

## CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MORTEROS Y DE LAS PINTURAS MURALES DE LA VILLA ROMANA DE EL RUEDO (ALMEDINILLA, CÓRDOBA)

*José María FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ <sup>a,b</sup>*  
*José Antonio FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ <sup>b</sup>*

### Resumen

En el presente trabajo se ha procedido al análisis de los morteros y pinturas romanas de dos estancias de la villa de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba). Se han utilizado diferentes técnicas, tales como análisis granulométrico, difracción de rayos X y reflectancia difusa. Se ha podido constatar que los materiales de las diferentes decoraciones presentan diferentes composiciones y por tanto provienen de sitios diferentes (canteras diferentes). Con respecto al color se han obtenido los parámetros que lo definen en los distintos sistemas internacionales. La técnica de reflectancia **difusa** ha permitido la identificación de los pigmentos, poniendo de manifiesto que sus mezclas se basan normalmente en uno solo, aclarado o oscurecido.

### Summary

In the present survey, we have proceeded to the analysis of Roman mortars and paintings in two rooms from a villa at El Ruedo (Almedinilla, Cordoba). They were used different techniques or procedures, such as: analysis granules size, X ray diffraction and scattering reflection. It has been noticed that materials of the different decorations correspond to different compositions provenient from different sites (different canters). As far as colours are concerned, they were established the different parameters which define them in every international system. The scattering reflection techniques allowed us to identify the pigments, emphasizing that their mixtures are usually based upon only in one colour, lighter or darker.

---

<sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. E.U.P.de Belmez. Universidad de Córdoba.

<sup>b</sup> Depanamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba.

## INTRODUCCIÓN

La aplicación de técnicas y métodos analíticos sobre una vasta gama de ámbitos y de actividades humanas es frecuente, llegando incluso a límites insospechados o, cuando menos, sorprendentes. Sin embargo, poco habitual es sin duda la aplicación de dichos métodos de análisis al particular campo de la Arqueología (de La Bandera, M.L. y Chaves, F., 1994; Guiral, C. y Mostalac-Carrillo, A., 1994; Frizot, M., 1975; García, G., Justo, A. y Abad, L., 1976; García, G., Linares, M.D. y Abad, L., 1977-78; Delamare, F., 1983) para un conocimiento más detallado y preciso de los yacimientos en su vertiente químico-física, aportando datos sobre sus características, tanto cualitativas como cuantitativas. Estos datos, escrutados conjuntamente entre arqueólogos y químicos, pueden arrojar luz hacia resultados más positivos para ambos ámbitos de la ciencia.

Dentro de este marco concreto de investigación conjunta se han realizado un escaso número de trabajos en el ámbito mundial y menos aún a escala nacional. Citar en España los estudios sobre yacimientos como Mérida (Edreida, M.C., Feliú M.J., Fernández-Lorenzo, C., Martín, J., 2001) y Bilbilis (Zaragoza) (Guiral, C. y Martín-Bueno, M., 1996), por parte del Dpto. de Química-Física de la Universidad de Cádiz; Bolonia (Cádiz) e Itálica (Sevilla) (García, G., Justo, A. y Abad, L., 1976; García, G., Linares, M.D. y Abad, L., 1977-78), llevados a cabo por el Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla. En la actualidad se están realizando encargos por parte de instituciones como la Unidad de Arqueometría de la Universidad de Alicante, Universidad de Cádiz y el Instituto Nacional de Mineralogía, uniéndose a ellos la investigación del Seminario de Arqueología de la Universidad de Córdoba (Canovas, A., 2001).

Este nuevo concepto de colaboración interdisciplinaria ha significado un importante avance para diversas áreas de la Arqueología, tales como la Numismática, Epigrafía, Toréutica, Orfebrería, etc. Se ha llegado incluso a hablar de una nueva ciencia: la Arqueometría (de La Bandera, M.L. y Chaves, F., 1994). No obstante, toda colaboración o avenencia entre tan distintos puntos de vista sobre un mismo tema, no resulta ser totalmente armoniosa o conciliadora, es más, va a presentar pequeños inconvenientes, debido al distinto enfoque y metodologías seguidas por cada disciplina.

A lo largo de este trabajo se expone la descripción del estudio de multitud de muestras pertenecientes al yacimiento de *El Ruedo*, sito en Almedinilla (Córdoba) (Canovas, A., 1996). Dichas excavaciones sacaron a la luz una antigua villa romana que existió entre los siglos I y VII d. C. Este proyecto implica la colaboración entre el Seminario de Arqueología y el Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, ambos pertenecientes a la Universidad de Córdoba. Se busca con ello cubrir información tanto de las características artísticas, estilísticas e históricas de la villa como de las propiedades físico-químicas de los materiales empleados en su edificación. Se ha llevado a cabo el análisis cualitativo y cuantitativo de dos elementos integrantes de la villa bien diferenciados entre sí: Los morteros y las pinturas murales.



Fig. 1: Detalle de la disposición de los enfoscados II y III en la estancia 62.

El mortero consiste ante todo en una mezcla de cal apagada y áridos tales como arena, cerámica, polvo de mármol y similares (Guiral, C. y Martín-Bueno, M., 1996; W.A.A., 1998; Frizot, M., 1980; Lafuente, P., 1996). El entrecruzamiento de los cristales de  $\text{CaCO}_3$  aporta resistencia y agarre al mortero (Casinello, F., 1974). La adición de piedras (puesta en práctica por los griegos) formaba un "hormigón" que fraguaba desigualmente con agua, resultando un producto de mala calidad (Argüelles, R., 1980). Los romanos lo mejoraron añadiendo sílice y alúmina en forma de cenizas volcánicas, denominadas *puzolanas* (Puzzioli, Italia) (West, A.R., (1984), formando lo que se conoce como *cementopuzolánico*.

