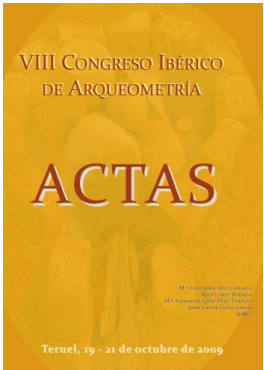


<i>MANUSCRIT ACCEPTAT</i>			
Pinturas murales de la ciudad romana de Iesso: resultados preliminares de la caracterización de los pigmentos mediante técnicas no destructivas			
A. Pitarch, I. Queralt, A. Alvarez y J.Guitart			
Llibre	VIII Congreso Ibérico de arqueometría: Actas : Teruel, 19-21 de octubre de 2009. Teruel : Seminario de Arqueología y Etnografía Turolense, cop. 2010		
ISBN	978-84-8854938-9		
Disponible en línia		Data de publicació	2010
Per citar aquest document: Pitarch, A.; Queralt, I; Àlvarez, A.; Guitart, J., "Pinturas murales de la ciudad romana de Iesso: resultados preliminares de la caracterización de los pigmentos mediante técnicas no destructivas", VIII Congreso Ibérico de Arqueometría (Teruel, 19-21 de octubre de 2009), Teruel, p. 327-336.			
Aquest arxiu PDF conté el manuscrit acceptat per a la seva publicació.			

Título

Pinturas murales de la ciudad romana de *Iesso*: resultados preliminares de la caracterización de los pigmentos mediante técnicas no destructivas

Roman wall paintings from the city of Iesso: characterization of pigments by means of non destructive techniques.

Autores

A. Pitarch.

Laboratorio de Aplicaciones Analíticas de Rayos-X, Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”, CSIC, Lluís Solé Sabarís s/n. 08028 Barcelona, España. apitarch@ija.csic.es Tel. +34 93 409 54 10

I. Queralt.

Laboratorio de Aplicaciones Analíticas de Rayos-X, Instituto de Ciencias de la Tierra “Jaume Almera”, CSIC, Lluís Solé Sabarís s/n. 08028 Barcelona, España. iqueralt@ija.csic.es Tel. +34 93 409 54 10

A. Alvarez

Universidad Autónoma de Barcelona, Dept. Geología, Campus de Bellaterra, 08193 Bellaterra, Barcelona, España. aureli.alvarez@uab.cat Tel. +34 93 581 47 73
Institut Català d’Arqueologia Clàssica

J.Guitart

Universidad Autónoma de Barcelona, Dept. Historia, Campus de Bellaterra, 08193 Bellaterra, Barcelona, España. josep.guitart@uab.cat
Institut Català d’Arqueologia Clàssica

MANUSCRIT ACCEPTAT

Pinturas murales de la ciudad romana de Iesso: resultados preliminares de la caracterización de los pigmentos mediante técnicas no destructivas.

Roman wall paintings from the city of Iesso: characterization of pigments by means of non destructive techniques.

A. Pitarch, I. Queralt, A. Alvarez y J.Guitart

Resumen

Este trabajo trata sobre la primera aplicación del análisis EDXRF al estudio de pinturas murales de época romana en Cataluña. En nuestro estudio, han sido analizados varios fragmentos decorados (relacionados con las pinturas de las estancias de la domus de Iesso, datada del s.II dC) en orden a determinar cuales fueron los pigmentos inorgánicos utilizados y además caracterizar los materiales de soporte. Con el fin de confirmar y ampliar los resultados obtenidos mediante EDXRF, se han utilizado otras técnicas de análisis (como la microscopía óptica de polarización (MOP), la difracción de rayos X (XRD) y la microscopía electrónica de barrido con sistema de análisis de dispersión de energías (SEM-EDS)).

Las muestras presentan una gama de colores restringida constituida por el rojo, ocre, verde, blanco y negro, todos ellos en distintas tonalidades. Los resultados obtenidos sugieren que se empleó una paleta con presencia de minerales clásicos de origen local. El color rojo está principalmente compuesto por hematites - Fe_2O_3 , no obstante se ha detectado la presencia de plomo en algunos espectros (que podría indicar el uso del rojo de plomo - Pb_3O_4); los amarillos y los verdes se obtuvieron a partir de los óxidos de hierro que dan estas tonalidades; los blancos se elaboraron con calcita; y finalmente los colores negros no parecen ser de origen mineral.

