

# Estudio por técnicas microscópicas de pintura funeraria de la necrópolis ibero-romana del Camino Viejo de Almodóvar (Córdoba, España)

EMILIO JOSÉ CERRATO\*

DANIEL COSANO\*

CARLOS MARÍA COSTA\*\*

JOSÉ RAFAEL RUIZ\*

(\* Universidad de Córdoba

(\*\*) Museo Arqueológico y Etnológico de Córdoba

## RESUMEN

La necrópolis del Camino Viejo de Almodóvar es una de las varias necrópolis de origen romano que se han localizado en la ciudad de Córdoba. Un elevado número de fragmentos de pintura mural se han recuperado después de varias excavaciones. El estudio realizado en este trabajo está enfocado en el análisis de los pigmentos empleados en estas pinturas murales. Para ello, hemos empleado diferentes técnicas microscópicas como la microscopía óptica (OM), la microscopía electrónica de barrido con microanálisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS) y la microespectroscopía Raman ( $\mu$ -Raman). Para completar y certificar los resultados obtenidos también hemos empleado la espectroscopia de fluorescencia de rayos X. Todo este estudio nos ha permitido identificar los pigmentos empleados para obtener las diferentes tonalidades observadas en los fragmentos de pintura mural, y que se correspondían con cal, hematites, cinabrio, goethita, azul egipcio, carbón y glauconita.

**PALABRAS CLAVE:** SEM-EDS, Espectroscopia micro-Raman, necrópolis romana, Espectroscopia de fluorescencia de rayos X, pintura mural, pigmentos.

## ABSTRACT

The necropolis of Camino Viejo de Almodóvar (Córdoba, southern Spain) is one of several burial grounds dating from Roman *Corduba*. In this work, we used various techniques including optical microscopy (OM), scanning electron microscopy in combination with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and micro-Raman ( $\mu$ -Raman) spectroscopy to identify the pigments used in wall painting fragments unearthed in excavations at the site. The results thus obtained were confirmed and supplemented by using X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy. The experimental evidence provided by these techniques allowed us to identify the materials used to obtain the pigments, namely: lime, hematite, cinnabar, goethite, Egyptian blue, coal and glauconite.

**KEY WORDS:** SEM-EDS, micro-Raman spectroscopy, roman necropolis, X-ray fluorescence spectroscopy, wall paintings, pigments.

## INTRODUCCIÓN

La ciudad de Córdoba es uno de los principales centros arqueológicos de la Bética Romana, destacando grandes edificaciones como la muralla, el templo o el anfiteatro, entre otros. De estas grandes construcciones quedan restos bien conservados y en algunos casos también muy documentados (MOLINA y VALDIVIESO, 2006: 29-50; MONTERROSO, 2011: 149-175). Por otra parte, también existen abundantes restos de *villae* y casas diseminadas por toda la ciudad en la actualidad. Respecto al mundo funerario, el de la ciudad de *Corduba* es uno

de los más estudiados y mejor conocido de *Hispania* en general y de la Bética en particular (GARCÍA, 2002-2003: 251-278; SÁNCHEZ, 2005: 165-167; VAQUERIZO *et al.*, 2019: 79-105). Como era costumbre en la cultura romana, en *Corduba* las necrópolis se situaban extramuros. A día de hoy, siguen siendo desconocidas las áreas de enterramiento en época republicana, si bien la llegada de Augusto a la ciudad supuso un proceso de monumentalización de la misma, transformando las rutas de acceso en auténticas vías sepulcrales, con importantes edificaciones de carácter funerario en sus inmediaciones. Una de las necrópolis de mayor interés que se ha descubierto



Fig. 1: Tumba Grande del Camino Viejo de Almodóvar en su localización actual.

en las vías de acceso a la antigua *Corduba* es la conocida como necrópolis del Camino Viejo de Almodóvar, descubierta en los años 30 del siglo XX (SÁNCHEZ, 2005: 165-167). En ella se exhumó un tumba muy bien conservada, llamada Tumba Grande (ver Fig. 1) que es una cámara realizada en *opus quadratum*, de unos 4 m de lado y cubierta por una bóveda de cañón a la que se accede a través de un arco de medio punto. También se cree que la tumba pudo estar rematada por un monumento.

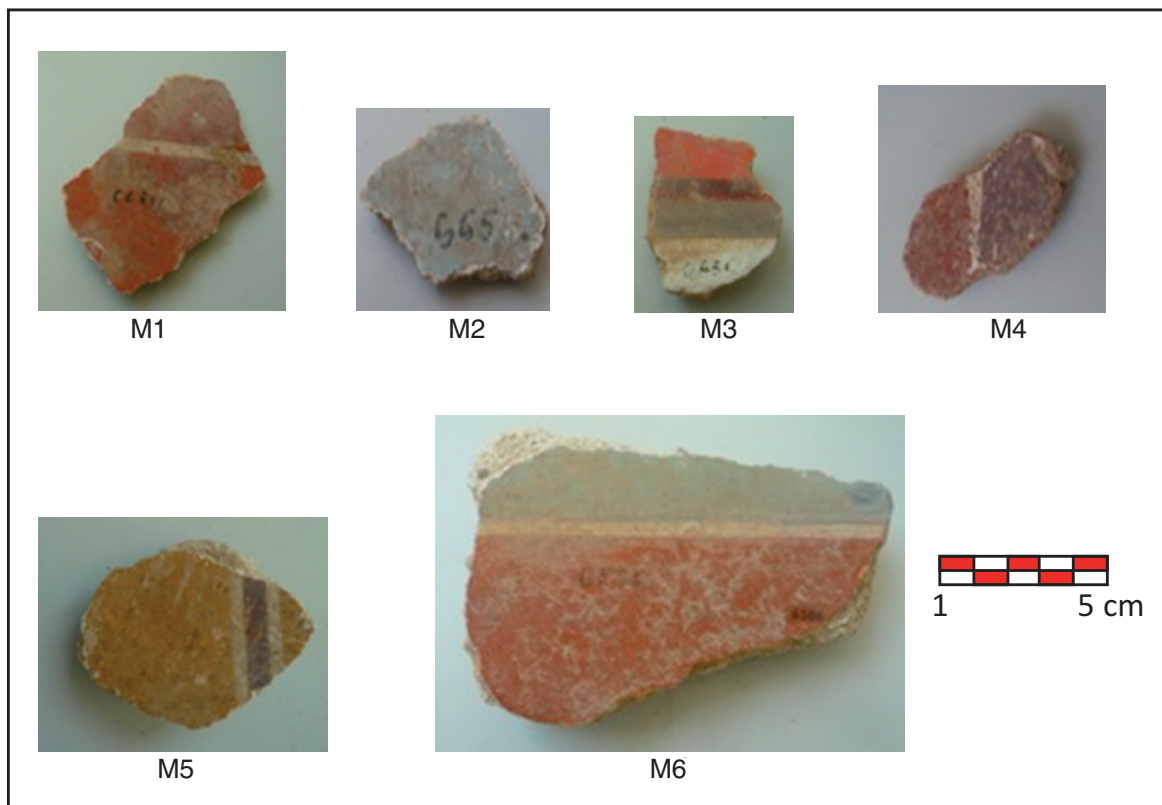
Por otra parte, era habitual que los enterramientos sirvieran en muchos casos de escaparate público para mostrar la posición social de la familia propietaria, por lo que eran ricamente ornamentados. La decoración permanente de las tumbas con pinturas murales, pavimentos de mosaico y relieves de estuco era una parte importante de la misma. En la necrópolis del Camino Viejo de Almodóvar se han recuperado restos de pintura mural datadas en el siglo I a. C. Una de las singularidades de la pintura funeraria romana, estudiada en distintas excavaciones, es su iconografía. Al tratarse de pinturas funerarias, cabe esperar que los temas representados en ellas tengan relación con la muerte, pero en el caso de la pintura funeraria romana, esto no ocurre así, sino que se encuentran temas decorativos que podrían haber sido utilizados en estancias domésticas (BUISSON *et al.*, 2014: 1025-1044; FERAUDI-GRUENNAIS, 2015: 431-451; SOLLA *et al.*, 2015: 453-464; TUCCI, 2018: 30-52). La decoración con pintura ha sido una herramienta muy empleada desde la Antigüedad por todas las culturas para representaciones religiosas, de culto o estéticas. El conocimiento de los pigmentos empleados para conseguir estas decoraciones puede proporcionar a los investigadores una información muy valiosa tanto desde el punto de vista arqueológico como científico. Por ejemplo, puede informar del nivel socio-económico de la familia, de la naturaleza de la materia prima o de la procedencia de la misma. Asimismo, puede revelar información importante del artista que realizó la decoración a través del método de fabricación del pigmento o de la tecnología empleada para obtener dicho pigmento. Finalmente, en algunos casos, es también

posible obtener información sobre la técnica de pintura empleada, si bien, en la mayoría de las pinturas funerarias estudiadas se cree que la técnica utilizada fue la del fresco. Otras técnicas como el temple y el encausto también se han empleado en pintura mural romana. La técnica del fresco se caracteriza porque el mortero de la pared no debe haberse secado totalmente en el momento de la ejecución de la pintura. Al secarse este mortero forma cuerpo con la pintura adquiriendo una resistencia extraordinaria al paso del tiempo y al desgaste. Esta técnica del fresco puede tener dos variantes: el "buen fresco", que consiste en aplicar los colores disueltos en agua sobre un enlucido húmedo, o el "fresco seco", que consiste en aplicar una capa de cal apagada sobre el enlucido seco y a continuación aplicar la pintura o bien aplicar la pintura disuelta en cal apagada directamente sobre el enlucido seco (ABAD, 1982: 135-171). En cualquier caso, se produce una reacción de carbonatación del hidróxido cálcico de la cal contenida en el enlucido húmedo, o mezclada con los pigmentos por acción del dióxido de carbono atmosférico, que consolida la capa de pintura.