El estudio de la composición del mortero y el porcentaje y naturaleza de cada uno de sus integrantes puede ayudar a establecer cuál fue la proporción de la mezcla inicial así como también la calidad de la misma. En el presente estudio se han tomado muestras únicamente de dos estancias de la villa de El Ruedo, catalogadas como habitaciones 18 y 62 (Canovas, A., 1996; Vaquerizo, D., y Noguera, J.M., 1997).

La habitación 62 fue el principal objeto de estudio de la tesis de licenciatura de D. Álvaro Canovas (Canovas, A. 2001). De esta habitación se han conservado 4 enfoscados distintos (pertenecientes a sendos períodos decorativos), que se han llamado grupo I, II, III y IV, respectivamente desde el más antiguo al más reciente (Fig. 1). Los tres primeros consisten en enfoscados, mientras que el grupo IV es un simple encalado.

Se pretende averiguar si el grupo I pertenece a la primera fase constructiva de la villa (siglo I d.C.). Los grupos II, III y IV son del siglo IV d. C. o posterior. Para dilucidar esto, se va a comparar dicho grupo con muestras que sí pertenecen con certeza al siglo I d.C. y que provienen de la sala 18. En esta última se consideran cuatro grupos A, B, C y D. De ellos el grupo A es del que se tiene certeza que pertenece a la primera fase constructiva de la villa.

En pos de conseguir una mayor representatividad en los resultados, se ha diseñado la toma de muestras de forma que se disponga de varios ejemplares equivalentes, tomados de 3 ó 4 puntos distintos de una misma zona. Se han analizado por separado y, **posteriormente**, se han contrastado en conjunto para establecer los valores promedio de cada uno de los parámetros de interés.

Para establecer la nomenclatura de las muestras se le asigna un código establecido de la siguiente manera:

Un número correspondiente a la habitación. El grupo se indicará con números romanos para la sala 62 (I, II, III y IV) y con letras mayúsculas para la 18 (A, B, C y D). Una o dos letras correspondientes a la zona de la habitación, caso que exista. Sólo se han distinguido zonas en el grupo II de la habitación 62 y son las siguientes: *Zona TP*, techo con reverso de piedra; *Zona TC*, techo con reverso de cerámica; *Zona A*, zona alta de la pared; *Zona M*, zona media de la pared. Otro número para la capa. Se enumeran a partir de la más externa (1), que suele ser la capa pictórica, hacia el interior (2, 3, 4 ó 5, según el número de capas de mortero implicado en cada muestra, de cada grupo). Finalmente, una letra minúscula para cada muestra perteneciente a un conjunto de muestras equivalentes entre sí, tomada de la misma sala, grupo, zona y capa, aunque en localizaciones distintas (a, b, c...). En este sentido la muestra denotada por el código 62IITP4a, corresponde a la habitación "62", al grupo decorativo "II", a la zona "techo de piedra", a la capa "cuarta" y a la muestra equivalente "a".

Las pinturas murales integran la capa más externa y delgada de los estucados, que se aplica sobre la última capa de mortero, el *intonaco*. Están constituidas por el pigmento o mezcla de pigmentos que aportan el color y por un aglutinante en el cual se disuelve dicho pigmento, que puede ser orgánico (clara de huevo, resinas) o inorgánico (agua de cal generalmente) (CNRS, 1990). El pigmento se halla pues en un porcentaje pequeño (siempre en función de su poder pigmentante).

En su mayoría, en el mundo antiguo se empleaban tintes naturales (Guiral, C. y Martín-Bueno, M., 1996; CNRS, 1990; Varone, A. y Béarat, H., 1997; Edreida Sánchez, M.C., Feliú Ortega, M.J. y Martín Calleja, J., 1999; Delamare, F., 1998), ya fuesen de origen mineral, tales como la gohetita, ya animal, como la *diatomita* (pigmento blanco formado por esqueletos de algas diatomeas) o ya vegetal como el negro de carbón (hollín resultante de la calcinación de huesos o madera). Aunque también los había artificiales, siendo el más importante y representativo el célebre azul egipcio (Fernández, J.A., 2001; Guiral, C. y Martín-Bueno, M., 1996; CNRS, 1990; Varone, A. y Béarat, H., 1997; Béarat, H., 1997; Edreida Sánchez, M.C., Feliú Ortega, M.J. y Martín Calleja, J., 1999; Delamare, F., 1998; Gayo, M.D. y Parra, E., 1996).

Las combinaciones de distintos pigmentos de partida daban como resultado una gama amplia de colores, sólo limitada por la imaginación del artista. La  *saturación*  del color venía dada por la cantidad de mezcla colorante disuelta en el aglutinante, mientras que el  *tono*  dependía de la cantidad de blanco o negro que tuviera (más claro o más oscuro) (Delamare, F., 1987).