En cuanto a los morteros utilizados en el estucado, podríamos decir que todos ellos son de cal. El estudio de éstos, realizado fundamentalmente mediante POM y SEM-EDS, ha puesto de manifiesto la existencia de morteros de diferente granulometría aplicados en capas superpuestas.

Palabras clave: pintura mural romana; análisis EDXRF

Abstract

Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) has become a powerful tool towards the obtaining of information about the chemical composition of pigments [1-5]. This work deals with the first application of EDXRF to the study of Spanish Roman wall-paintings from Catalonia. In our study, several coloured fragments of wall-paintings related with the Guissona Manor House rooms (2nd century A.D.) have been analyzed in order to determine the inorganic elements of various tonalities as well as to characterize the supporting material. In order to corroborate the results obtained by means of EDXRF, other analytical methods have been used (such as X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy equipped with energy dispersive X-ray analysis system (SEM-EDS)).

The palette comprises colors such as red, yellow, green, white and black (all of them varying from pale shades through to deep shades). According to the obtained results, the raw materials used are the most common employed in roman wall paintings. Besides, local mineral sources seem to have been preferred in this village. Although the palette is mainly composed by haematite (we have found practically the whole range of colours given by this pigment) and other iron oxids, the presence of lead is detected in some samples, wich suggest the possible utilization of red lead and white lead.

In all cases the supporting material is composed by lime mortar (calcium carbonate) and the presence of superimposed layers has been observed.

Keywords: Roman wall-paintings; EDXRF analysis.

I. Introducción

En las últimas décadas, los métodos analíticos procedentes del ámbito de las ciencias experimentales han tenido una aplicación puntera en el estudio de materiales del patrimonio cultural. En este sentido, la fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDXRF) es una de las técnicas más ampliamente utilizadas, especialmente en la caracterización química de pigmentos (Scott et al. 2009; Bonizzi et al.2008; Desnica et al. 2008; Gil et al. 2008 y Sotiropoulou et al. 2008). Este trabajo trata sobre la primera aplicación del análisis EDXRF al estudio de pinturas murales de época romana en Cataluña.

El estudio se enmarca dentro de la antigua ciudad amurallada de Iesso (Figura. 1), centrándose en los restos de pintura mural relacionados con las estancias de una gran domus de época imperial (siglo I d.C.) (Figura 2). Se cree que Iesso fue una de las primeras ciudades que se fundaron dentro de un extenso programa de colonización de la Hispania Citerior (actual Cataluña) llevaron a cabo los romanos en un periodo comprendido entre el siglo II aC y el siglo I aC (Guitart 2006).



Figura 1. Mapa de localización de la ciudad romana de Iesso.

Las pinturas representan motivos florales y geométricos i presentan una paleta de colores restringida, constituida por el rojo, ocre, verde, blanco y negro, todos ellos en distintas tonalidades (Figura 3).



Figura 2. Vista aérea del yacimiento.



Figura 3. Imagen de unas de las pinturas recuperadas,

El estudio arqueométrico de las muestras permitirá obtener información relativa, por un lado, a la naturaleza de los pigmentos utilizados (naturales o sintéticos, orgánicos o inorgánicos), su posible procedencia (de origen local o de importación) y, por otro lado, caracterizar los materiales de soporte, describir la calidad de los estucos y determinar si siguen los modelos descritos por los autores clásicos, en definitiva, nos proporcionará información sobre cual fue la tecnología utilizada durante ésta época.

II. Metodología

II.I Materiales

En total han sido analizados 10 fragmentos decorados (Fig. 4, tabla 1) en orden a determinar cuales fueron los pigmentos inorgánicos utilizados y además caracterizar los materiales de soporte.

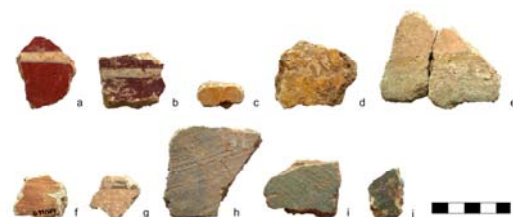


Figura 4.