En la actualidad, el estudio de la pintura mural romana, sea de carácter funerario o no, se realiza empleando diversas técnicas instrumentales, entre las que destacan las técnicas microscópicas, entre las que podemos incluir la microscopía óptica (AMATO *et al.*, 2017: 1050-1064; ERGENC *et al.*, 2018: 1-13; LINN, 2017: 774-781), la microscopía electrónica de barrido (FERMO *et al.*, 2013: 1009-1019; LINN, 2017: 774-781; URAVOV *et al.*, 2015: 773-787) o la microespectroscopia Raman (GUTMAN *et al.*, 2016: 193-206; WESTLAKE *et al.* 2012: 1413-1432). Una de las características más destacadas responsables del gran auge que están alcanzando estas técnicas, aparte de la valiosa información que suministran, es su carácter no invasivo y no destructivo. Todas ellas se complementan perfectamente y permiten una caracterización de los componentes químicos de una muestra, y un análisis elemental completo. Nuestro grupo de investigación también ha realizado varios estudios de pintura mural romana empleando la microespectroscopia Raman (MATEOS *et al.*, 2015: 16-21; 2018: 15-23 y 2019: 143-149).

En este trabajo se ha llevado a cabo una profunda investigación sobre fragmentos de pintura mural encontrados durante las excavaciones realizadas en la necrópolis del Camino Viejo de Almodóvar, en Córdoba. Los estudios realizados se han hecho sobre seis fragmentos distintos con dimensiones variables, tal y como se muestra en la Fig. 2a. Estas muestras deben ser representativas del conjunto que se quiere estudiar, por lo que deben tener la menor alteración posible. También es recomendable elegir aquellas que presentan un mayor número de estratos. Se tomaron un número elevado de muestras que fueron examinadas cuidadosamente, para finalmente elegir seis de ellas, que contenían toda la gama cromática observada, así como diferencias en la naturaleza del mortero. La caracterización de la pintura mural contenida en estas seis muestras se ha realizado empleando diferentes técnicas microscópicas como la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido y la microespectroscopia Raman. Asimismo, para confirmar los resultados obtenidos por estas técnicas se ha empleado la espectroscopia de fluorescencia de rayos X.

A)



B)

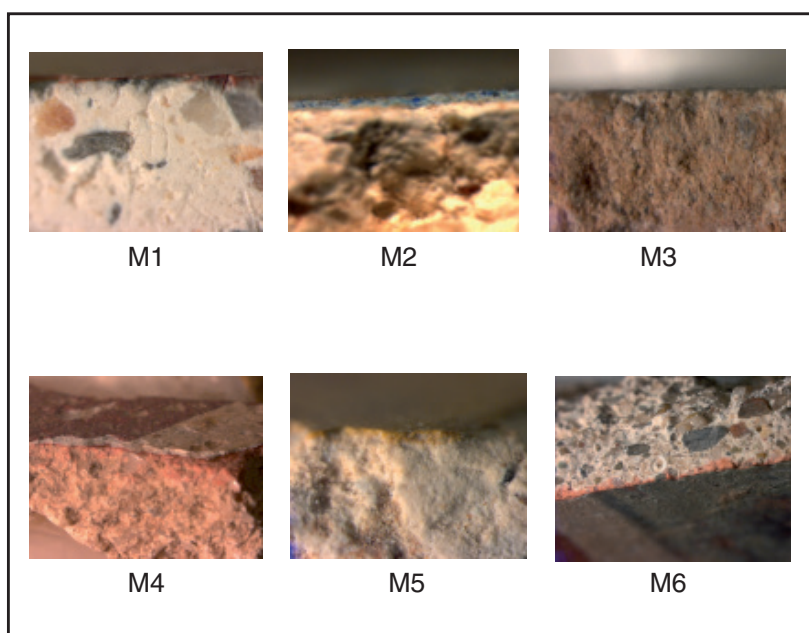


Fig. 2: (A) Fotografías y (B) microfotografías de los fragmentos estudiados.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El análisis de los fragmentos se ha llevado a cabo siguiendo la secuencia habitual de pasos desarrollados en cualquier investigación de este tipo. Se ha comenzado con una inspección visual, realizada por microscopía óptica (OM), que nos permite observar la estructura

estratigráfica de las capas pictóricas, las características microscópicas y la determinación del área apropiada para el resto de los análisis. La microscopía electrónica de barrido con microanálisis de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS) nos proporciona información sobre las características morfológicas de las muestras, así como datos semicuantitativos de la composición química.

mica elemental y con técnicas de mapeo podemos observar la distribución espacial de estos elementos químicos. La microespectroscopia Raman ( $\mu$ -Raman) nos informa sobre la naturaleza química de los pigmentos empleados. Finalmente, la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF) nos completa la información obtenida por las técnicas anteriores, informándonos cuantitativamente sobre la composición química elemental de las muestras.

### **Fragmentos de pintura**

La selección de las muestras de pintura mural se ha realizado después de un profundo estudio de todos los fragmentos hallados durante las excavaciones de la necrópolis del Camino Viejo de Almodóvar. Estas muestras son representativas de todos los colores observados, así como también incluyen las distintas capas (pictórica, preparatoria y de mortero) observadas (ver Fig. 2a).

### **Microscopía óptica**

El proceso de estudio por microscopía óptica se ha realizado con un microscopio Leica EMKMR2 (con magnificaciones ópticas de 50x) conectado a una cámara.

### **Microscopía electrónica de barrido**

Un análisis elemental semicuantitativo puede realizarse empleando la microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS). Las microfotografías electrónicas de barrido y los espectros de energía dispersiva se obtuvieron con un microscopio JEOL JSM 6300. El instrumento consta de un detector de electrones secundarios (SE) que proporciona imágenes topográficas de la superficie de la muestra, un detector de electrones retrodispersados (BSE) que proporciona imágenes en escala de grises relativas a los elementos constituyentes de la muestra y un detector por dispersión de energía de rayos X (EDS) que permite el análisis cualitativo y semicuantitativo de los elementos constituyentes de la muestra.

### **Microespectroscopia Raman**

El estudio por microespectroscopia Raman se ha llevado a cabo en un espectrómetro Raman Renishaw (InVia Raman Microscope). El instrumento está equipado con un microscopio Leica con varias lentes, monocromadores, filtros, un detector CCD y dos láseres (532 y 764 nm). Los espectros se han registrado por excitación con el láser verde (532 nm) entre 140 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Para obtener una relación señal:ruido óptima, se varió el número de acumuladas para cada muestra, así como la intensidad del láser, para evitar transformaciones químicas de los compuestos que forman los pigmentos por efecto del calor. Los tratamientos sobre los espectros (corrección de la línea de base, suavizado, etc.) fueron realizados con el software Wire 3.4., de Renishaw.

### **Espectroscopia de fluorescencia de rayos X**

Se ha empleado un espectrómetro secuencial por dispersión de longitud de onda ZSX Primus IV de Rigaku, que nos proporciona una rápida determinación cuantitativa de elementos atómicos (desde el berilio hasta el uranio). El equipo dispone de un generador de rayos X de media frecuencia de potencia mínima de 4

kW, con voltaje mínimo 50 kV y corriente mínima 120 mA, programable a intervalos de 1 kV o 1 mA y un tubo de rayos X con ánodo de rodio de al menos 4 kW de potencia y ventana frontal. El equipo está equipado con seis cristales: LiF200, Ge, PET, RX25, LiF220 y RX6 y dispone de un detector proporcional de flujo de gas para elementos ligeros y otro de centelleo para elementos pesados.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Color y descripción superficial**

Las fotografías tomadas de los fragmentos de pintura mural revelan que, en general, la capa pictórica se encuentra en un buen estado de conservación, sin muchos signos de deterioro (ver Fig. 2a). No obstante, en la mayoría de ellos se observa la presencia en la superficie coloreada de sales y tierra adheridas. Además, también se observan pequeños desconchones que han propiciado la pérdida de la capa pictórica. Respecto a la estratigrafía podemos observar claramente en las muestras la presencia de dos capas bien diferenciadas: la que contiene la capa pictórica y la de mortero. La observación a través del microscopio óptico confirma la presencia de grandes partículas de gravilla mezcladas con el mortero, como se aprecia en la Fig. 2b. Asimismo, también es visible en algunas muestras la presencia de una capa preparatoria. Los romanos son los herederos de la tecnología griega de los morteros. Tradicionalmente, estos morteros estaban constituidos por cal y arena. Por Vitruvio sabemos que la mezcla de materiales se hacía en una proporción de una parte de cal por tres de arena, o de dos por cinco, según la calidad de la arena. Además de estos elementos principales, Vitruvio también hace referencia a otros componentes, tales como cenizas volcánicas, restos de teja triturada, puzolana (roca volcánica procedente de Pozzuoli, cerca de Nápoles) u otros materiales con efectos similares a la puzolana. Por tanto, el proceso de fabricación del mortero comenzaba con la cocción en un horno de rocas carbonatadas, que por descomposición del carbonato cálcico se transformaban en dióxido de carbono y óxido de calcio (cal viva). Esta cal viva debía ser apagada, añadiéndole agua y formando hidróxido de calcio, proceso altamente exotérmico. La mezcla acuosa de esta cal apagada con la arena (y los aditivos, si se usaban) producía finalmente el mortero. Cuando el mortero así obtenido se dejaba expuesto a la atmósfera se producía el fraguado, compactándose, secándose y endureciéndose. Este fraguado producía cuarteamiento del material y para evitarlo se añadía el árido (arena), cuya misión era actuar como un armazón rígido formado por los granos de arena en contacto. En los huecos de este armazón se localizaba la cal, y su contracción resultaba en una compactación adicional de la mezcla, pero sin fracturación. Una vez fraguado el mortero por secado, se producía el proceso de carbonatación o endurecimiento. En este proceso, el hidróxido cálcico reaccionaba con el dióxido de carbono atmosférico y se transformaba en carbonato cálcico. En esencia, para la aplicación del mortero y la preparación de la pared para la aplicación de la pintura mural, en primer lugar, se procedía a picar el muro para que adquiriese rugosidad y pudiera aplicarse el revestimiento,



