos a estos análisis. Este estudio ha revelado que todos los morteros presentan una composición similar, a pesar de que pertenecen a dos fases constructivas diferentes.

Los difractogramas de rayos X obtenidos han sido muy similares en todos los fragmentos. En la Figura 4 se muestran dos de estos difractogramas para las muestras P1-C2-2 y P1-C3-2. En ellos se aprecian claramente las señales de la calcita (carbonato cálcico,  $\text{CaCO}_3$ ) y del cuarzo (sílice,  $\text{SiO}_2$ ). Estos resultados ponen de manifiesto que los morteros fueron preparados a partir de cal, empleada como aglomerante, y de arena, usada como árido. Como es de esperar en cualquier mortero romano, el carbonato cálcico, fase calcita, debe ser un componente ubicuo. Este carbonato cálcico se forma tras la reacción entre el hidróxido cálcico (cal) y el dióxido de carbono atmosférico. Otra posibilidad, apuntada por algunos autores, es que este carbonato cálcico provenga de polvo de mármol reciclado, obtenido de edificaciones destruidas.

Para confirmar estos resultados se ha procedido al

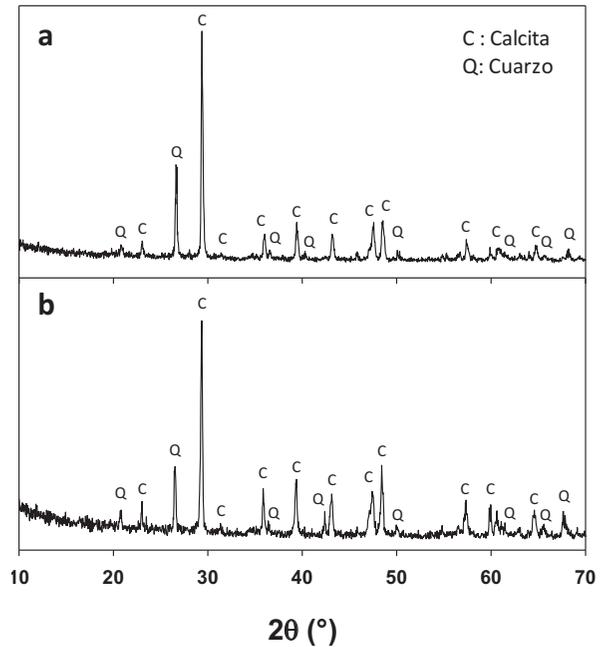


Fig. 4: Difractogramas de rayos X del mortero de las muestras P1-C2-2 y P1-C3-2.

estudio de estos morteros por microespectroscopia Raman. Las microimágenes que proporciona el microscopio Raman muestran la heterogeneidad de estos morteros. La microespectroscopia Raman permite realizar el espectro en un área pequeña seleccionada, por lo que se pueden analizar las distintas zonas que se aprecian en las microfotografías. En la Figura 5 se muestran los resultados obtenidos para el mortero de la muestra P1-C2-2. Pueden observarse claramente las diferencias apreciadas, ya a simple vista, entre las diferentes capas que forman el soporte de la pintura mural. En primer lugar, la capa 2 se aprecia cómo está formada por partículas más pequeñas que las que forman la capa 1. Los resultados obtenidos tras el análisis de cada una de estas zonas (figura 5) indican que la zona blanca está formada exclusivamente por carbonato cálcico, mientras que las partículas más oscuras están formadas por sílice, mezclada con cantidades más pequeñas de carbonato cálcico. El espectro de este carbonato cálcico presenta las bandas típicas de un espectro Raman de la calcita a  $1085$ ,  $712$  y  $282 \text{ cm}^{-1}$  (Sun *et alii*, 2014: 5). Estas bandas están originadas por las vibraciones de los enlaces C-O de los grupos carbonato. El espectro del cuarzo está dominado por una banda intensa centrada sobre los  $460 \text{ cm}^{-1}$ , asignada vibración de los enlaces Si-O-Si (Kingma *et alii*, 1994: 5). A  $204 \text{ cm}^{-1}$  la sílice presenta otra banda, sensiblemente menos intensa que la anterior, y otras bandas de menor intensidad a  $277$ ,  $354$ ,  $400$  y  $495 \text{ cm}^{-1}$  que también pueden ser asignadas a otros modos de vibración del cuarzo (Jayaraman *et alii*, 1987: 5), que confirman que la fase de esta sílice es cuarzo. Finalmente, en los espectros Raman de estas partículas oscuras también se aprecian las señales correspondientes al carbonato cálcico, debido a la presencia de partículas de este compuesto adheridas a la sílice. Los espectros Raman del mortero del resto de los fragmentos eran similares a los descritos con anterioridad