Tabla 1. Relación de muestras analizadas

Nombre	Referencia	Observaciones
a	G97/UE148 claro	Bicolor: rojo claro y blanco
b	G97/UE148 oscuro	Bicolor: rojo oscuro y blanco
c	G97/UE197	Amarillo mostaza
d	G/UE128	Amarillo claro
e	H13 grupo4	Tricolor: rosa, amarillo y verde claro
f	G99UE584	Rosa
g	H13 sin grupo	Bicolor: rosa y negro
h	H13-gris	Gris
i	G97/UE112	Verde
j	G961A	Verde oscuro

Dichos estucos decorados fueron recuperados a lo largo de la campaña de excavación que se llevó a cabo en la ciudad romana de *Iesso*, actual Guissona, entre los años 1996 y 1999 y están directamente relacionados con las pinturas de las estancias de una domus datada del **s.II dC**.

La selección de las muestras se llevó a cabo con el asesoramiento de los directores de las excavaciones y la colaboración de la restauradora al cargo, seleccionando fragmentos representativos de cada variedad de color.

II.II Equipamiento

El estudio arqueométrico de las diferentes muestras se ha llevado a cabo mediante diversas técnicas de análisis:

El análisis de las superficies pictóricas se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Aplicaciones Analíticas del Instituto Jaume Almera –ICTJA/CSIC mediante un espectrómetro de fluorescencia Fischerscope® X-Ray XAN® equipado con un tubo de W con ventana de Be, tres filtros de haz primario y 4 colimadores. Las condiciones de trabajo fueron las que siguen: 10-50kV de tensión, hasta 1mA de intensidad, una potencia máxima de 50 Watts y un tiempo de medida de 300s.

La identificación de las sustancias que comprenden las capas pictóricas se hizo también en las instalaciones del Laboratorio de Aplicaciones Analíticas del Instituto Jaume Almera – ICTJA/CSIC mediante un difractómetro Bruker D8 Advance con cristal Göbbel primario, detector SOL-X y tubo de Cu. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: 40kV y 40mA.

La observación y caracterización química de las secciones se llevó a cabo en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Autónoma de Barcelona mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6300 con sistema de detección EDX Link Isis-200 y una resolución de 138 eV (boro-uranio).

La descripción microscópica y caracterización mineralógica de los morteros se hizo en laboratorio de microscopía del Departamento de Geología de la Universidad Autónoma de Barcelona mediante la utilización de un microscopio óptico de polarización NIKON Eclipse E400 POL equipado con cuatro objetivos (4x, 10x, 20x y 40x). Las microfotografías se han realizado mediante una cámara NIKON COOLPIX5400 con adaptador NIKON COOLPIX MDC Lens.

III. Resultados

III.I Análisis de las superficies pictóricas: Caracterización de pigmentos mediante EDXRF y XRD

Colores rojos

Si observamos las muestras de color rojizo (a, b, e, f y g), podemos distinguir diversas tonalidades (des del rosa pastel hasta el granate). Todas las muestras presentan un espectro EDXRF dónde aparece el pico del Ca, el Sr y el Fe (Figura 5). Los análisis XRD determinan la presencia de hematites o *rubrica* (Fe_2O_3) como mineral que da el color. El uso de este mineral no es extraño, dado que era uno de los pigmentos más frecuentemente utilizado, probablemente porque se trata de un mineral muy estable en diferentes ambientes y además muy abundante en la naturaleza.

Adicionalmente, se detecta la resencia de Pb en algunas muestras (e y g). Esto podría indicar la posible utilización de rojo de plomo o *minium secundarium* (Pb_3O_4), aunque no ha sido posible detectar la presencia de estos compuestos mediante XRD.

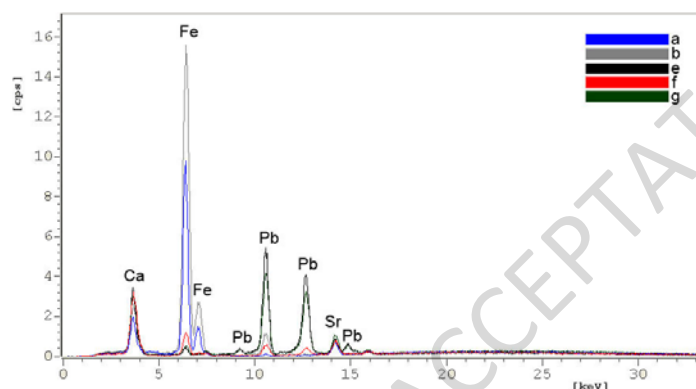


Figura 5. Espectros EDXRF de las muestras a, b, e, f y g donde se aprecian con claridad los picos del Fe y el Pb correspondientes a las zonas rojizas. Adicionalmente se observan los picos del Ca y el Sr (capas de preparación).