Component	Sample														
	M1		M2	M3				M4		M5			M6		
	White	Red	Blue	White	Orange	Red	Grey	White	Red	White	Red	Yellow	White	Red	Green
Na <sub>2</sub> O	-	-	0.95	-	-	0.35	-	-	-	-	-	-	-	-	0.46
MgO	0.92	-	0.48	0.96	1.38	0.96	-	0.65	0.75	1.32	1.38	0.86	1.22	0.79	2.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.94	1.73	4.17	3.48	2.00	5.37	4.99	3.96	5.44	5.60	6.39	4.42	7.71	6.19	6.79
SiO <sub>2</sub>	9.18	4.45	43.4	9.05	4.11	10.07	9.36	8.61	20.50	12.20	15.7	9.76	19.5	18.80	25.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.41	0.76	0.61	0.43	0.37	0.47	0.40	0.49	0.77	0.71	0.60	0.67	0.47	0.60	0.64
SO <sub>3</sub>	1.16	0.97	0.39	2.42	16.70	3.47	3.06	0.37	4.26	0.43	0.45	0.59	1.62	1.32	1.57
Cl	-	0.19	0.18	-	-	0.15	-	-	-	-	-	-	0.22	-	0.20
K <sub>2</sub> O	0.45	0.33	0.94	0.57	-	0.68	0.85	0.53	0.78	0.60	0.84	-	0.87	0.46	2.40
CaO	76.60	81.40	39.90	81.10	39.40	52.80	40.80	81.70	52.20	68.20	56.10	63.50	63.3	55.50	52.70
MnO	-	-	0.54	-	-	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	0.27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.04	10.10	1.96	1.34	3.79	13.7	23.80	3.61	14.20	10.40	18.00	19.7	4.31	15.29	7.28
CuO	-	-	6.35	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08
SrO	0.27	-	0.06	0.64	-	0.20	-	0.11	-	0.25	0.10	0.14	0.19	0.05	0.06
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	1.72	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO <sub>2</sub>	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-
HgO	-	-	-	-	32.3	10.90	15.00	-	-	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	0.05	-	-	0.05	-	-	1.01	0.31	0.82	0.39	0.54	1.00	0.45

Tabla 1. Composición Química de los fragmentos determinada por fluorescencia de rayos X (XRF).

que consistía en una o varias capas de mortero (según Vitruvio hasta siete), aunque normalmente solían ser únicamente dos o tres. El grosor y la granulometría del árido iban disminuyendo desde las capas internas hasta llegar a la última capa, llamada capa preparatoria y que normalmente estaba formada por una capa muy fina de cal sin árido, conteniendo a veces polvo de mármol, para realzar su blancura. Esta capa es la que recibía la pintura. Estas consideraciones, que hemos comprobado que se cumplen en pintura mural hallada en la región de la *Betica*, en *Hispania* (MATEOS *et al.* 2018: 15-23 y 2019: 143-149) no se siguen en la pintura mural de la necrópolis. En casi todas las muestras estudiadas (tanto en las seleccionadas como en las descartadas para su estudio en este trabajo) se observa únicamente un estrato de mortero compuesto por una granulometría grosera, con gran cantidad de partículas de grava y que sirve de soporte para la pintura mural. En algunos casos, los menos, sí que se aprecia la presencia de una capa más blanca, aunque conteniendo también partículas de grava en menor cantidad, que se ha empleado a modo de capa preparatoria (ver Fig. 2b).

Respecto a los pigmentos, tal y como se muestra en la Fig. 2a, son siete los colores básicos observados: blanco, amarillo, rojo, naranja, gris, verde y azul. El color rojo aparece en distintas tonalidades. La variedad de colores de la paleta romana ha sido tratada por varios autores clásicos como Teofrasto, Dioscórides, Vitruvio y Plinio, que los clasificaban en naturales y artificiales (ABAD, 1982: 135-171). Según Plinio (PLINIO, 1998) los pigmentos podían dividirse en dos categorías: *austeri* y *floridi*. La diferencia principal de ambos estaba en el precio: los *austeri* eran los pigmentos baratos y los *floridi* los caros. Los pigmentos pertenecientes al grupo *floridi* tenían que ser, por ley, obligatoriamente suministrados por el propietario al artista y formaban parte de ellos el *Minium*, *Armenium*, *Cinnabaris*, *Indicum*, *Purpurissum* y *Chrysocolla*. El resto de los pigmentos pertenecía a la categoría *austeri*. Además del valor económico, otra diferencia entre ambas categorías estaba en la luminosidad de los pigmentos, siendo los del grupo *floridi* muy luminosos y los del grupo *austeri* más oscuros y apagados. Esta diferencia de luminosidad llevó a Lepyk-Kopackzynska (LEPYK-KOPACKZYNSKA, 1958) a elaborar una teoría sobre dichos pigmentos, según la

cual la distinción entre *floridi* y *austeri* sería de otro tipo y tendría que ver con clasificar los colores en diáfanos (en parte o totalmente translúcidos) y en opacos o cubrientes. Por tanto, en el caso de que se produzca una superposición de capas pictóricas, los colores *floridi* deberían ser aplicados en la capa superior. Otra característica que se observa en las fotos de microscopía óptica es la presencia de varias capas pictóricas en algunas de las muestras, cuyo grosor está comprendido entre 30-50 µm, aproximadamente.

### Estudio de las capas pigmentadas

La caracterización de los distintos pigmentos se ha realizado empleando tres técnicas: XRF, SEM y  $\mu$ -Raman. Como puede observarse en la Fig. 2, todas las muestras, a excepción de la M2 presentan varios colores en su superficie. Además, en algunos casos, estos colores están superpuestos sobre otras capas coloreadas.

Un estudio preliminar por XRF se ha llevado a cabo para detectar los elementos químicos presentes en los fragmentos e intentar, en una primera aproximación, identificar los pigmentos relacionados con estos elementos químicos. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los colores observados en los diferentes fragmentos. La contribución de la capa preparatoria o mortero ha sido considerada y, sobre la base de los elementos detectados y cuantificados, se han extraído las siguientes conclusiones: En todas las tonalidades rojas y amarillas se detecta una elevada cantidad de hierro (muestras M1, M3, M4, M5 y M6). El azul está formado por un pigmento a base de cobre (muestra M2). La elevada cantidad de silicio nos induce a pensar en un silicato de este metal. El sulfuro de mercurio es la base del color naranja de la muestra M3. El color verde de la muestra M6 muestra una cantidad elevada de hierro y de silicio, lo que unido a una cantidad también importante de aluminio y de potasio puede indicarnos la utilización de una tierra verde para obtener este pigmento. Finalmente, en todas las muestras que presentan color blanco el elemento mayoritario es el calcio, lo que implicaría el uso de carbonato cálcico para la obtención de dicho color. La presencia de cloro en algunas muestras, siempre a niveles cercanos al 0.2%, probablemente está relacionada con la existencia local

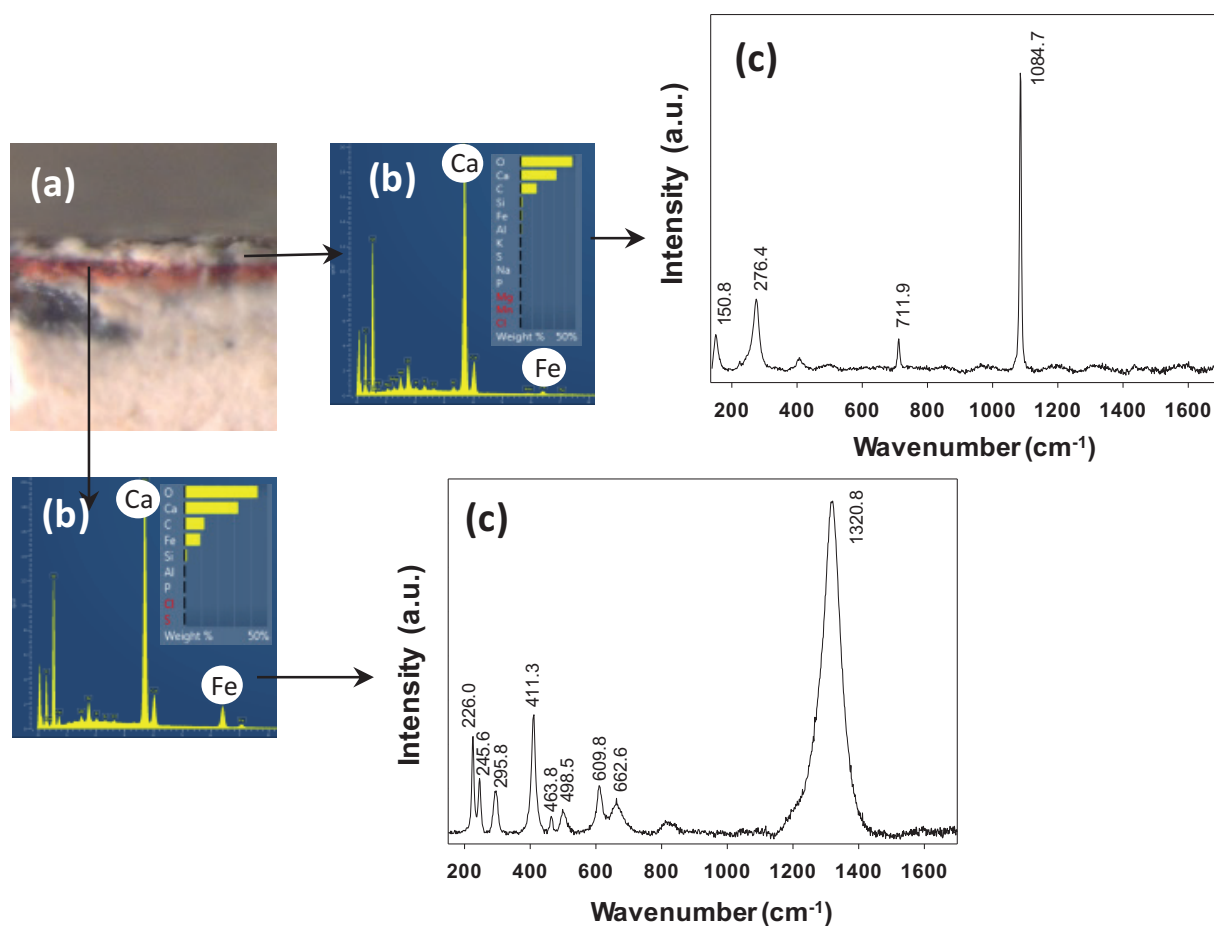


Fig. 3: Microfotografías óptica de la zona coloreada de las dos capas superpuestas (a) y espectros (b) EDS y (c)  $\mu$ -Raman, de las zonas marcadas con las flechas en la figura (a).

de sales cloradas. Metales como el estroncio, circonio o plomo también están presentes en algunas muestras, pero en cantidades muy bajas, lo que indica que son impurezas de los compuestos empleados para la fabricación de los pigmentos.