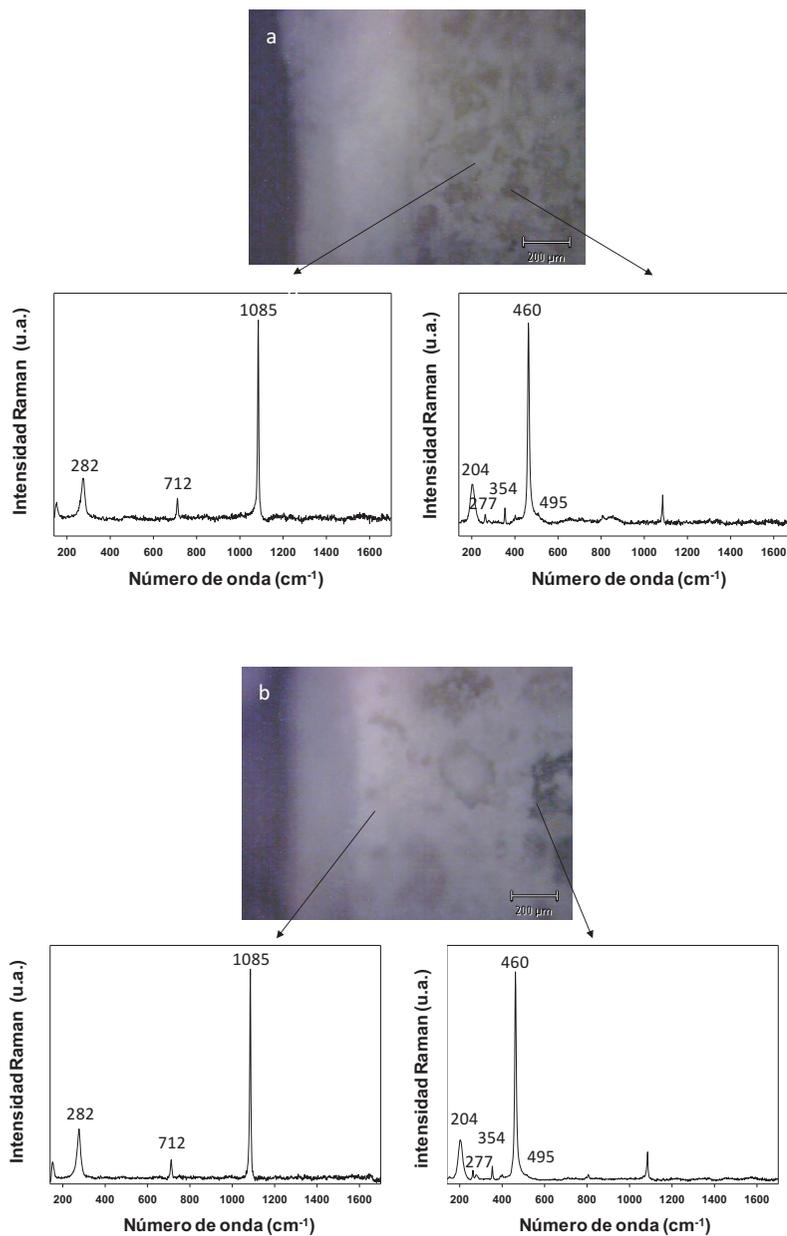


Fig. 5: Espectros Raman del mortero de la muestra P1-C2-2: (a) Estrato 2; (b) Estrato 1.

y no se muestran. Finalmente, este estudio por espectroscopia Raman realizado sobre la capa preparatoria muestra que esta está formada exclusivamente por carbonato cálcico, pues el espectro (no mostrado) era análogo al descrito anteriormente para dicho compuesto.

### Técnica de pintura

Los autores clásicos Vitruvio (1999) y Plinio (1998) ya recogían en sus obras los pigmentos pertenecientes a los colores de la paleta romana, que se dividían en dos grupos: *floridi* (coloreados) y *austeri* (simples). El grupo *floridi* estaba formado por minium, carmesium, cinnabaris, chrysocolla, purpurisum e indicum. El resto de los pigmentos pertenecían al grupo *austeri*. Los pigmentos más comunes utilizados en las pinturas murales eran los pigmentos "simples", pigmentos más baratos accesibles para

la mayoría de la población, que incluyen pigmentos de la tierra (ocre rojo, ocre amarillo, tierra verde) y azul egipcio. Los pigmentos 'floridos' (cinabrio, malaquita, azurita, índigo, púrpura) eran mucho más costosos, restringidos solo para las casas más ricas. Según se aprecia en las fotografías de los fragmentos de las figuras 1 y 2, la paleta empleada en las pinturas murales de la villa romana de Fuente Álamo incluye amarillo, rojo, verde, azul, blanco y negro.