<b>Pigmento</b>	<b>Decoración</b>	<b>Código</b>	<b>Pigmento</b>	<b>Decoración</b>	<b>Código</b>
Amarillo 10	II	<b>AmIIa</b>	Ocre paisaje	III	<b>OcreIII</b>
Amarillo 9	II	<b>AmIIb</b>	Rojo fase I	I	<b>RojI</b>
Amarillo opio	II	<b>AmIIc</b>	Rojo centro	II	<b>RojIIa</b>
Amarillo limón	III	<b>AmIIIa</b>	Rojo conexión	II	<b>RojIIb</b>
Amarillo listado	III	<b>AmIIIb</b>	Rosa flor	II	<b>RosIIa</b>
Amarillo oro	III	<b>AmIIIc</b>	Rosa moteado	II	<b>RosIIb</b>
Azul oscuro	II	<b>AzII</b>	Rosa marco	II	<b>RosIIc</b>
Azul celeste	III	<b>AzIII</b>	Rosa carne claro	III	<b>RosIIIa</b>
Beige	III	<b>BeIII</b>	Rosa brocatel	III	<b>RosIIIb</b>
Blanco	I	<b>BII</b>	Rosa came oscuro	III	<b>RosIIIc</b>
Burdeos	II	<b>BurII</b>	Verde claro	II	<b>VerIIa</b>
Burdeos	III	<b>BurIIIa</b>	Verde flor	II	<b>VerIIb</b>
Burdeos brocatel	III	<b>BurIIIb</b>	Verde opio tallo claro	II	<b>VerIIc</b>
Malva claro	II	<b>MalIIa</b>	Verde caqui	II	<b>VerII d</b>
Malva oscuro	II	<b>MalIIb</b>	Verde opio tallo oscuro	II	<b>VerIIe</b>
Marrón	II	<b>MarII</b>	Verde opio hoja	II	<b>VerII f</b>
Naranja brocatel claro	II	<b>NarIIa</b>	Verde pared	II	<b>VerII g</b>
Naranja brocatel oscuro	II	<b>NarIIb</b>	Verde hoja techo	II	<b>VerII h</b>
Naranja techo	II	<b>NarIIc</b>	Verde paisaje	III	<b>VerIIIa</b>
Naranja brocatel	III	<b>NarIII</b>	Verde brocatel	III	<b>VerIIIb</b>

**Tabla 1:** Nomenclatura de los pigmentos.

En la tabla 1 se muestra una relación de los pigmentos estudiados. La nomenclatura de la primera columna (Canovas, A., 2001) se sistematiza en un código que nos dice el color de que se trata con una abreviatura, la decoración a la que pertenece con un número y una letra minúscula que va desde el tono más claro al más oscuro (a, b, c, ...). Si sólo hay una muestra de un color determinado en un grupo, dicha letra no aparece.

La toma de muestras para su análisis mediante la espectrofotometría de reflectancia difusa ha consistido en la recolección selectiva de una serie de fragmentos de puzzle pequeños, de un máximo de  $3 \times 9 \times 2$  cm y con el área de trazo de cada pigmento de al menos  $1 \times 0.5$  cm, motivado por el volumen de la cámara donde se introduce la muestra y por las dimensiones del haz de luz incidente sobre la muestra del espectrofotómetro. Asimismo, el hecho de tomar pequeños fragmentos del enfoscado y no únicamente el pigmento es debido a que si éste **fuese** raspado, la tonalidad del color variaría considerablemente, entre otras cosas, porque al arañar es inevitable retirar parte del mortero además del pigmento, el cual se difumina, y porque también es posible modificar el tamaño de partícula, que influye en el color. Es por ello que para evitar tales inconvenientes, la medición se ha realizado directamente sobre el color original del mural.

No obstante, pese a todos estos cuidados, la presencia de pequeñas concreciones debidas al paso de los años, así como del deterioro o desprendimiento de algunas zonas del pigmento, van a afectar a la medición, unido al hecho de que algunas muestras no son lo suficientemente planas en la superficie expuesta al haz de luz incidente, por lo que las medidas del color se desviarán ligeramente de la realidad. El equipo empleado para estas medidas ha sido un espectrofotómetro UV-visible CARY 1E. El software de soporte de dicho aparato y que ha transducido la señal para obtener las curvas de reflectancia ha sido SCAN CARY v1.00. 1997 VARIAN AUSTRALIA Pty. Ltd. Sax Software Corp.

Para la posterior determinación mediante difracción de rayos X de los componentes de cada color sí que fue necesario el raspado de la capa pictórica, ya que no era posible introducir en el portamuestras fragmentos tan grandes sino especímenes en polvo. Para este tipo de análisis ha sido empleado un difractómetro de rayos X Siemens D5000 que utiliza una radiación K- $\alpha$  del cobre. Todos los difractogramas se han llevado a cabo realizando un barrido del goniómetro desde  $5^\circ$  a  $80^\circ 2\theta$  a una velocidad de  $0.05^\circ$  por segundo.

## **ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL MORTERO.**

El estudio granulométrico aporta importantes datos al conocimiento de la estructura interna del mortero empleado en los enfoscados (Frizot, M., 1980). Además, con la ventaja de que podemos orientar los mismos datos hacia distintos puntos de vista, esto es, podemos agrupar los datos granulométricos de muestras equivalentes y así establecer la composición estructural del mortero por habitaciones, por grupos de una misma sala, por zonas de un mismo grupo o por capas.

El análisis más exhaustivo se ha llevado a cabo sobre la habitación 62, en concreto del grupo II. Se ha realizado un **muestreo** del mortero de tres zonas distintas. La **zona media**, localizada en una franja comprendida entre unos 35-40 cm a unos 150 cm desde el suelo; la **zona alta**, desde la zona media hasta el techo; y la **zona del techo**. En ésta, a su vez, se ha