El estudio de las capas pictóricas se ha completado por OM y por SEM. La primera técnica nos ha permitido identificar en algunos fragmentos la superposición de capas pictóricas. Para la caracterización de los elementos de cada una de estas capas se ha utilizado la técnica de SEM-EDS y se han realizado mapeos para ver como están distribuidos los elementos en una determinada zona. Asimismo, para confirmar los resultados obtenidos por esta técnica y por XRF se han analizado cada una de las zonas por  $\mu$ -Raman.

El fragmento **M1** presenta un color rojo separado por una franja blanca. El análisis elemental por XRF muestra un elevado contenido en hierro, mucho mayor para la zona coloreada de rojo que para la blanca. Como puede observarse por la imagen de OM (ver Fig. 3a) las capas pictóricas han sido aplicadas sobre una capa preparatoria blanca, que también contenía grava de diferente granulometría. La superficie de esta capa preparatoria fue pintada en su totalidad en color rojo, y sobre este color se ha superpuesto la franja de color blanco. Esta zona también ha sido estudiada por SEM-EDS. En la Fig. 3b se muestran los espectros EDS reali-

zados tanto en la zona blanca como en la roja de la doble capa pictórica. Los resultados, a pesar de ser semicuantitativos, se correlacionan con los obtenidos por XRF, siendo el calcio el elemento mayoritario, seguido por el hierro y el silicio. Estos datos ya podrían ser suficientes para intuir que los pigmentos empleados para obtener el color rojo y el color blanco fueron, respectivamente, el óxido de hierro (pigmento conocido como ocre rojo) y la cal, denominados *Rubricae* y *Cretae*, respectivamente, por los romanos. Para ahondar un poco más en esta caracterización, realizamos un estudio por microespectroscopia Raman, adquiriendo los espectros en distintas zonas coloreadas del mismo tono. Los espectros obtenidos por esta técnica se muestran en la Fig. 3c. Todos los espectros obtenidos en la zona coloreada de blanco son similares al mostrado en la Fig. 3c (arriba), que está dominado por una señal intensa centrada a 1084.7 cm<sup>-1</sup>. La presencia de otras tres bandas a 711.9 cm<sup>-1</sup>, 276.4 y 150.8 cm<sup>-1</sup> corroboran la presencia de calcita (GUNANSEKARAN *et al.* 2006: 892-899; SUN *et al.* 2014: 158-162). Por tanto, este pigmento blanco fue preparado a partir de cal que, posteriormente, por la acción del dióxido de carbono atmosférico es transformado en carbonato cálcico. En la Fig. 3c (abajo) se muestra uno de los espectros obtenidos en la zona roja (el resto fueron idénticos a este). Destaca una señal intensa y ancha centrada a 1320.8 cm<sup>-1</sup>. Además, aparecen otras señales

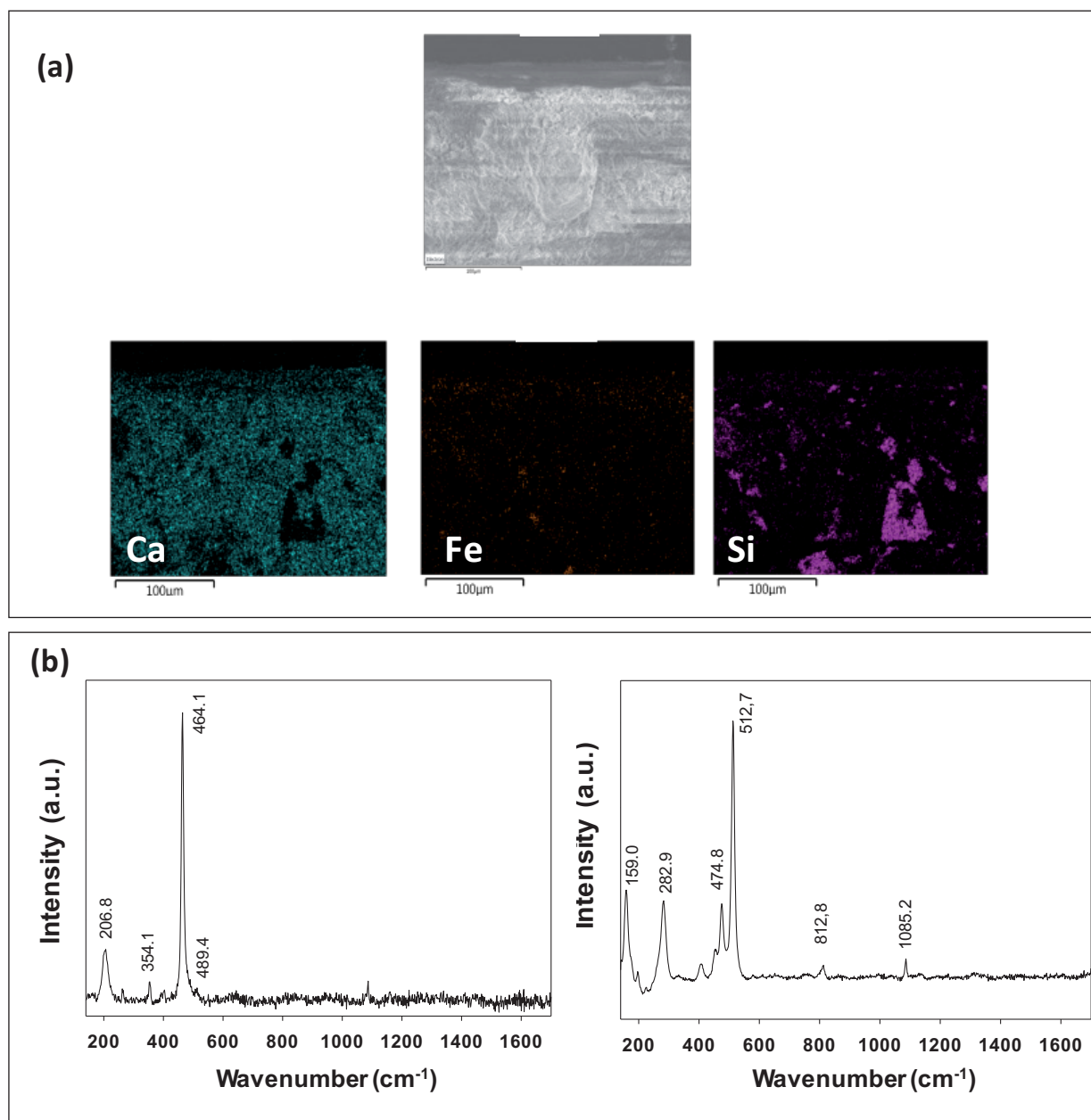


Fig. 4: (a) Microfotografía de barrido y mapeo de análisis elemental del fragmento M1. (b) Espectro  $\mu$ -Raman de las partículas coloreadas de la superficie del fragmento.

de intensidad variable media-alta a 411.3 y 226.0  $\text{cm}^{-1}$ . Otras señales menos intensas, pero claramente observables, están centradas a 662.6, 609.8, 498.5, 463.8, 295.8 y 245.6  $\text{cm}^{-1}$ . Estas señales han sido asignadas a los modos de vibración de la hematites, un óxido de hierro (HANNESCH, 2009: 941-948; JUBB y ALLEN, 2010: 2804-2812).

Para finalizar el estudio de este fragmento M1 se ha realizado un mapeo elemental SEM-EDS de la zona considerada. En la Fig. 4a se muestran los resultados obtenidos, que corroboran los análisis realizados anteriormente. Puede observarse como el calcio se encuentra distribuido por toda la zona estudiada, mientras que el hierro se encuentra justamente por debajo de una primera capa formada casi exclusivamente por calcio. En la zona donde aparece hierro vemos que también aparece

calcio, lo que, en principio, podría hacernos pensar en una aplicación del pigmento rojo empleando la técnica del *fresco secco*. El estudio se ha ampliado al silicio, y puede observarse como este elemento se encuentra en zonas relativamente grandes del interior, correspondientes a las pequeñas partículas de grava mezcladas con el carbonato cálcico. Asimismo, se encuentra sobre la superficie pintada. En la superficie se observan partículas con tonalidades diferentes al rojo y al blanco, que podemos considerar como impurezas adheridas a dicha superficie. Se ha realizado un profundo estudio por  $\mu$ -Raman y los espectros obtenidos en todos los casos coinciden con los mostrados en la Fig. 4b. El espectro de las partículas internas (ver Fig. 4b, izquierda) está dominado por una banda intensa centrada a 464.1  $\text{cm}^{-1}$ . A 206.8  $\text{cm}^{-1}$  el espectro presenta otra banda, sensible-