De acuerdo con el análisis estratigráfico de los fragmentos seleccionados, la pintura mural consiste en una lámina de pintura única, es decir que esta ha sido aplicada directamente sobre el enlucido. En la Figura 6 se muestran algunas de las imágenes obtenidas por microscopía óptica. Como decíamos en la sección introductoria la técnica de pintura al fresco supone aplicar el pigmento como una suspensión en agua sobre el enlucido fresco, sin necesidad de ligante puesto que los pigmentos quedan adheridos por un proceso de carbonatación. La técnica de seco implicaría la aplicación del pigmento sobre el enlucido seco, por lo que es necesario un medio enlazante para unir el pigmento a la pared. Este agente enlazante puede ser orgánico (leche, huevo, aceite, ...) o inorgánico (agua de cal), por lo que este último también se conoce como pintura a la cal (Corso *et alii*, 2012: 6; Piovesan *et alii*, 2012: 14; Weber *et alii*, 2009: 8). La microscopía óptica muestra que la interfase entre la capa de pintura y la base está bien conservada en la mayoría de los casos y puede suministrar una información muy valiosa sobre la técnica empleada para aplicar los pigmentos. En todas las microfotografías mostradas en la figura 6 se observa una interfase entre el enlucido y la capa de pigmento. Esta

interfase es siempre lo suficientemente nítida para excluir cualquier aplicación al fresco. Por lo tanto, los colores fueron preparados mezclando el pigmento con un aglutinante aplicando la pintura sobre la base carbonatada. La presencia de pequeñas partículas blancas en la zona coloreada nos lleva a pensar que este aglutinante fue cal. La penetración del color que se observa en algunas zonas se debe a que la pintura era lo suficientemente líquida como para penetrar en las grietas preexistentes. Las pequeñas partículas blancas que se aprecian en las capas coloreadas han sido analizadas por espectroscopia Raman. Los espectros obtenidos (no mostrados) coinciden en todos los casos con los del carbonato cálcico. Por lo tanto, podemos concluir que la técnica empleada para aplicar los pigmentos fue la de seco a la cal o también llamada temple de cal.

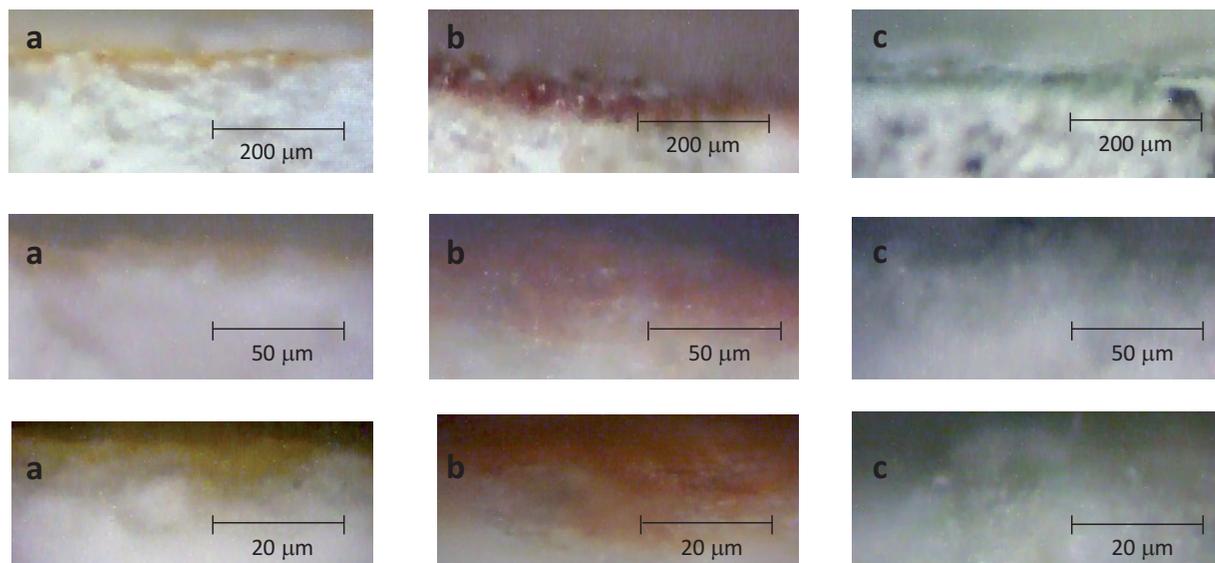


Fig. 6: Imágenes de microscopía óptica de los fragmentos (a) P2-C2-1; (b) P1-C2-4; y (c) P2-C3-6.