Colores amarillos

Este color aparece en tres muestras (c, d y e). Los espectros EDXRF confirman nuevamente la presencia de Ca, Sr y Fe (Figura 6). La coloración se debe a uno de los múltiples óxidos de hierro, único elemento metálico que aparece en los espectros EDXRF capaz de dar estas tonalidades.

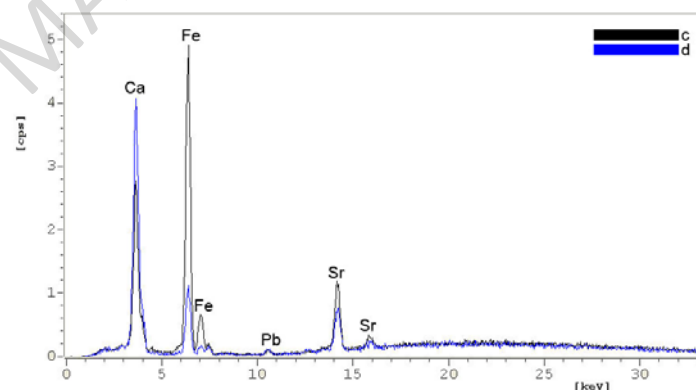


Figura 6. Espectros EDXRF de las muestras c y d donde se aprecian los picos del Fe, el Ca y el Sr. Se observan también trazas de Pb.

Colores blancos

Las muestras a y b son las que presentan esa coloración como parte de su decoración. Cabe denotar la ausencia de compuestos de plomo (como por ejemplo la hidrocerussita $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ y la cerussita PbCO_3) y de compuestos de zinc (como el óxido de zinc, ZnO)

pigmentos muy utilizados en época romana (Figura 7). En todos los casos, los difractogramas confirman que el color blanco se consiguió a partir de carbonato cálcico.

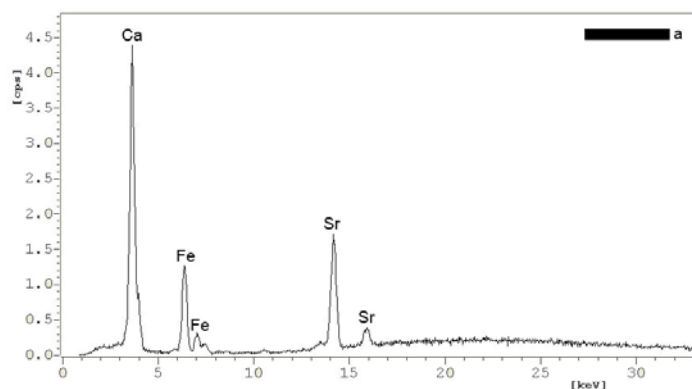


Figura 7. Espectro EDXRF de la muestra a. Los picos de Fe, Ca y Sr son los más notables.

Colores verdes

El color verde aparece en diversas tonalidades (des del verde pastel hasta el verde oliva) en un total de 3 muestras (e, i y j). Los espectros EDXRF confirman una vez más la presencia de Ca, Sr y Fe, lo que nos indica que la coloración se debe posiblemente a uno de los múltiples óxidos de hierro (Figura 8). No se sabe con certeza si las diferentes tonalidades son fruto de mezclas sencillas, es decir, que las más claras se conseguían probablemente mediante la adición de carbonato cálcico, mientras que las más oscuras se hacían mezclando óxido de hierro y carbón.