### Curva acumulativa por grupos

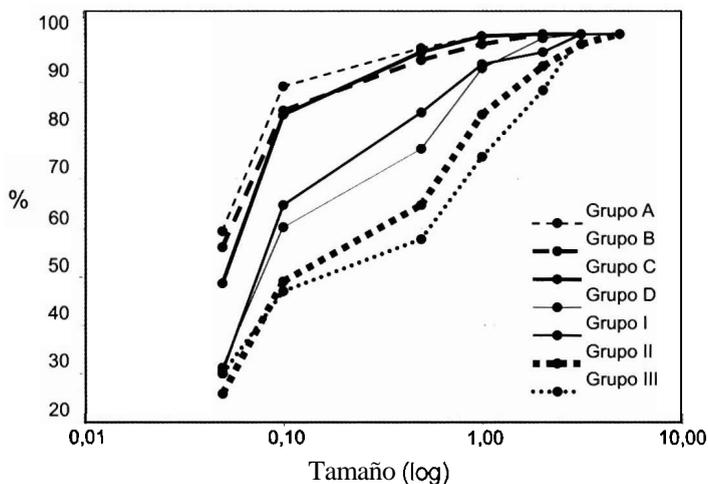


Figura 2: Curvas granulométricas acumuladas de los distintos grupos de las estancias 18 y 62.

diferenciado entre la zona más baja de la bóveda, que parte de la pared, que se ha denominado *techo con reverso de piedra*, y la parte superior, denotada como *techo con reverso de cerámica*, ya que se pueden apreciar estos materiales en su parte posterior.

En relación a la granulometría por grupos (Fig. 2), se representa la curva acumulativa de ambas salas. El grupo A, de la estancia 18, del cual se tiene certeza que pertenece a la fase constructiva I de la villa, por tanto es el mortero más antiguo a analizar, se caracteriza por una curva acumulada según la cual las partículas de menos 0,5 mm constituyen aproximadamente el 95% en peso (es un mortero quebradizo), lo cual se traduce en una menor resistencia mecánica y, por tanto, una pobre adherencia a la pared.

Si observamos las curvas acumuladas de los grupos B, C y D notamos que hay bastante similitud entre los dos primeros y el grupo A, por lo cual podríamos aventurarnos a encuadrar a ambos grupos en la primera fase constructiva. Así mismo, podemos comprobar que en el grupo D se da un reparto más homogéneo del tamaño de partícula, siendo presumiblemente un mortero posterior en el tiempo, dada su mejor calidad. Esto también pudo constatarse a simple vista y en el proceso de molienda.

Por otra parte, en la habitación 62 el abanico de tamaños se ensancha. Así, el mismo intervalo de tamaños comentado (partículas menores de 0,5 mm) no llega al 85% en el grupo I y al 65% los grupos II y III. El 95% en peso lo incorporan partículas de menos de 2 mm.

Si comparamos los tres grupos de la sala 62 descubrimos que, tanto en el II como en el III, la granulometría es algo más uniforme que en el I, por lo que se ven reforzadas las teorías de que el grupo I, o pertenece a otra habitación o es más antiguo, debido a la preponderancia de tamaños de partícula pequeños. Además, el tamaño de grano del grupo II es mayor que en el III debido a que este no posee capa 4, ya que el grupo II le sirve de soporte. Para lo cual le fueron practicadas numerosas perforaciones a golpe de pico asegurando así un mejor agarre del grupo III.

Uno de los objetivos propuestos en la introducción era averiguar si el grupo I de la sala 62 pertenecía o no a la primera fase constructiva de la villa.

En los grupos D y I la distribución de tamaños es más homogénea y las partículas de menos de 1mm son las que rondan ese 95%. Podemos pensar que estos dos grupos se realizaron en una época intermedia entre los otros dos tipos de mortero. También cabría la hipótesis de que la calidad del grupo I en concreto se viera reducida por haberse utilizado un mortero más rudimentario en su elaboración, usado como árido, dando así una composición y calidad intermedias. Por tanto el grupo I no pertenece a la primera etapa constructiva de la villa, que era uno de los puntos a analizar.

Estos datos corroboran la hipótesis de los arqueólogos de que la habitación 18 es más antigua, según lo rudimentario del mortero y a que está dentro de la zona de lo que pudo ser la villa originaria.

## ANÁLISIS CUALITATIVO DEL MORTERO.

La técnica denominada microsonda electrónica nos aporta un listado de elementos presentes en la muestra y el porcentaje aproximado en el que se hallan (Sibilia, J.P., 1998). En la tabla II se muestra el resultado promedio de los análisis mediante SEM de las muestras equivalentes de mortero de las dos estancias estudiadas. Una vez obtenidos estos datos, se procede a aplicar la técnica de difracción de rayos X a las mismas muestras y se comienza la búsqueda de las especies presentes.

En el caso de la muestra 62IITP2a el resultado del análisis se muestra en la figura 3. Una vez asignados los picos principales vemos que se han cubierto la mayoría de los elementos que predecía la tabla 2. Sin embargo, elementos como el azufre, el potasio, el hierro y el aluminio presentes en dicha tabla no aparecen entre los compuestos encontrados en el difractograma. Pero si nos fijamos en su pequeña proporción respecto al resto, podemos considerarlos como trazas, posiblemente formando parte de distintos compuestos silíceos u otras sales como impureza de la cal.

Con respecto al mortero de la estancia 62, pocas muestras se salen de la composición estándar constituida por *calcita* y *dolomita* principalmente, *aragonito* en ocasiones y *cuar-*