### Paleta de colores

Para establecer la paleta empleada por los artistas que decoraron la villa de Fuente Álamo se han aplicado de nuevo las técnicas de difracción de rayos X y microespectroscopia Raman. El color más abundante es el rojo, que aparece en un total de 15 fragmentos, seguido por el negro y el amarillo, que se encuentran en 8 y 4 fragmentos, respectivamente. El blanco, presente siempre como una banda que separa dos colores, aparece en 6 fragmentos. Finalmente, el azul y verde son los colores menos abundantes, y solo se han encontrado en fragmentos pertenecientes a la fase 2.

### Rojo

La pigmentación roja es la más abundante en los fragmentos seleccionados. La microscopía óptica muestra diferencias muy pequeñas entre las diferentes tonalidades, desde el rojo oscuro hasta el rojo anaranjado, observadas en algunos fragmentos. El estudio por difracción de rayos X revela la presencia de hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . En las figuras 7a y 7b (Fig. 7) se muestran los difractogramas de rayos X para dos de los fragmentos que contienen color rojo, P1-C2-4 y P1-C3-4. El resto de los fragmentos con pigmentación roja presentan unos patrones de difracción similares a los mostrados en estas figuras. Debido a que la difracción de rayos X es una técnica muy penetrante, junto con las reflexiones de la hematita también se observan las correspondientes al carbonato cálcico, presente en la capa preparatoria y en el mortero, y las de la sílice que también forma parte del mortero, aunque la intensidad de estas es sensiblemente inferior a la del carbonato cálcico. Estos resultados se confirman por microespectroscopia Raman. Un espectro Raman típico de estos pigmentos rojos se muestra en la figura 7c. El doblete que aparece a 226 y 246  $\text{cm}^{-1}$  y la banda a 291  $\text{cm}^{-1}$ , junto con los picos a 410, 497, 611 y 1322  $\text{cm}^{-1}$  son todas las bandas características de la estructura hexagonal de la hematita, también conocido desde la antigüedad como rojo ocre. Estos espectros son similares a los obtenidos por nuestro grupo de trabajo

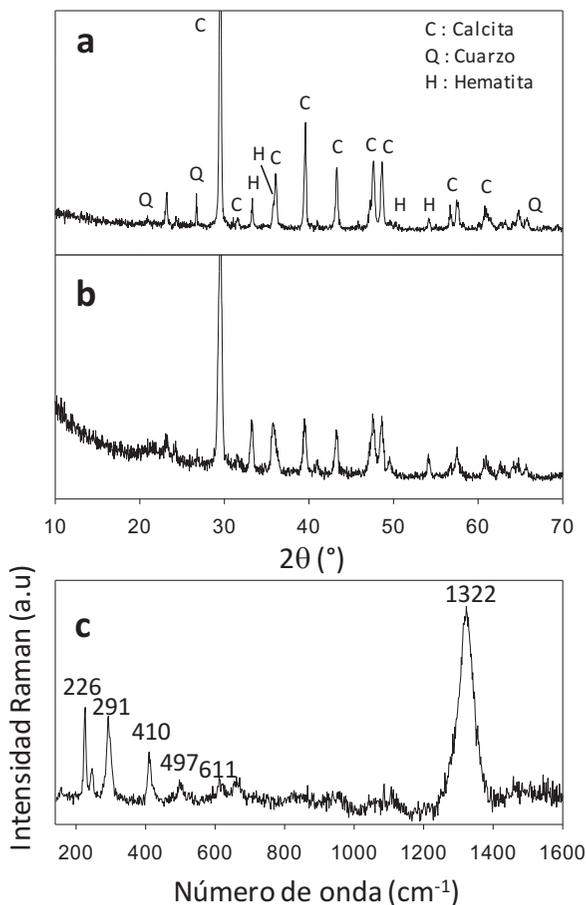


Fig. 7: Difractogramas de rayos X de los fragmentos P1-C2-4 (a) y P2-C3-4 (b) y espectro Raman del fragmento P1-C2-4 (c).