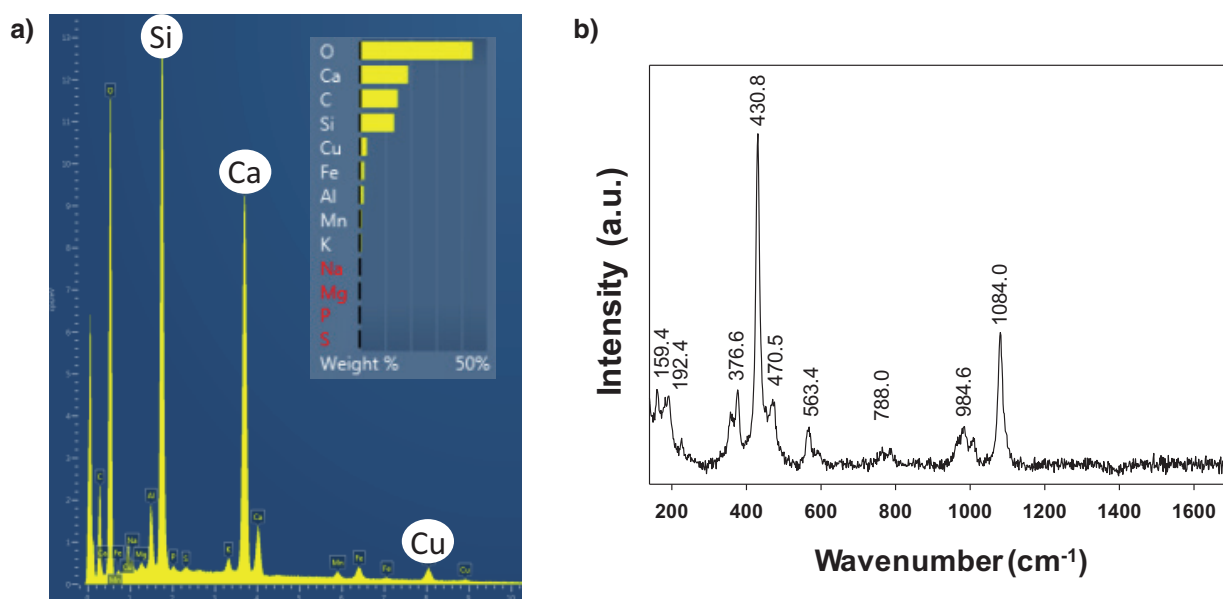


Fig. 5: (a) SEM-EDS and (b) espectro  $\mu$ -Raman del fragmento M2.

mente menos intensa que la anterior. Otras bandas de menor intensidad a 279.1, 354.1, 400.3 y 489.4  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser asignadas a otros modos de vibración de la sílice (JAYARAMAN *et al.* 1987: 8316-8321), que confirman que la fase de esta sílice es cuarzo ( $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ ). Algunas de las partículas de la superficie también presentan un espectro análogo al de la sílice, sin embargo, otras dan un espectro como el de la Fig. 4b (derecha). Es más complejo que el de la sílice, presentando un número mayor de señales. La banda intensa a 512.7  $\text{cm}^{-1}$ , junto con otras de menor intensidad a 812.8, 478.8, 452.5 y 159.0  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de microclina, mientras que la banda a 282.9  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de moscovita (FREEMAN *et al.*, 2008; HERNANZ *et al.*, 2016: 571-578; 1477-1500; TOMASINI *et al.*, 2015: 157-162), por lo que estos compuestos deben formar parte de la suciedad adherida que cubre parcialmente la superficie pintada del fragmento. No es extraño encontrar estos componentes puesto que ambos pertenecen a la familia de los feldspatos, unos silicatos muy comunes en las rocas que forman la corteza terrestre.

El fragmento **M2** presenta únicamente coloración azul en su capa pictórica (ver Fig. 2). El estudio por SEM-EDS revela la presencia mayoritaria de silicio, calcio y cobre (ver Fig. 5a), como ya se había puesto de manifiesto por XRF. Estos resultados indican que se empleó azul egipcio para obtener esta coloración azul. Para corroborar este punto, se ha realizado un estudio por  $\mu$ -Raman. Los espectros obtenidos en diferentes zonas son análogos al mostrado en la Fig. 5b, con bandas intensas a 430.8 y 1084.0  $\text{cm}^{-1}$ , compatibles con la presencia de azul egipcio (PAGES-CAMAGNA *et al.* 1999: 313-317). La presencia de otras bandas de menor intensidad a 1011.2, 984.6, 788.0, 764.9, 563.4, 470.5, 376.6, 230.1, 192.4 y 159.4  $\text{cm}^{-1}$  certifican la presencia de este pigmento. El azul egipcio (denominado *Caeruleum aegyptium* por los romanos) es uno de los pigmentos sintéticos conocidos más antiguos y su

composición química coincide con la de un tetrasilicato de calcio y cobre, de fórmula  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ . Su síntesis se realizaba calentando un compuesto de cobre, normalmente un bronce o un mineral del mismo metal (malachita o azurita) junto con arena de cuarzo y piedra caliza.

El fragmento **M3** presenta varios colores. El estudio por OM revela, en primer lugar, que toda la superficie de la pared fue pintada de color rojo, y que el resto de los pigmentos (naranja, gris y blanco) fueron aplicados sobre esta capa. A modo de ejemplo, en la Fig. 6a se muestra la microfotografía donde se muestra esta base roja cubierta por la capa gris. Estos resultados se certifican por SEM-EDS. En la Fig. 6b vemos los resultados obtenidos tras el mapeo elemental realizado empleando esta técnica en la zona coloreada de naranja. Como habían mostrado los resultados de XRF (Tabla 1) el contenido tanto en azufre como mercurio es elevado, lo que es compatible con la utilización de cinabrio para la obtención de este color. Asimismo, el análisis muestra un elevado contenido en calcio y una cantidad significativa de hierro. El mapeo elemental realizado corrobora que la capa externa naranja está formada a base de  $\text{HgS}$  (cinabrio, denominado *Minium* en la Antigüedad, no el óxido de plomo que hoy se conoce como tal, y que era conocido como *Minium Secundarium*). Este cinabrio se encuentra sobre la capa de óxido de hierro, como ya se había observado por OM, lo que corrobora la teoría de Lepyk-Kopackzynska que comentábamos en un apartado anterior. Además, el calcio también se encuentra distribuido por toda la superficie, lo que, en principio, indicaría que tanto los pigmentos a base de hierro como de mercurio fueron aplicados empleando, de nuevo, la técnica del *fresco secco*. Otro resultado interesante de este mapeo es la distribución del silicio. Vemos que se encuentra prácticamente ausente en las primeras capas, apareciendo en zonas más profundas, lo que nos indicaría el empleo de una capa preparatoria a base fundamentalmente de cal, algo que, a sim-



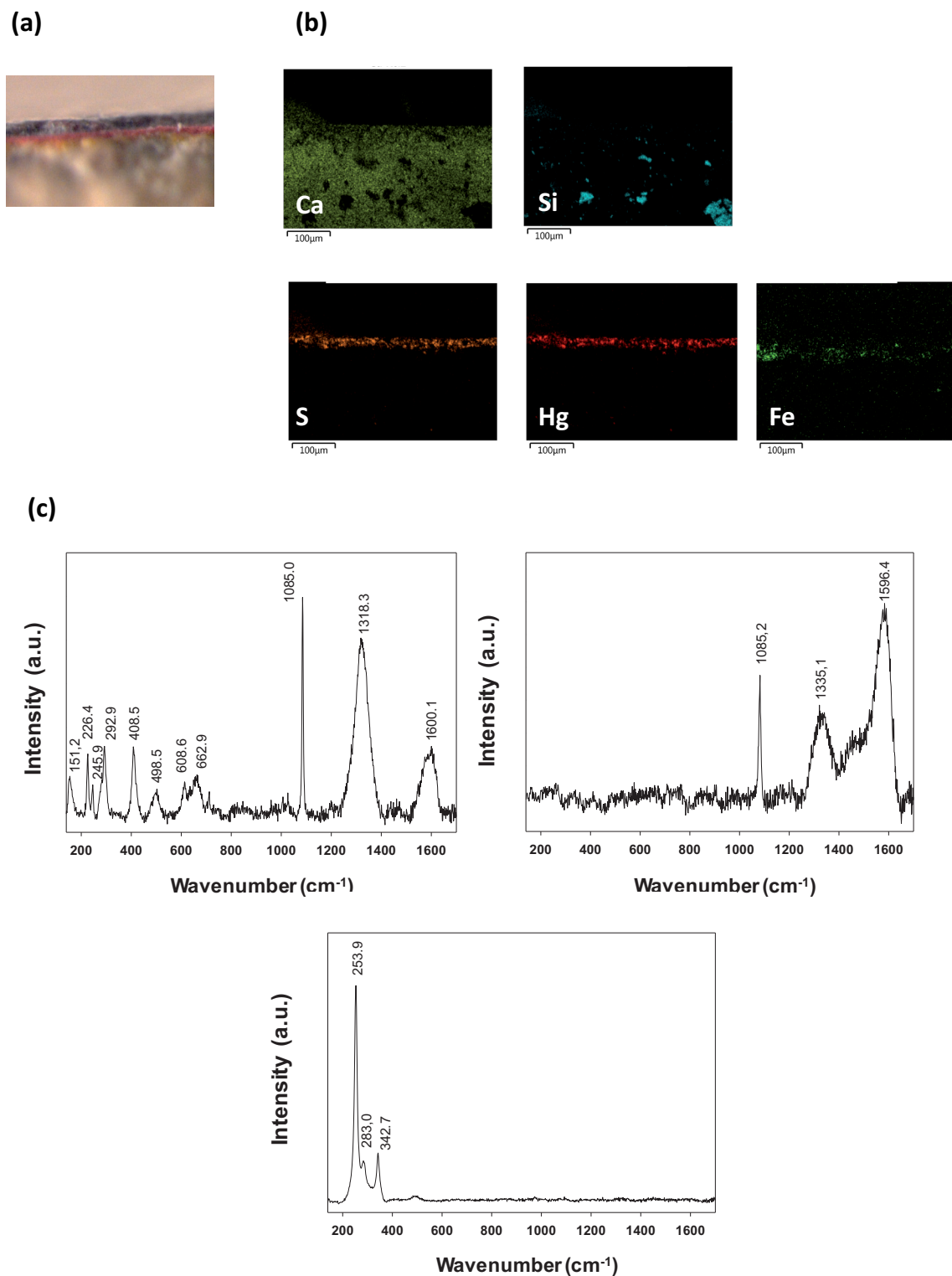


Fig. 6: (a) Microfotografía transversal de una sección del fragmento M3. (b) Mapeo elemental SEM-EDS de la sección transversal que contiene cinabrio. (c) Espectros  $\mu$ -Raman de los pigmentos de este fragmento.