Muestra	%C	%O	%Na	%Mg	%Al	%Si	%S	%Cl	%K	%Ca	%Ti	%Fe	%Ba	%Total
18A2	9,19	56,35	-	0,58	0,78	2,87	0,10	-	0,27	29,06	0,01	0,80	-	100,00
18A3	9,61	57,64	-	0,64	0,86	3,63	0,12	-	0,04	25,91	0,04	1,12	0,39	100,00
18A4	10,62	57,64	-	0,83	2,56	6,43	0,01	0,02	0,87	18,82	0,17	2,04	-	100,00
18B2	10,94	57,99	-	0,90	1,24	3,67	0,09	-	0,38	23,75	0,06	0,98	-	100,00
18B3	9,16	57,11	-	1,21	1,09	3,05	0,09	-	0,25	27,19	0,04	0,82	-	100,00
18C2	8,21	54,10	-	1,04	-	1,92	0,33	-	-	34,04	-	0,36	-	100,00
18C3	10,62	59,64	-	0,90	1,25	1,58	0,18	-	0,39	24,43	0,09	0,93	-	100,00
18D2	10,61	58,58	-	1,43	0,46	2,32	0,16	-	-	26,12	-	0,32	-	100,00
18D3	9,36	58,35	-	1,66	0,50	1,85	0,09	-	-	27,79	0,04	0,35	-	100,00
18D4	11,52	57,92	-	1,86	0,47	2,01	0,15	-	-	25,78	-	0,28	-	100,00
62I2	8,65	56,32	-	1,16	1,65	5,17	-	-	0,66	24,40	0,08	1,92	-	99,99
62IIM2	8,89	57,62	-	3,73	0,20	1,15	0,02	0,01	0,04	28,17	-	0,17	-	100,00
62IIM3	9,60	57,93	-	1,99	0,56	2,07	0,04	0,02	0,17	27,16	0,03	0,44	-	100,00
62IIM4	8,87	57,26	-	1,86	1,04	2,82	0,13	-	0,33	26,98	0,01	0,68	-	100,00
62IIA2	9,46	55,80	-	1,96	0,35	1,37	0,03	-	0,02	30,76	-	0,26	-	100,00
62IIA3	8,46	57,34	-	2,15	0,40	1,74	0,04	0,03	0,16	28,80	-	0,31	-	99,44
62IIA4	8,60	57,14	-	2,70	0,29	1,07	0,03	-	-	29,88	-	0,29	-	100,00
62IIIC2	9,59	56,30	-	1,10	0,15	0,93	0,21	-	-	31,69	-	0,04	-	100,00
62IIIC3	9,20	58,17	-	1,85	0,32	1,51	0,12	-	0,08	28,48	-	0,25	0,02	100,00
62IIIC4	10,56	58,57	-	1,13	0,94	3,27	0,08	-	0,21	24,54	0,03	0,66	-	100,00
62IIIP2	10,11	57,73	-	0,93	0,20	1,15	0,21	-	-	29,60	-	0,08	-	100,00
62IIIP3	9,96	57,11	-	1,60	1,04	3,17	0,15	-	0,28	26,02	0,06	0,62	-	100,00
62IIIP4	11,78	59,16	0,06	4,00	0,39	1,52	0,12	0,11	0,14	22,47	-	0,26	-	100,00
62IIH2	10,87	57,15	-	1,68	0,63	1,84	0,07	-	0,18	27,06	0,06	0,47	-	100,00
62IIH3	10,33	57,99	-	1,82	0,24	0,85	0,04	-	-	28,69	-	0,04	-	100,00
62IV	8,88	55,96	-	0,60	0,21	1,88	0,20	-	-	32,05	-	0,21	-	100,00

Tabla 3: Resultados promedio de los porcentajes en peso de grupos de muestras correspondientes al mortero de las salas 18 y 62.

zo. El difractograma de la figura 3 puede considerarse como extensible a la mayoría de las muestras analizadas del mortero de la estancia 62. Aunque en algunas muestras resultaron perceptibles picos correspondientes a especies como *crystalita* o *anortita* (Tabla 3). En ninguna muestra aparece yeso en cantidades apreciables, lo cual podía deducirse de los datos de microscopía, que apenas daban más del 0.2% de azufre en la mayoría de los casos de mortero.

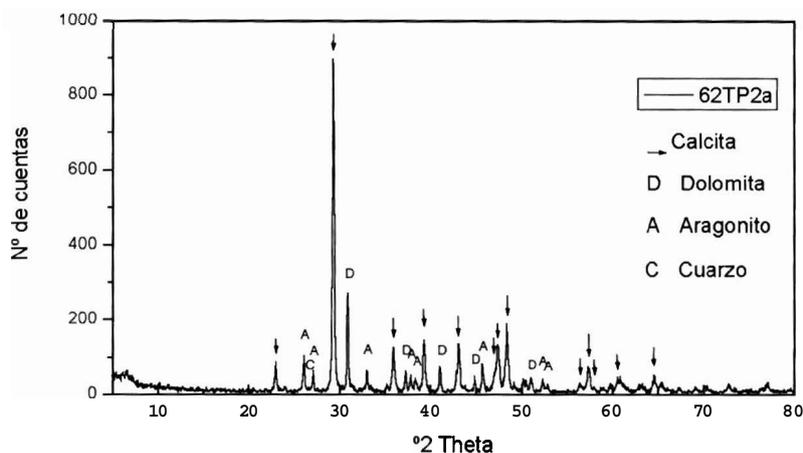


Figura 3: Difractograma resuelto de la muestra 62IIP2a.

MUESTRA	COMPOSICIÓN			
6212	calcita			cuarzo
62IIM2	calcita	dolomita		cuarzo
62IIM3	calcita	dolomita		cuarzo
62IIM4	calcita	dolomita		cuarzo
62IIA2	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo
62IIA3	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo
62IIA4	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo
62IIP2	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo
62IIP3	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo
62IIP4	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo
62IITC2	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo
62IITC3	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo
62IITC4	calcita	dolomita		cuarzo
621112	calcita	dolomita		
621113	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo
621V	calcita	dolomita		cuarzo
18A2	calcita			cuarzo
18A3	calcita			cuarzo
18A4	calcita			cuarzo
18B2	calcita			cuarzo
18B3	calcita			cuarzo
18C3	calcita		aragonito	cuarzo
18D3	calcita	dolomita		cuarzo
18D4	calcita	dolomita		cuarzo

Tabla 3: Composición de todas las muestras de mortero de las salas 62 y 18 analizadas por rayos X.