(Mateos *et alii*, 2015: 6; Cosano *et alii*, 2017: 7) y por otros autores (Cristini *et alii*, 2010: 8; Edwards *et alii*, 2009, 8). La banda que aparece a 661  $\text{cm}^{-1}$  puede ser debida a que

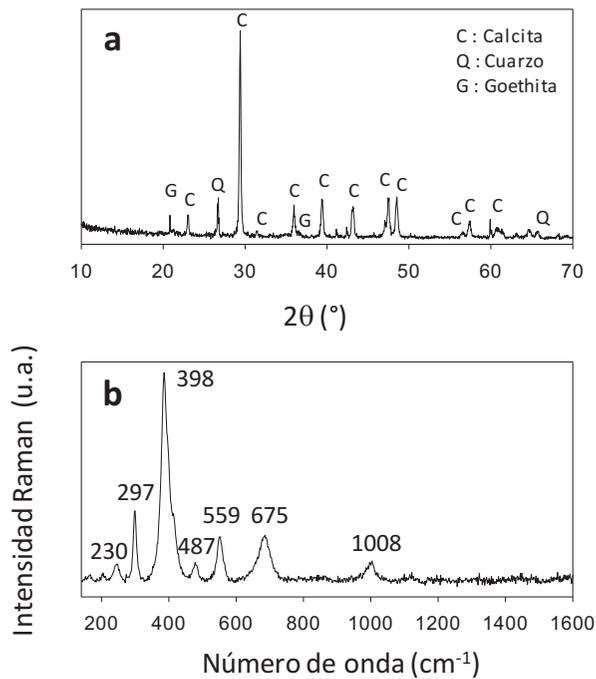


Fig. 8: Difractograma de rayos X (a) y espectro Raman (b) del fragmento P1-C2-2.

el calentamiento local que produce la excitación del láser, provoca la transformación de la hematita en magnetita. También se puede justificar la aparición de esta banda por la presencia de impurezas de magnetita en la hematita. Este aspecto, desde el punto de vista de este trabajo no es muy determinante, y ya ha sido estudiado en profundidad en un trabajo previo (Cosano *et alii*, 2017: 7).

#### Amarillo

Este color se aprecia en los fragmentos P1-C2-1, P1-C2-2, P1-C2-3 y P2-C3-3. En todos los casos, los difractogramas de rayos X y los espectros Raman obtenidos para esta zona pigmentada de amarillo han sido similares. A modo de ejemplo, en la Figura 8 se muestran el difractograma y el espectro Raman para el fragmento P1-C2-2. En el difractograma, junto con los picos intensos de la calcita y también los del cuarzo, se pueden identificar los correspondientes a la goethita, un oxihidróxido de hierro ( $\alpha$ -FeOOH) muy abundante en la zona. El espectro Raman confirma de nuevo los resultados obtenidos por DRX. El espectro Raman de la goethita presenta un set de señales a 230, 297, 398, 487, 559 y 675  $\text{cm}^{-1}$  (Legodi *et alii*, 2007: 8) que coinciden plenamente con las señales que presentan nuestros fragmentos. Junto con estas señales, se aprecia una banda sobre los 1008  $\text{cm}^{-1}$ . Todo este conjunto de bandas Raman puede ser asignado al llamado pigmento “amarillo ocre”, en el que la goethita aparece mezclada con arcilla y sílice (Bell *et alii*, 1997: 21)

#### Azul y verde

La figura 9a muestra el espectro Raman del fragmento pigmentado de azul P2-C3-2. La presencia de una banda intensa a 460  $\text{cm}^{-1}$ , junto con otras de menor intensidad a 193, 356, 403, 429 y 1084  $\text{cm}^{-1}$  indican inequívocamente la presencia de cuprorivaíta, por lo que el pigmento azul