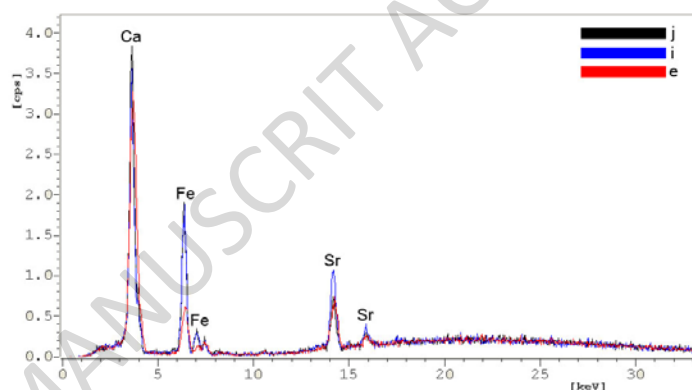


Figura 8. Espectros EDXRF de las muestras e, i y j donde se observa la presencia de Fe, Ca y Sr.

Color gris

En el espectro EDXRF del fragmento analizado (h), además de Ca, Sr y Fe se observa la presencia de Pb, lo que podría indicar la utilización de blanco de plomo (Figura 9). No obstante, no ha sido posible determinar la presencia de estos compuestos (hidrocerussita $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ y cerussita PbCO_3) mediante XRD.

Por otro lado, el análisis EDXRF no nos aclara si hay elementos metálicos causantes de la coloración grisácea. Normalmente se obtenían o bien mediante el uso de un negro orgánico, tipo hollín o carbón (imposibles de determinar con las técnicas utilizadas en este estudio) o bien mediante el uso de un negro mineral (carbonio combinado con silicio, por ejemplo, elementos imposible de determinar amb la EDXRF). El uso del negro mineral se ha descartado una vez hecho el análisis por SEM-EDS, previa preparación de la lámina prima.

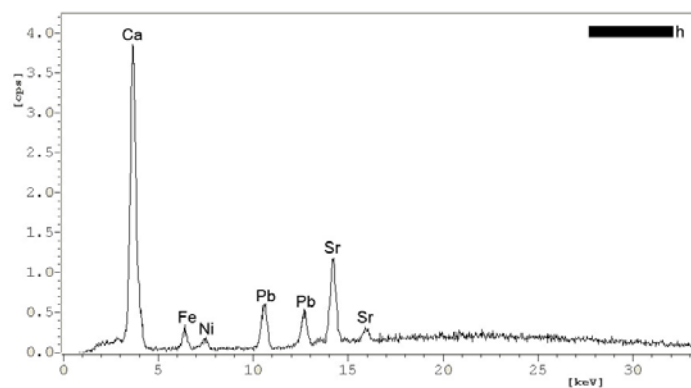


Figura 9. Espectro EDXRF de la muestra h. Se observa la presencia de Fe, Ca y Sr. Además de aprecia la notable presencia de Pb como en el caso de la muestra e (corresponden a la misma estancia).

III. II Caracterización de los materiales de soporte

III. II. I Descripción mineralógica y textural

De acuerdo con las observaciones hechas con el microscopio petrográfico de polarización (Tabla 2), en general podríamos describir unos morteros de cal de muy buena calidad y una gran finura. Dosificación 1:3, heterogranular seriada (de granulometría fina a gruesa) distribuida homogéneamente. Porosidad baja a media, con poros pequeños y redondeados. Excepcionalmente se observa la presencia de fracturas de contracción concentradas principalmente en la última capa del enlucido. La composición de la carga está constituida por minerales de origen granítico y fragmentos de calizas, areniscas, esquistos y granitoides, además de restos de bivalvos i en algún caso (i) fragmentos cerámicos.

Tabla 2. Caracterización textural y mineralógica de los estucos

Referencia	Calidad	Distrib. de los granos	Granulometría	Minerales		Fragmentos de rocas				Otros	Dosificación	Porosidad	Num. Capas	
				Qtz.	Ort.	Alb.	Cc.	Cal.	Esq.					Gran.
a	Acabado fino	Homogénea	Heterogranular seriada (muy fina a gruesa)	x	x			x	x	x	1:1	Media	2	
b	Acabado fino	Homogénea	Heterogranular seriada (muy fina a gruesa)	x	x					x	Plag.	1:3	Media	5
c	Acabado fino	Homogénea	Heterogranular no seriada: media y gruesa	x	x	x		x	x		Frag. Bivalvos	1:6	Media	3
d	Acabado fino	Homogénea	Heterogranular seriada: fina a gruesa	x	x	x		x	x			1:6	Media	4
e	Acabado fino	Homogénea	Heterogranular no seriada: media y gruesa	x	x	x		x	x	x	Frag. Bivalvos	1:3	Media-alta	3
f	Acabado fino	Homogénea	Heterogranular no seriada: fina y media	x	x			x			Frag. Bivalvos	1:3	Baja	5
g	Acabado fino	Homogénea						x	x	x	Frag. Bivalvos	1:6	Media	3
h	Acabado fino	Homogénea	Heterogranular no seriada: fina y gruesa	x	x			x	x			1:3	Baja	4
i	Acabado fino	Homogénea	Heterogranular no seriada: media y muy gruesa	x	x			x	x	x	Frag. Cerámica	1:3	Media-alta	4
j	Acabado fino	Homogénea	Heterogranular no seriada: muy fina y gruesa	x				x	x	x	Frag. Bivalvos	1:3	Baja	4