ple vista, era más difícil de observar. Para completar el estudio de esta muestra se ha realizado el análisis por  $\mu$ -Raman. Los espectros obtenidos en las diferentes zonas pigmentadas están de acuerdo con los obtenidos por las técnicas anteriores. La zona coloreada de blanco

da espectros análogos al de la Fig. 3c, por lo que fue obtenido a partir de cal, que tras la carbonatación conduce a carbonato cálcico. El color rojo oscuro que se empleó para cubrir la capa preparatoria y que está a la vista como una franja entre las zonas coloreadas de gris

y naranja, presenta un espectro con las señales típicas de la hematites (ver Fig. 6c, arriba izquierda) y que ya han sido comentadas anteriormente. Además de la hematites, el espectro Raman nos permite identificar otros compuestos como la calcita (banda intensa y aguda a  $1085\text{ cm}^{-1}$ ) y el carbón (banda a  $1600.1\text{ cm}^{-1}$ ). La señal a  $1340\text{ cm}^{-1}$ , que suele presentar menor intensidad que la anterior y que en nuestro espectro aparece solapada con la de  $1318.3\text{ cm}^{-1}$ , se asocia a la presencia de partículas de grafito microcristalinas. Además de estas dos señales, si el carbón procede de la calcinación de restos de huesos o marfil, aparece una tercera señal sobre  $960\text{ cm}^{-1}$ . El espectro de la zona coloreada de rojo no presenta esta banda, por lo que probablemente el carbón empleado tuviese un origen vegetal. Por tanto, a la vista de estos resultados podemos concluir que este color rojo, de tonalidad burdeos se obtuvo mezclando la hematites con carbón, para oscurecerlo. Asimismo, la presencia de calcita nos revela que fue aplicado empleando la técnica del *fresco secco*. El análisis por  $\mu$ -Raman de la zona gris arroja un espectro en el que se observan claramente las dos señales correspondientes al carbón (ver Fig. 6b arriba derecha), con ligeras variaciones en el número de onda respecto a las anteriores, y la del carbonato cálcico, por lo que este pigmento se formó mezclando carbón con cal. 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 (BOSCHETTI *et al.* 2011: 1085-1090; EDWARDS *et al.* 2003: 211-223; GATTA *et al.* 2012: 1-9) y 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. El espectro de la zona anaranjada (ver Fig. 6c, derecha) muestra una señal intensa a  $253.9\text{ cm}^{-1}$  junto con otras de menor intensidad a  $283.0$

y  $342.7\text{ cm}^{-1}$  que son asignables al cinabrio, una de las modificaciones estructurales en las que existe en la naturaleza el sulfuro de mercurio (II), HgS. La aparición de este pigmento en estas pinturas funerarias, junto al azul egipcio, habla del alto nivel económico-social del propietario o propietarios del enterramiento. De las fuentes escritas de época romana emana el gran conocimiento sobre los usos y aplicaciones del cinabrio, coincidentes todas ellas en destacar su condición de producto raro y precioso, lo que lo convertía en un pigmento de mucho prestigio y accesible solo a las clases más altas de la sociedad romana.

En la muestra **M4**, al igual que en la M3, se observa claramente por OM (ver Fig. 7a) cómo se ha aplicado una capa de color rojo que cubría toda la superficie y sobre esta capa se pintó la banda blanca y la zona de rojo oscuro que se observan en la fotografía. Por tanto, tenemos tres capas: rojo-blanco-rojo oscuro. El estudio por SEM-EDS ratifica estas observaciones, como se muestra en la Fig. 7b, donde se presenta el mapeo elemental en la región transversal de la capa roja cubierta por la capa blanca. La parte inferior de la microfotografía se corresponde con la parte más interna del fragmento, correspondiente al mortero. Puede observarse una elevada abundancia de calcio y silicio, compatible con un mortero preparado a partir de cal y arena, como era habitual en la época romana. Justo por encima de esta zona, aparece una capa que contiene hierro. Esta zona está exenta de calcio, aunque contiene silicio el cual aparece en las "islas" que no contienen hierro, por lo que debe corresponder a pequeñas partículas de grava procedentes del mortero o que se encontraban de manera natural mezcladas con el mineral de hierro. La capa más externa presenta únicamente calcio, lo que manifiesta que fue a partir de un compuesto de este elemento a partir de cual se obtuvo el pigmento para obtener dicho color. La pequeña cantidad de silicio que se observa en

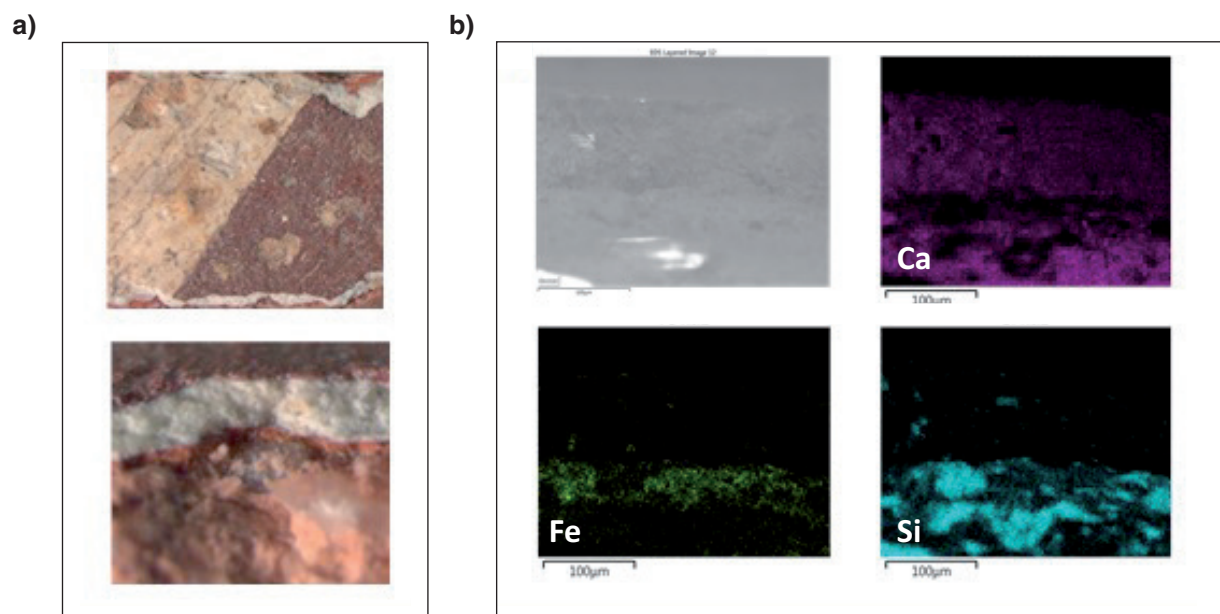


Fig. 7: (a) Microfotografías frontal y transversal del fragment M4 en la zona de las dos capas coloreadas superpuestas. (b) Mapeo elemental SEM-EDS de la sección transversal de la zona que contiene la capas roja y blanca.

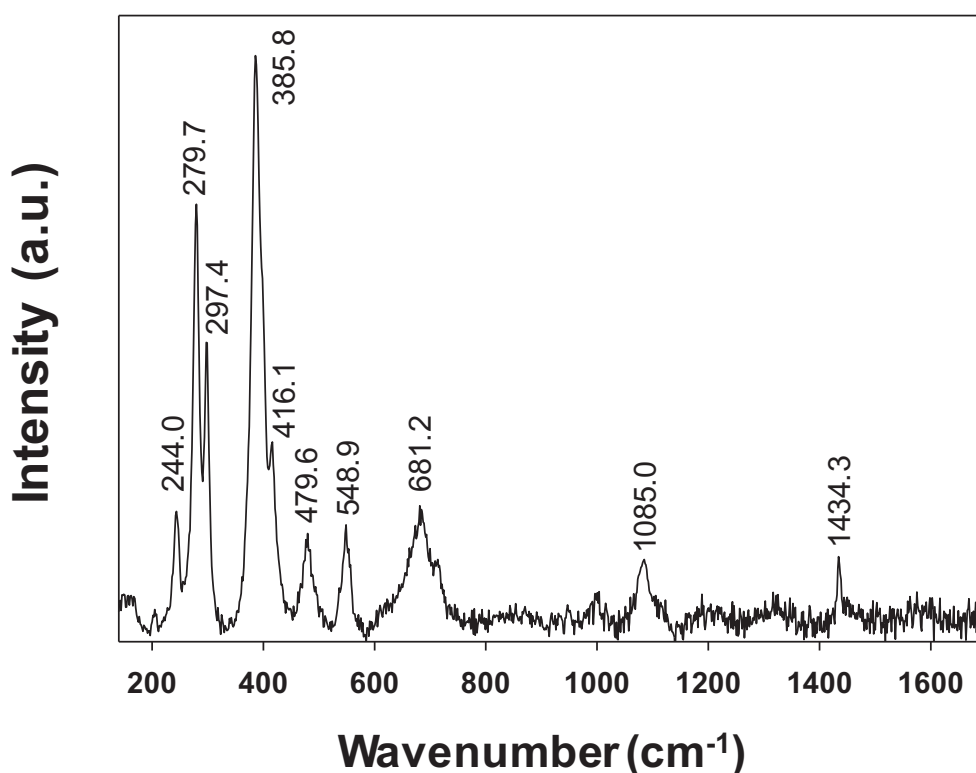
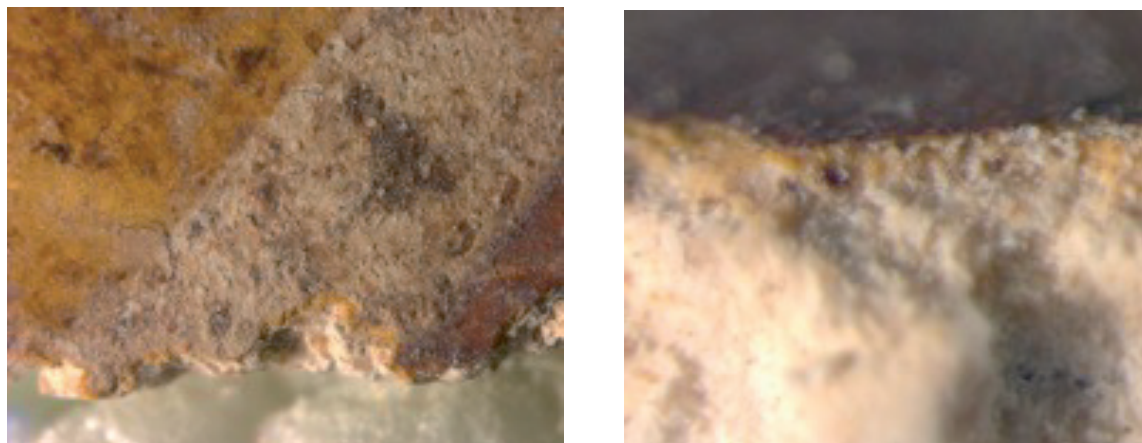