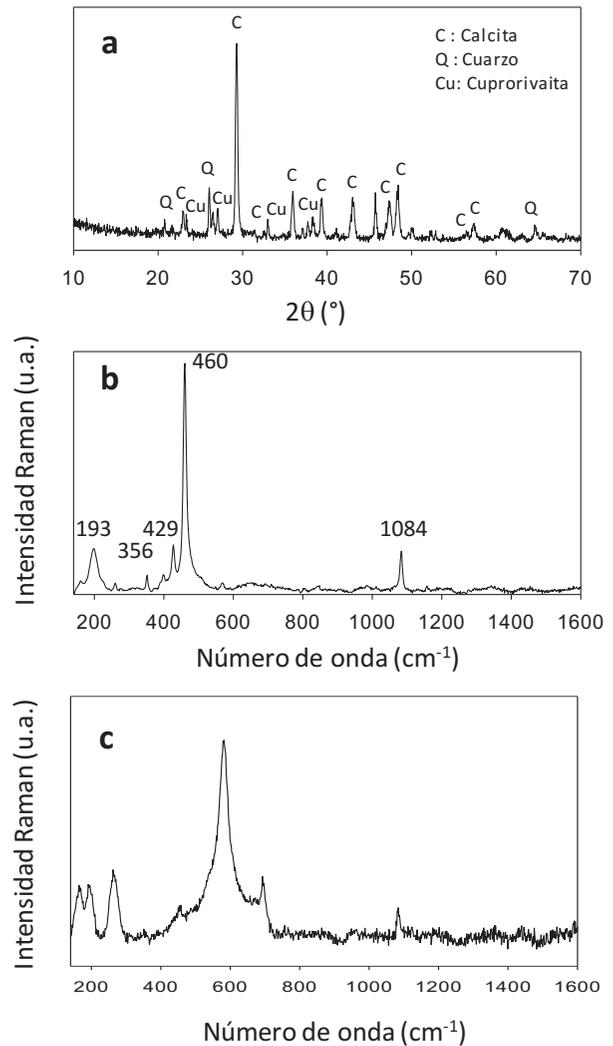


Fig. 9: Difractograma de rayos X (a) y espectro Raman (b) del fragmento azul P2-C3-2.

empleado es el azul egipcio (Mahmoud, 2012: 8). El difractograma de rayos X (figura 9b) corrobora estas observaciones, ya que se pueden identificar las reflexiones correspondientes a la cuprorivaíta (Ingo *et alii*, 2013: 8), la calcita y el cuarzo. En la figura 9c se muestra el espectro de uno de los fragmentos verdes (P2-C3-6). El espectro de la otra muestra que contiene verde es similar. Este espectro es característico de la llamada tierra verde (Cristini *et alii*, 2010: 8; Košářová, 2013: 8). Este pigmento se compone principalmente de micas arcillosas de celadonita o de glauconita. El color verde es debido a la distribución de los cationes  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura. En nuestro caso, el espectro se ajusta a las bandas de la glauconita, cuya fórmula es  $(\text{K,Na})(\text{Fe}^{3+},\text{Al,Mg})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , que, a pesar de ser menos puro que la celadonita, está más distribuido en la superficie terrestre y a menudo se encuentra en forma de pequeños granos verdes o en sedimentos arenosos marinos de poca profundidad. El espectro Raman de la glauconita muestra una señal intensa a 587  $\text{cm}^{-1}$  junto con otra de menor intensidad a 693  $\text{cm}^{-1}$ , originadas por las tensiones de los tetraedros  $\text{SiO}_4$ . A estas dos señales las acompañan otras entre 180 y 260  $\text{cm}^{-1}$  asignables a las vibraciones internas de los octaedros  $\text{MeO}_6$  ( $\text{Me}=\text{Al}$  o  $\text{Fe}$ ).

### Negro

El difractograma de rayos X de la muestra P1-C1-1, de color negro, muestra las reflexiones correspondientes a la calcita y al cuarzo. Además, se puede observar también la reflexión del grafito, a  $26.7^\circ$  (figura 10a) (Fig. 10). Por lo tanto, este pigmento negro está formado a base de carbón en su fase grafito. Sin embargo, esta técnica no nos permite discernir sobre el origen de este carbón, que en la época romana se obtenía habitualmente por la quema de materia orgánica (madera u otros restos vegetales), llamado negro de humo, o bien a partir de restos de animales, llamado entonces negro de hueso. La espectroscopia Raman sí que nos puede aportar algún dato sobre este origen. En la figura 10b se muestra el espectro Raman de esta zona pigmentada de negro. Únicamente se observan dos señales anchas e intensas, centradas a aproximadamente a  $1345$  y  $1590\text{ cm}^{-1}$ . La ausencia de la típica señal de las vibraciones de tensión de los enlaces fósforo-oxígeno (P-O) de los grupos fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), sobre los  $960\text{ cm}^{-1}$ , sugiere que el pigmento empleado fue negro de humo, es decir carbón obtenido a partir de material vegetal y no de la quema de restos de animales. Para el resto de los fragmentos que contienen este color negro, los espectros Raman obtenidos son similares, no apreciándose tampoco en ningún caso la banda a  $960\text{ cm}^{-1}$ .