Clave. Qtz: cuarzo; Ort: ortosa; Alb: albita; Cc: calcita; Cal: calizas; Esq: esquistos; Gran: granitoides; Are: areniscas

III. II. II Estratigrafía de las secciones

Aunque es posible hacer un estudio de la estratigrafía de las secciones mediante POM, la utilización del SEM-EDS nos permite realizar una descripción mucho más detallada. En la figura 10, por ejemplo, se puede observar la superposición de 3 capas, mientras que en la figura 11 es posible distinguir hasta 5 capas.

El principal conocimiento que tenemos sobre el proceso de elaboración de las pinturas murales de época romana proviene de las escasas fuentes textuales de autores contemporáneos como Plinio y Vitruvio. Según estos tratados, la pintura mural está compuesta por una capa preparatoria (*tectorium*) compuesta a su vez por tres o más (hasta 6) capas: empezando por la pared, primero está el arricio, constituido por tres capas de cal i arena, y después el *intonaco*, compuesta por tres capas más de cal o polvo de mármol. La pintura se extendía sobre el *tectorium* aún húmedo. De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio, se han definido un máximo de 3 capas de preparación, por lo que consideramos que no se siguieron las pautas definidas en los tratados clásicos para la elaboración de éstas pinturas.



Figura 10. Microfotografía de la muestra b. 4X NC.

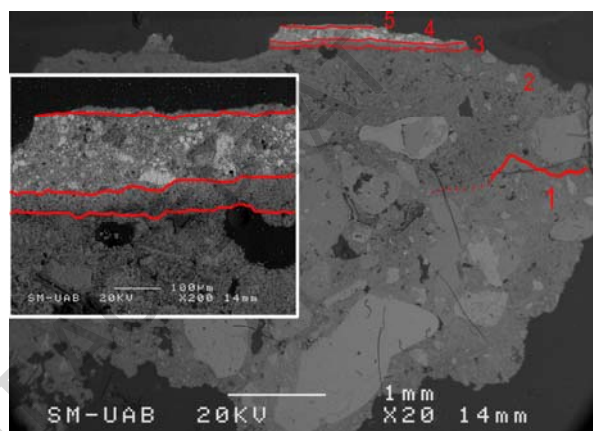


Figura 11. Imágenes SEM-EDS de la muestra b en modo de electrones retrodispersados a X20 y X200. En la fotografía se puede apreciar la superposición de hasta 5 capas. De abajo a arriba: 1. Mortero de base; 2 y 3. Capas de preparación; 4. Capa pictórica de color rojizo constituida por una mezcla de óxido de Fe y Pb; 5. capa pictórica blanca formada por carbonato cálcico.

IV. Conclusiones

Los resultados obtenidos sugieren que se empleó una paleta con presencia de minerales de origen local. El color rojo está principalmente compuesto por hematitas - Fe_2O_3 , no obstante se ha detectado la presencia de plomo en algunos espectros EDXRF (que podría indicar el uso del rojo de plomo - Pb_3O_4); los amarillos y los verdes se obtuvieron a partir de los óxidos de hierro que dan estas tonalidades; los blancos se elaboraron con calcita; y finalmente los colores negros no parecen ser de origen mineral.

Aunque la presencia de las tonalidades rojizas es muy amplia, cabe denotar la ausencia de pigmentos rojos más caros como el *minium cinnabaris* o el *caput mortum*, que se encuentran en otras pinturas romanas de Cataluña (como en la decoración parietal del *castellum* de Can Tacó s. II aC, o la Nemesis del anfiteatro de Tarraco s. III dC (Pocostales 2008)) y en otros lugares de España Villa y Edwards 2005; Domínguez-Bella 2004 y Edreira et al. 2004.