Fig. 8: (a) Microfotografías frontal y transversal de la zona de las capas coloreadas superpuestas del fragmento M4. (b) Espectro  $\mu$ -Raman de la zona amarilla.

esta zona se debe corresponder con la suciedad adherida a la superficie del fragmento, como se apreciaba en las fotos de OM. Una conclusión importante que se puede extraer de este mapeo es el empleo de la técnica de buen fresco en la aplicación de la capa roja, a diferencia de las muestras anteriores, en la que el pigmento rojo fue aplicado empleando la técnica del *fresco secco*.

El fragmento **M5** presenta una superficie de color amarillo con una franja roja a su vez flanqueada por dos franjas blancas (ver Fig. 1a). En las microfotografías ópticas (ver Fig. 8a) se observa claramente como tanto el color blanco como el rojo se aplicaron sobre el amarillo. El estudio por SEM-EDS (no mostrado) corrobora estas observaciones y certifica que la técnica empleada fue

la del *fresco secco*. Por otra parte, la elevada cantidad de hierro que muestran los análisis por XRF (ver Tabla 1) nos permiten concluir que se emplearon minerales a base de hierro para conseguir estos pigmentos rojo y amarillo. Este punto ha sido confirmado por  $\mu$ -Raman. Los espectros realizados sobre la franja roja (no mostrado) son coincidentes con los obtenidos para este mismo color en las muestras M3 y M4, es decir, que se observan las señales tanto de la hematites como del carbón, por lo que se obtuvo mezclando estos dos componentes. De nuevo, la mezcla con carbón conduce a una tonalidad de rojo más oscura, como en los casos anteriores. En las franjas blancas, los espectros (no mostrados) son similares a todos los descritos en zonas blancas has-



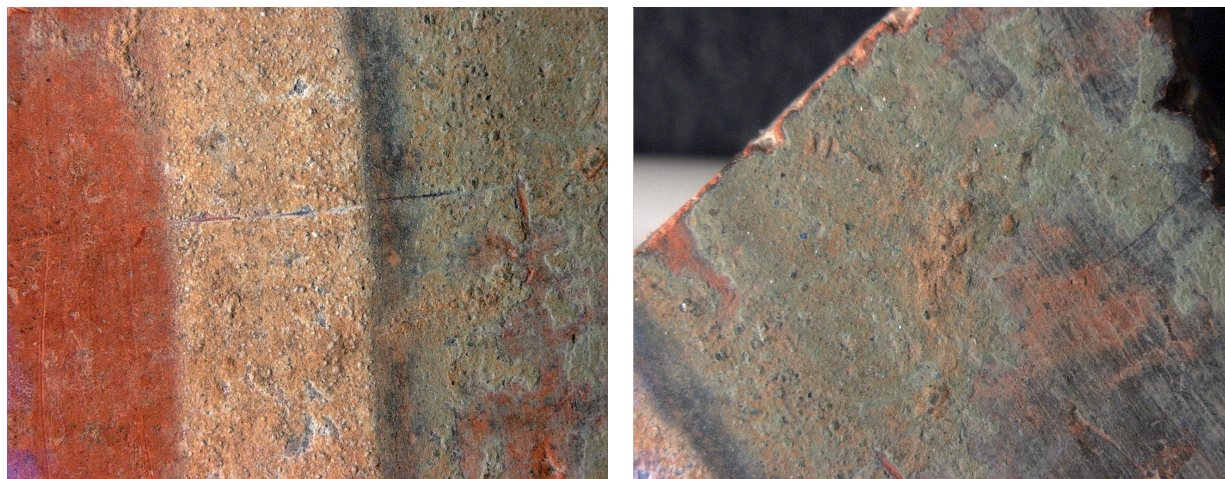


Fig. 9: Microfotografías de la superficie del fragmento M6.

ta ahora, es decir, que se observan las cuatro señales atribuibles a la calcita, por lo que podemos afirmar que este color blanco fue obtenido a partir de cal. Finalmente, en la zona amarilla se obtiene el espectro mostrado en la Fig. 8b. Este color, al igual que el rojo, es uno de los más utilizados desde los tiempos más remotos de la Humanidad, debido fundamentalmente a su abundancia en la naturaleza. En época romana, existen numerosos estudios que indican que una gran variedad de tonos amarillos podían ser obtenidos a partir de la goethita (*Ochrae*), un oxihidróxido de hierro (con carácter básico),  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  (EDWARDS *et al.* 2009: 533-560; JORGE VILLAR & EDWARDS, 2005: 283-289). 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 244.0, 279.7, 297.4, 385.8, 416.1, 479.6, 548.9 y 681.2  $\text{cm}^{-1}$  (LEGODI & DE WAAL, 2007: 161-168). Además de estas bandas, se observan otras cuyo conjunto se asigna al denominado pigmento “amarillo ocre”, formado por una mezcla de goethita, arcilla y sílice (BELL *et al.* 1997: 2159-2179).

El último fragmento estudiado en este trabajo, denominado **M6**, presenta los colores rojo y verde, separados por una franja blanca (ver Fig. 1a). Al igual que en los casos anteriores, la OM nos ha permitido identificar una capa roja que cubre toda la superficie y sobre la cual se ha pintado la zona verde y la franja blanca. Además, esta observación microscópica nos ha permitido identificar que entre las capas verde y roja se aplicó otra capa de pintura negra (ver Fig. 9). La técnica SEM-EDS (resultados no mostrados) ha confirmado la presencia de estas capas superpuestas de pintura. Finalmente, hemos empleado la  $\mu$ -Raman para establecer la naturaleza de cada uno de los pigmentos empleados. El blanco, el negro y el rojo muestran espectros similares a los descritos anteriormente. En el espectro del color rojo no aparecen las bandas del carbón, como es lógico, pues a simple vista ya se observa un color más claro que en las muestras M4 y M5. El color verde muestra grandes dificultades para su identificación por  $\mu$ -Raman, de hecho, la fluorescencia que se produce es tan elevada que no hemos podido obtener un espectro con calidad suficien-

te para establecer que compuesto se ha empleado. No obstante, el análisis por XRF permite hacer esta identificación. La presencia de unas cantidades elevadas de hierro, silicio, aluminio, magnesio y potasio nos hacen pensar que se ha empleado una tierra verde para su obtención. La tierra verde (*Creta viridis*) está formada por unas arcillas, pertenecientes a las micas, denominadas glauconita y celadonita. Las dos son silicatos de aluminio con impurezas de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$  y otros cationes. Sus fórmulas son muy parecidas  $(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  para la glauconita y  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  para la celadonita. Para diferenciar entre estos dos silicatos podemos recurrir a la XRF, estableciendo la relación  $\text{Si}:\text{Al}:\text{Mg}$ , ya que si en esta relación se sigue el orden  $\text{Si} > \text{Al} > \text{Mg}$ , el pigmento se obtuvo a partir de glauconita (OSPITALI *et al.* 2008: 1066-1063), como ocurre en nuestra muestra, por lo que se puede concluir que este pigmento verde se obtuvo a partir de este mineral.

## CONCLUSIONES

Los análisis realizados en este estudio han contribuido a suplir la ausencia de información que se tiene en relación con la pintura mural de las necrópolis de *Cor-duba* en general y de la necrópolis del Camino Viejo de Almodóvar en particular. El estudio de los materiales y las técnicas de ejecución empleadas han permitido corroborar que las pinturas de esta necrópolis se encuadran en los cánones dictados por los textos clásicos que describen la pintura mural de época romana. No obstante, respecto a la preparación de los muros para realizar esta pintura mural se ha podido constatar que no se han seguido las recomendaciones de Vitruvio, según las cuales existían varios estratos o capas de mortero que iban disminuyendo su grosor y granulometría hasta llegar a una fina capa final compuesta por cal o polvo de mármol sobre la cual se realizaba la pintura. Los pigmentos identificados concuerdan plenamente con la paleta empleada por los artistas romanos de la época en *Hispania*. El rojo se fabricó a partir de hematites, que en muchos casos se mezcló con carbón para oscurecer su color hasta un tono burdeos. El blanco se obtuvo siempre a partir de



cal, que tras una reacción con el dióxido de carbono atmosférico se transformaba en calcita. El negro se consiguió empleando carbón, posiblemente obtenido de la quema de restos vegetales y, para fabricar el color gris se mezcló el carbón con cal. El amarillo se obtuvo a partir de goethita y el verde a partir de glauconita. Para los colores azul y naranja se emplearon, respectivamente, azul egipcio y cinabrio. El uso de estos dos pigmentos, muy caros, da una idea del alto nivel socio-económico de este enterramiento. Finalmente, el análisis elemental ha podido aportar alguna pista sobre la técnica de ejecución seguida por los artistas. La identificación de calcio en todas las capas pictóricas de todas las muestras (tanto por XRF como por SEM-EDS) indica que los pigmentos han sido fijados a la superficie gracias a la reacción de carbonatación de la cal, lo que apunta al empleo de una técnica de fresco, y mayoritariamente, según se ha podido constatar, se empleó el *fresco secco*.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Museo Arqueológico y Etnográfico de Córdoba el préstamo de los fragmentos de pintura mural y al Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba la ayuda técnica e instrumental para llevar a cabo este trabajo.