### Blanco

El blanco aparece en diferentes fragmentos. Tomando como base los resultados aportados por los últimos estudios realizados sobre pintura mural romana, el pigmento blanco más empleado en la época era el carbonato cálcico (fase calcita fundamentalmente) y el carbonato mixto de calcio y magnesio (dolomita). La espectroscopia Raman es una técnica válida para distinguir entre estos dos compuestos, por lo que ha sido ampliamente empleada para este fin (Damiani *et alii*, 2003: 14; Edwards y Farwell 2008: 8). Los

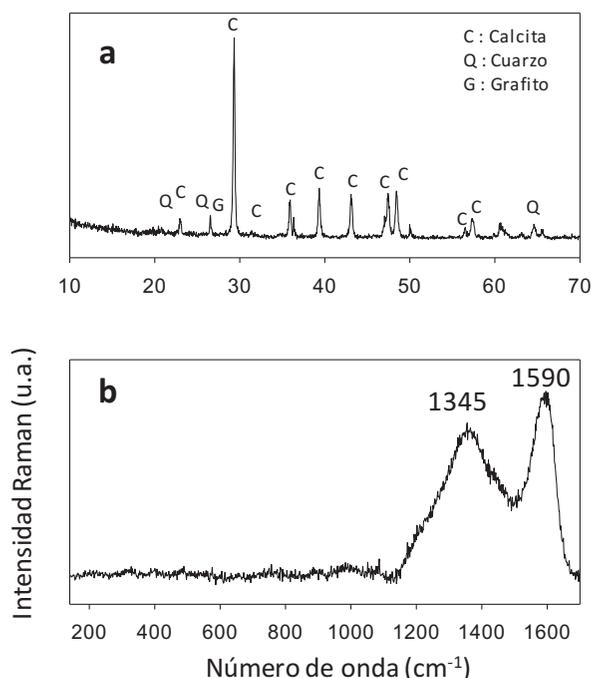


Fig. 10: Difractograma de rayos X (a) y espectro Raman (b) del fragmento negro P1-C1-1.

espectros obtenidos por esta técnica sobre las zonas pigmentadas en blanco (no mostrados) son siempre similares a los mostrados para el carbonato cálcico en la figura 6, no observándose en ningún caso una señal a  $1098\text{ cm}^{-1}$  típica de la dolomita, por lo que podemos concluir que, en todos los casos, la coloración blanca fue conseguida utilizando carbonato cálcico.

## CONCLUSIONES

El total desconocimiento que se tenía de la abundante pintura mural recuperada en la villa romana de Fuente Álamo nos llevó a realizar este trabajo, que arroja cierta luz sobre los materiales empleados, así como de la técnica de ejecución seguida.

Los morteros empleados en todos los casos presentan características similares, cuya descripción macroscópica revela un revestimiento pictórico superficial bajo el que se distinguen tres capas o estratos bien diferenciados. La difracción de rayos X y la microespectroscopia Raman han revelado que todos los morteros presentan una composición similar, a base de carbonato cálcico y sílice, lo que pone de manifiesto que estos morteros fueron preparados a partir de cal, empleada como aglomerante, y de arena, usada como árido.

La paleta de colores está formada por la típica paleta romana: rojo, amarillo, azul, verde, negro y blanco. El rojo utilizado ha sido óxido de hierro, en su fase hematita, mientras que el amarillo se obtuvo a partir de la goethita, un oxihidróxido de hierro. El azul ha sido identificado como azul egipcio. El color verde se ha obtenido a partir de la llamada tierra verde (en este caso glauconita). El negro ha sido obtenido en todos los casos a partir de negro de humo, tras la quema de materia vegetal. Por último, el blanco ha sido caracterizado en todas las muestras como carbonato cálcico.

Finalmente, las microimágenes ópticas muestran una capa de pigmento bien definida y pulida, lo que sugiere que la técnica seguida fue la de seco, y en ningún caso la de fresco. Este hecho también lo apoya la presencia de carbonato cálcico en todos los pigmentos, por lo que como aglutinante se debió de emplear cal (seco a la cal).

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto MAT2013-44463-R), Junta de Andalucía, Fondos FEDER y al Museo de la villa romana de Fuente Álamo.