Respecto a la composición de la estancia 18 hay que decir, por regla general, se aprecia la calcita como fase predominante del mortero (grupos A, B y C), así como la desaparición prácticamente de la dolomita y del aragonito, mayor intensidad del pico del cuarzo en ocasiones y aparecen otros componentes distintos, aunque sólo en algunas muestras. Esto implica pensar en una elaboración del mortero no muy selectiva respecto a la pureza de los materiales usados.

Podemos afirmar que existen semejanzas entre el grupo I de la habitación 62 y los grupos A, B, y C de la 18, así como también podemos ratificar las diferencias entre estos tres últimos y el grupo D de la sala 18 y por tanto, atribuirles distinto origen. Por lo tanto hemos visto que además de los componentes ya comentados (aragonito, calcita, dolomita, cuarzo, etc.) aparecen nuevos componentes, tales como la anortita y la cristobalita, aunque muy esporádicamente.

El resto de los grupos de la estancia 62 es bastante homogéneo en su composición, como ya hemos dicho, sin salirse de un grupo concreto de compuestos [García, G., Justo, A. y Abad, L., 1976; García, G., Linares, M.D. y Abad, L., 1977-78; Frizot, M., 1980; Lafuente, P., 1996; Varone, A. y Béarat, H., (1997); Béarat, H., 1997; Adams, D.M., 1974).

## ANÁLISIS CUANTITATIVO DEL MORTERO.

Una vez identificados los distintos componentes de cada muestra, el objetivo es cuantificar la proporción de cada uno, para ello recurriremos a análisis simultáneos: análisis térmico, análisis complexométrico y análisis ácido.

En el tratamiento térmico se ha utilizado un **horno** de mufla en el que se calentaron las muestras a distintas temperaturas durante intervalos de dos horas. Con este procedimiento se pretendía establecer la cantidad de agua y materia orgánica. Para lograrlo se calentó a 100 y 550 °C. La primera y segunda pérdidas de peso se atribúan a la humedad (de media 0.4 % en peso) y de materia orgánica (alrededor del 3-4%).

El análisis complexométrico permitió determinar la cantidad de calcio y de magnesio. Para ello se determinó la proporción de dichos elementos en el mortero, disgregando este con ácido clorhídrico y haciendo medidas repetitivas de las concentraciones de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en disolución (Tabla 4).

Los parámetros obtenidos pueden aportarnos, a través de sencillos cálculos estequiométricos una estimación aproximada de los porcentajes en peso de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$  de la mezcla de partida. Hemos supuesto que todo el calcio y magnesio encontrados están en forma de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$  y no formando otros compuestos como, por ejemplo, silicatos. Aunque hay que reconocer que implica una buena aproximación, dada la pequeña proporción de sílice o silicatos que se desprende de los resultados de las medidas de difracción de rayos X (Fig. 3).

Muestra	Peso inicial	g Ca	% Ca	g Mg	% Mg	% Calcita	% Dolomita
18A2	0,5777	0,1416	<b>24,51</b>	0,0012	<b>0,21</b>	60,35	
18A3	0,6172	0,1784	<b>28,90</b>	0,0053	<b>0,85</b>	68,65	
18A4	0,1602	0,0434	<b>27,10</b>	0,0016	<b>1,01</b>	63,52	
18C3	0,3076	0,1015	<b>33,01</b>	0,0020	<b>0,66</b>	79,72	
18D3	0,3817	0,0922	<b>24,15</b>	0,0296	<b>7,75</b>	28,40	58,79
18D4	0,2911	0,0975	<b>33,50</b>	0,0134	<b>4,59</b>	64,75	34,85
62IIM2	0,4666	0,1162	<b>24,91</b>	0,0442	<b>9,46</b>	23,23	71,81
62IIM3	0,9274	0,2752	<b>29,68</b>	0,0494	<b>5,33</b>	52,16	40,44
62IIM4	1,0556	0,2478	<b>23,48</b>	0,0774	<b>7,33</b>	28,44	55,62
62IIA2	0,6056	0,1723	<b>28,46</b>	0,0405	<b>6,69</b>	43,52	50,76
62IIA3	0,7190	0,2104	<b>29,27</b>	0,0616	<b>8,57</b>	37,81	64,98
62IIA4	0,7085	0,1837	<b>25,93</b>	0,0494	<b>6,98</b>	36,02	52,93
62IITC2	0,1395	0,0448	<b>32,08</b>	0,0158	<b>5,05</b>	56,20	38,35
62IITC3	0,9275	0,2278	<b>24,56</b>	0,0717	<b>7,73</b>	21,94	58,66
62IITC4	0,4314	0,0802	<b>18,58</b>	0,0024	<b>3,68</b>	33,64	27,90
62IITP2	0,5543	0,1810	<b>32,66</b>	0,0081	<b>5,81</b>	62,90	44,07
62IITP3	0,5687	0,1697	<b>29,84</b>	0,0276	<b>4,84</b>	54,56	36,76
62IITP4	0,6230	0,1416	<b>22,73</b>	0,0502	<b>8,06</b>	23,56	61,18
62III3	0,4095	0,1069	<b>26,10</b>	0,0393	<b>9,60</b>	25,66	72,81

Tabla 4: Resultados de las valoraciones complexométricas de calcio y magnesio

Las cantidades de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$  se pueden transformar mediante sencillos cálculos estequiométricos en cantidades de calcita y dolomita, que son las especies que realmente se hallan en las muestras. Estos datos se complementan con un tercer componente, que estaría constituido por los diversos tipos de silicatos que aparecen como áridos o formando parte del aglomerante del mortero, tanto en forma de aglomerante como de árido. Son fundamentalmente cuarzo, cristobalita, silicatos de hierro, aluminio, calcio o magnesio, con pequeñas trazas de potasio, azufre, titanio, etc.