En cuanto a los morteros utilizados en el estucado, podríamos decir que todos ellos son de cal. El estudio de éstos, ha puesto de manifiesto la existencia de morteros de diferente granulometría

aplicados en capas superpuestas. En general podríamos afirmar que se trata de morteros de muy buena calidad y una gran finura, con una dosificación 1:3, granulometría heterogranular seriada (de fina a gruesa) distribuida homogéneamente. Porosidad de baja a media.

Según los resultados obtenidos, parece que se utilizaron diversos procesos de elaboración radicando en su funcionalidad o momento de fabricación, pero que en ningún caso se sigue exactamente el proceso de elaboración de pintura mural descrita por los autores clásicos. Actualmente se está llevando a cabo un estudio más amplio.

V. Referencias

- SCOTT, D.A.; WARMLANDER, S.; MAZUREK, J.; QUIRKE, S. 2009: "Examination of some pigments, grounds and media from Egyptian cartonnage fragments in the Petrie Museum, University College London" *Journal of Archeological Science* 36 (3): 923-932.
- BONIZZI, L.; CAGLIO, S.; GALLI, A.; POLDI, G. 2008: "A non invasive method to detect stratigraphy, thicknesses and pigment concentration of pictorial multilayers based on EDXRF and vis-RS: in situ applications" *Applied Physics A* 92 (1): 203-210.
- DESNICA, V.; SKARIC, K.; JEMBRIH-SIMBUERGER, D.; FAZINIC, S.; JAKSIC, M.; MUDRONJA, D.; PAVLICIC, M.; PERANIC, I.; SCHREINER, M. 2008: "Portable XRF as a valuable device for preliminary in situ pigment investigation of wooden inventory in the Trski Vrh Church in Croatia" *Applied Physics A* 92 (1): 19-23.
- GIL, M.; CARVALHO, M.L.; SERUYA, A.; RIBEIRO, I.; QUERALT, I.; CANDEIAS, A.E.; MIRAO, J. *Appl. Phys. A*, 90, 49 (2008)
- SOTIROPOULOU, S.; DANILIA, S.; MILLAN, C.; ROSI, F.; CARTECHINI, L.; PAPANIKOLA-BAKIRTZIS, D. 2008: "Microanalytical investigation of degradation issues in Byzantine wall paintings" *Applied Physics A* 92 (1): 143-150.
- GUITART, J., 2006: "Iluro, Baetulo and Iesso and the establishment of the Roman town model in the territory of present-day Catalonia". En: ABAD CASAL, L., KEAY, S. y RAMALLO ASENSIO, S. (eds.) 2006: *Early roman towns in Hispania Tarraconense (2nd century BCE-1st century AD)*, Portsmouth, Rhode Island, USA, *Journal of Roman Archaeology*, (Journal of Roman Archaeology; Supplementary series, 62).
- POCOSTALES, L. (2008) "Estudi de la metodologia de recerca per pintura mural romana. La Nemesis de l'amfiteatre de Tarraco". Tesina del DOCTORAT Interuniversitari d'Arqueologia Clàssica (UAB-URV).
- VILLA, S.E.J.; EDWARDS, H.G.M. 2005: "An extensive colour palette in Roman villas in Brugos, Northern Spain: a Raman spectroscopic analysis". *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382:283-289
- DOMÍNGUEZ BELLA, S. 2004: "Pinturas murales romanas en la neápolis gaditana (Cádiz). Análisis de pigmentos minerales y caracterización de estucos". *Avances en Arqueometría* 2003: 201-207.
- EDREIRA, M.C.; FELIU, M.J.; FERNÁNDEZ-LORENZO, C.; MARTÍN, J. 2003: "Spectroscopic analysis of roman wall paintings from Casa del Mitreo in Emerita Augusta, Mérida, Spain". *Talanta* 59 (6): 1117-1139.

VI. Agradecimientos

El presente estudio está financiado por una *Ayuda de alcance local y comarcal* (2009 ACOM 00017). A.Pitarch disfruta de una beca FPU del Ministerio de Ciencia e Innovación (ref. AP2006-4591).