## BIBLIOGRAFÍA

- BELL, I. M., CLARK, R.J.H., GIBBS, P. J. (1997): "Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre ~1850 AD)", *Spectrochimica Acta A* 53, pp. 2159–2179.
- CORSO, G., GELZO, M., SANGES, C., CHAMBERY, A., DI MARO, A., SEVERINO, V., DELLO RUSSO, A., PICCIOLI, C., ARCARI, P. (2012): "Polar and non-polar organic binder characterization in Pompeian wall paintings: comparison to a simulated painting mimicking an "a secco" technique", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402, pp. 3011–3016.
- COSANO, D., MATEOS, L. D., JIMÉNEZ-SANCHI-DRIÁN, C., RUIZ, J. R., (2017) "Identification by Raman

microspectroscopy of pigments in seated statues found in the Torreparedones Roman archaeological site (Baena, Spain)”, *Microchemical Journal*, 130 pp. 191-197.

CRISTINI, O., KINOWSKI, C., TURRELL, S. (2010): “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”, *Archaeometry*, 45, pp. 341-354.

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, P.S., HARGREAVES, M.D. (2009) “Romano-British wall paintings: Raman spectroscopic analysis of fragments from two urban sites of early military colonization”, *Spectrochimica Acta A*, 73, pp. 553–560.

INGO, G. M., ÇILINGIROGLU, A., DI CARLO, G., BATMAZ, A., DE CARO, T., RICCUCCI, C., PARISI, E. I., FARALDI, F. (2013): “Egyptian Blue cakes from the Aynis fortress (Eastern Anatolia, Turkey): micro-chemical and -structural investigations for the identification of manufacturing process and provenance”, *Journal of Archaeological Science*, 40, pp. 4283-4290.

JAYARAMAN, A., WOOD, D. L., MAINES, R. G. (1987): “High-pressure Raman study of the vibrational modes in  $\text{AlPO}_4$  and  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$  quartz)”, *Physical Reviews B* 35, pp. 8316-8321.

KINGMA, K. J., HEMLEY, R. J. (1994): “Raman spectroscopic study of microcrystalline silica”, *American Mineralogist*, 79, pp. 269-273.

KOŠAŘOVÁ, V., HRADIL, D., NĚMEC, I., BEZDIČKA, P., KANICKÝ, V. (2013) “Microanalysis of clay-based pigments in painted artworks by the means of Raman spectroscopy”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 44, pp. 1570-1577.

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.

LÓPEZ PALOMO, L. A. (2013-2014): *Balneum y villa. La secuencia romana de Fuente Álamo (Puente Génil, Córdoba)*, *Romvía* 12-13, pp. 295-348.

MAHMOUD, H. H. M. (2012): “Microanalysis of blue pigments from the Ptolemaic temple of Hathor (Thebes), Upper Egypt: a case study”, *Surface and Interface Analysis*, 44, pp. 1271-1278.

MATEOS, L. D., COSANO, D., MORA, M., MUÑIZ, I., CARMONA, R., JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C., RUIZ, J. R. (2015): “Raman microspectroscopic analysis of decorative pigments from the Roman villa of El Ruedo (Almedinilla, Spain)”, *Spectrochimica Acta A*, 151, pp. 16-21.

MATEOS, L. D., COSANO, D., OSUNA, S., RUIZ, J. R. (2016): “Nuevos análisis de pigmentos por espectroscopia Raman: villa romana de Priego de Córdoba y Cerro de las Cabezas de Fuente Tójar (Córdoba) y entorno”, *Antiquitas*, 28, pp. 109-118.

MORA, L., MORA, P., TORRACA, G., BONITO, V. A. (1986): “A coordinated methodology for the treatment and study of the peristyle garden Wall of the House of Menander, Pompeii: an interim report”, *Case studies in the conservation of stone and wall painting. Bologna. Contributions to the 1986 IIC Congress*, p. 39.

PIOVESAN, R., MAZZOLI, C., MARITAN, L., CORNALE, P. (2012): “Fresco and lime-paint: an experimental study and objective criteria for distinguishing between these painting techniques”, *Archaeometry*, 54, pp. 723-736.

PLINIO (1998) *Historia Naturalis*, Books XIII and XV, in: *Historia Natural de Cayo Plinio Segundo*, Vol. II, Visor Libros, Madrid, Spain,

SUN, J., WU, Z., CHENG, H., ZHANG, Z., FROST, R. L. (2014) “Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite”, *Spectrochimica Acta A* 177, pp. 158-162.

VITRUVIO, M. (1999): *Los X libros de Arquitectura de Marco Vitruvio Polion*. Cicon Ediciones, Cáceres (SPAIN). Libro VII, capítulo III.

WEBER, J., PROCHASKA, W., ZIMMERMANN, N. (2009): “Microscopic techniques to study Roman renders and mural paintings from various sites”, *Material Characterization*, 60, pp. 586-593.

Recibido: 9/3/2018

Aceptado: 29/5/2018