La composición de este tercer componente se obtiene tratando las muestras con ácido clorhídrico. Todo vestigio de compuestos calcáreos (calcita, dolomita y otros carbonatos) va a desaparecer, así como también la materia orgánica y el agua presentes. Como residuo insoluble queda fundamentalmente sílice y otros silicatos insolubles, cuyo porcentaje en peso denominaremos porcentaje de sílice.

En la tabla 4 se recoge el contenido de calcita y dolomita. Hay que matizar que esta aproximación se ha realizado sobre el mortero de la sala 62 y el grupo D de la 18 (en los cuales se han detectado calcita y dolomita como componentes mayoritarios). Para el caso del grupo A y C de la sala 18 sólo se ha tenido en cuenta la cantidad de calcio por ser la

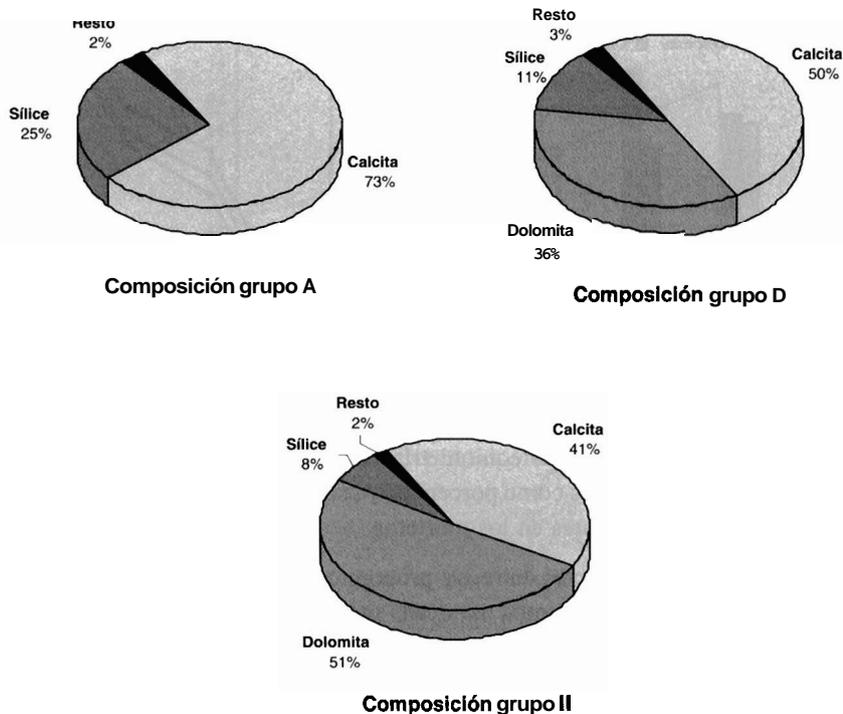


Figura 4: Contenido en calcita, dolomita y sílice de los grupos A y D de la habitación 18 y II de la estancia 62.

calcita su componente primordial y se supone al magnesio formando parte de silicatos (ya que no aparece dolomita en sus difractogramas).

Se procedió, a continuación, a analizar la composición por grupos decorativos. De este modo, se llega a una descripción simplificada pero significativa que nos permite comparar las dos estancias. El estudio se ha realizado únicamente sobre el **grupo II** de la estancia 62 y sobre los grupos **A** y **D** de la estancia 18, ya que sus composiciones y granulometrías eran distintas (*Fig. 2*).

Se puede apreciar (*Fig. 4*) que existe una significativamente mayor cantidad de sílice en el mortero utilizado en la habitación 18, tanto en el grupo A como en el D. Para los grupos II y D se ha supuesto todo el magnesio en forma de dolomita y en el grupo A todo el calcio como calcita (la presencia de anortita y ankerita se ha despreciado frente a la calcita, como componente mayoritario), se ha determinado la cantidad de sílice mediante tratamiento con ácido clorhídrico y se ha llamado **resto** al porcentaje que engloba la cantidad de agua y

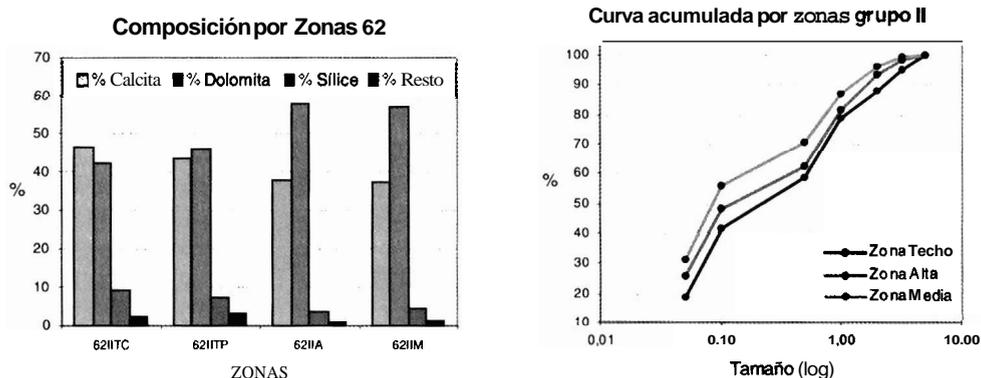


Figura 5: Composición del grupo II, de la estancia 62. así como curva granulométrica acumulada.

materia orgánica. Si suponemos la estequiometría de la dolomita como  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , podemos expresar los datos anteriores como porcentajes de calcita, dolomita y sílice, que son en realidad los compuestos presentes en los morteros.