### BIBLIOGRAFÍA

- ABAD CASAL L (1982): "Aspectos técnicos de la pintura mural romana." **Lucentum** 1, pp. 135-171.
- AMATO SR, BERSANI D, LOTTICI PP, POGLIANI P & PELOSI C (2017): "A multi-analytical approach to the study of the mural paintings in the presbytery of Santa Maria Antiqua al Foro Romano in Rome." **Archaeometry** 59(6), pp. 1050-1064.
- BELL IM, CLARK RJH & GIBBS PJ (1997): "Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre ~ 1880 AD)." **Spectrochimica Acta A** 53, pp. 2159-2179.
- BERSANI D, LOTTICI PP & MONTENERO M (1999): "Micro-Raman investigation of iron oxide films and powder produced by sol-gel synthesis." **Journal of Raman Spectroscopy** 30, pp. 355-360.
- BOSCHETTI C, CORRADI A & BARALDI P (2008): "Raman characterization of painted mortar in Republican roman mosaics." **Journal of Raman Spectroscopy** 39, pp. 1085-1090.
- BUISSON N, BURLLOT D, ERISTOV H, EVENO M & SARKIS N (2014): "The tomb of the three brothers in Palmyra: The use of mimetite, a rare yellow pigment, in a rich decoration." **Archaeometry** 57(6), pp. 1025-1044.
- CHERNYSOVA IV, HOCELLA JR. MF & MADDEN AS (2007): "Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition." **Physical Chemistry Chemical Physics** 9, pp. 1736-1750.
- DAS S & HENDRY MJ (2011): "Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes." **Chemistry and Geology** 290, pp. 101-108.
- de FARIA DLA, VENANCIO SILVA S & de OLIVEIRA MT (1997): "Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides." **Journal of Raman Spectroscopy** 28, pp. 873-878.
- EDWARDS HGM, MIDDLETON PS, JORGE VILLAR SE & De FARIA DLA (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 HGM, MIDDLETON, SE & HARGREAVES MD (2009): "Romano-British wall painting: Raman spectroscopic analysis of fragments from two urban sites of early military colonization." **Spectrochimica Acta A** 73, pp. 553-560.
- ERGENC D, LA RUSSA MF, RUFFOLO SA, FORT R & SANCHEZ MONTES AL (2018): "Characterization of the wall paintings in La Casa de los Grifos of roman city Complutum." **European Physical Journal Plus** 133, pp. 355 (1-13).
- FERAUDI-GRUENAI S F (2015) "The decoration of roman tombs." En **A Companion to Roman Art 1<sup>st</sup> Edition**, pp. 431-451. John Wiley & Sons.
- FERMO P, PIAZZALUNGA A, DE VOS M & ANDREOLI M (2013): "A multi-analytical approach for the study of the pigments used in the wall paintings from a building complex on the Caelian Hill (Rome)." **Applied Physical A** 113(4), pp. 1109-1119.
- FREEMAN JF, WANG A, KUEBLER KE, JOLLIFF BL & HASKIN LA (2008): "Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration." **Canadian Mineralogy** 46, pp.1477-1500.
- GARCÍA MATAMALA B (2002-2003): "Enterramientos de tradición indígena en Corduba." **Anales de Arqueología Cordobesa** 13-14, pp. 251-278.
- 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.
- GUNASEKARAN S, ANBALAGAN G & PANDI S (2006): "Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure." **Journal of Raman Spectroscopy** 37, pp. 892-899.
- GUTMAN M, ZANIER K, LUX J & KRAMAR S (2016): "Pigment analysis of roman wall paintings from two villae rusticae in Slovenia." **Mediterranean Archaeology and Archaeometry** 16(3), pp. 193-206.
- HANNESCH M (2009): "Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies." **Geophysical Journal International** 177, pp. 941-948.
- HERNANZ A, IRIARTE M, BUENO-RAMÍREZ P, DE BABÍN-BEHRMANN R, GAVIRA-VALLEJO JM, CALDERÓN-SATURIO D, LAPORTE L, BARROSO-BERMEJO R, GOUEZIN P, MAROTO-VALIENTE A, SALANOVA L, BENETAU-DOUILLARD G & MENS E (2016): "Raman microscopy of prehistoric paintings in Frech megalithic monuments." **Journal of Raman Spectroscopy** 47, pp. 571-578.
- JAYARAMAN A, WOOD DL & MAINES RG (1987): "High-pressure Raman study of the vibrational modes in  $\text{AlPO}_4$  and  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$  quartz)." **Physical Review B** 35, pp. 8316-8321.
- JORGE VILLAR SE & EDWARDS HGM (2005): "An extensive colour palette in Roman Villas in Burgos, Northern Spain: a Raman spectroscopic analysis." **Analytical and Bioanalytical Chemistry** 382, pp. 283-289.
- JUBB AM & ALLEN HC (2010): "Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition." **Applied Materials and Interfaces** 2, pp- 2804-2812.
- KINGMA KJ & HEMLEY RJ (1994): "Raman spectroscopic study of microcrystalline silica." **American Mineralogist** 79, 269-273.
- Legodi MA & De Waal D (2007): "The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pig-

ment quality from mill scale iron waste" **Dye and Pigments** 74, pp. 161-168.

LEPYK-KOPACKZYNSKA W (1958): "Colores floridi und austeri in der antiken Malerei." **Jdl** 73, pp. 81.

LINN R (2017): "Layered pigments and painting technology of the Roman wall paintings of Caesarea Maritima" **Journal of Archaeological Science: Reports** 11, pp. 774-781.

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

MATEOS LD, COSANO D, ESQUIVEL D, JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN C & RUIZ JR (2018): "Micro-Raman analysis of mortars and wall paintings in the Roman villa of Fuente Alamo (Puente Genil, Spain) and identification of the application technique" **Sensors and Actuators. A: Physical** 281, pp. 15-23.

MATEOS LD, COSANO D, ESQUIVEL D, OSUNA S, JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN C & RUIZ JR (2019): "Use of Raman microspectroscopy to characterize wall paintings in Cerro de las Cabezas and the Roman villa of Priego de Cordoba (Spain)" **Vibrational Spectroscopy** 96, pp. 143-149

MOLINA MAHEDERO JA & VALDIVIESO RAMOS A (2006). "Aportaciones sobre la evolución de las murallas de la Córdoba romana a partir de los datos arqueológicos" **Romula** 6, pp. 29-50.

MONTEROSO A (2011): "Córdoba romana. Historiografía abierta sobre arquitectura y urbanismo" **ANTI-QVITAS** 23, pp. 149-175.

OSPITALI F, BERSANI D, DI LONARDO G & LOTTICI P (2008): "Green earths: vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments" **Journal of Raman Spectroscopy** 39, pp. 1066-1073.

PAGES-CAMAGNA S, COLINART S & COUPRY C (1999): "Fabrication processes of archaeological Egyptian blue and green pigments enlightened by Raman microscopy and scanning electron microscopy" **Journal of Raman Spectroscopy** 30, pp. 313-317.

PLINIO C (1998): "**Historia Natural de Cayo Plinio Segundo**". Traducida por Francisco Hernández y Jerónimo de Huerta. VISOR, Madrid.

SÁNCHEZ RAMOS I (2005): "Las necrópolis de Córdoba durante la Antigüedad Tardía" **Anales Murcia** 21, pp. 165-167.

SCHEUERMANN W & RITER GJ (1969): "Raman spectra of cinnabar (HgS), realgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) and orpiment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)" **Zeitschrift für Naturforschung** 21, pp. 408-411.

SOLLA L, MELONI P, SANNA U, CARGANGIU G & COCCO O (2015): "Pigments and materials across Sardinia's walls: contribution on the Tomba dei Pesci e delle Spighe in Cagliari" **Periodico di Mineralogia** 84 (3A), pp. 453-464.

SUN J, WU Z, CHENG H, ZHANG Z & FROST RL (2014): "Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite" **Spectrochimica Acta A** 177, pp. 158-162.

TOMASINI EP, DUBOIS CMF, LITTLE NC, CENTENO SA & MAIER MS (2015): "Identification of pyroxene minerals used as black pigments in painted human bones excavated in Northern Patagonia by Raman spectroscopy and XRD" **Microchemical Journal** 121, pp. 157-162.

TUCCI PL (2018): "A funerary monument in the Capitoline: architecture and painting in mid-Republican Rome, between Etruria and Greece" **Journal of Roman Archaeology** 31, pp. 30-52.

UVAROV V, POPOV I & ROZENBERG S (2015): "X-ray diffraction and SEM Investigation of Wall Paintings Found in the Roman Temple Complex at Horvat Omrit, Israel" **Archaeometry** 57(5), pp. 773-787.

VAQUERIZO GIL D, RUIZ OSUNA AB & RUBIO VALVERDE M (2019): "Una nueva vía funeraria en Colonia Patricia (Córdoba). El Sepulcrotum de Llanos del Pretorio" **Zephyrus** LXXXIII, pp. 79-105.

VITRUVIO M (1999) "**Los X libros de Arquitectura de Marco Vitruvio Polión**". Cicon Ediciones, Cáceres (Spain).

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

WESTLAKE P, SIOZOS P, PHILIPPIDIS A, APOSTOLAKI C, DERHAM, B, TERLIXI A, PERDIKATIS V, JONES R & ANGLOS D (2012). "Studying pigments on painted plaster in Minoan, Roman and Early Byzantine Crete. A multi-analytical technique approach" **Analytical and Bioanalytical Chemistry** 402(4), pp. 1413-1432.

XU YY, ZHAO D, ZHANG XJ, JIN WT, KASHKAROV P & ZHANG H (2009) "Synthesis and characterization of single-crystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoleaves" **Phys. E: Low-Dimension System and Nanostructures** 41, pp. 806-811.

Recibido: 2/4/2020

Aceptado: 23/4/2020