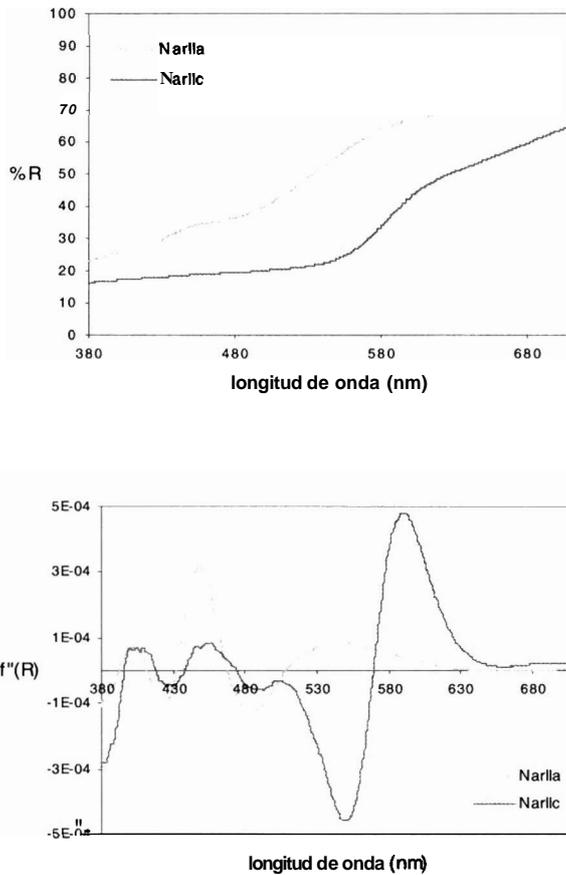
Atendiendo a tales diferencias entre las proporciones entre calcita y dolomita, estas hacen pensar en tres orígenes distintos para cada mortero de estos grupos, separados por el tiempo, como se comentaba en la figura 2. Probablemente, en la época en que se construyó la habitación 18, el aglomerante empleado para el grupo A procedía obviamente de una cantera más rica en calcita y silicatos. Para el grupo D, posterior en el tiempo, la procedencia de aglomerante y áridos es claramente distinta, e igual ocurre con el mortero del grupo II.

El aglomerante del mortero del grupo A es básicamente un mortero de baja granulometría constituido fundamentalmente por calcita y sílice. Se observa una correspondencia entre el aumento del tamaño de grano y el del contenido de dolomita (*ver Figs. 2 y 4*).

Si nos centramos en el grupo II y hacemos un estudio de la composición por zonas (*Fig. 5*). Claramente se puede comprobar un aumento de dolomita desde la parte superior (el techo) hacia abajo (por las paredes, zona alta y media) y un aumento de sílice hacia arriba. Contrastando estos datos con los de las curvas granulométricas acumuladas (*Fig. 5, derecha*) podemos concluir que los áridos de mayor tamaño son calizas y/o dolomías y no sílice o silicatos.

## ANÁLISIS DEL COLOR.

La rica variedad de colores y tonos obliga a establecer una distinción objetiva de cada uno de ellos, lo cual se logra mediante una técnica que pueda detectar las longitudes de onda que reflejan o transmiten al ser iluminados. En este caso se ha recurrido a la *espectrofotometría*



**Figura 6: (Superior) Curva de reflectancia difusa de dos pigmentos anaranjados. ( Inferior) Derivada de segundo orden de la función Kubelka-Munk de los pigmentos anteriores.**

*de reflectancia difusa*, que clasifica los colores basándose en varios parámetros de su curva de reflectancia, obtenida al hacer incidir sobre la muestra un haz de luz de longitud de onda variable dentro del espectro visible (desde 380 a 710 nm). Cada curva de reflectancia es característica de los componentes de cada muestra; en sí misma no aporta datos concluyentes ya que únicamente presenta bandas difusas en lugar de picos definidos (**Fig. 6, superior**).

Por lo tanto, con ánimo de obtener una información concreta y objetiva de cada medida, se ha recurrido a tres metodologías con el objeto de parametrizar la curva de reflectancia difusamediante determinadas operaciones matemáticas: descripción del color en función de los sistemas *CIE* (CIE., 1978; Edreida Sánchez, M.C., Feliú Ortega, M.J. y Martín Calleja, J., 1999; Hunter, R.S., 1975; Wyszecki, G. and Stiles, W.S., 1982; Grassman, H., 1853), *Lab*

(Grassman, H., 1853) y *Munsell* (Wyszecki, G. and Stiles, W.S., 1982); *análisis de Kubelka-Munk* (Kubelka, P. and Munk, F., 1931), y *técnicas derivativas* (Torrent, J. and Barrón, V., 1993). De este modo se consigue identificar con seguridad cada tipo de color. Esta última metodología va a ser la que nos sirva como apoyo a la difracción de rayos X a fin de lograr un análisis semicuantitativo de los pigmentos..

La teoría de Kubelka-Munk referida a un medio turbio opaco, como puede ser cualquier sólido molido y compactado (en nuestro caso los pigmentos), establece una relación matemática entre la reflectancia difusa que produce el mismo y sus llamados *coeficientes de absorción y dispersión*,  $K$  y  $S$  respectivamente. Este tipo de materiales interacciona con la luz incidente absorbiendo y dispersando parte de ella además de la que reflejan especularmente, ya que no son ni totalmente transparentes ni totalmente opacos. Este conjunto de procesos constituyen el origen de la reflexión difusa y vienen cuantificados por dichos coeficientes para una sustancia dada y a una longitud de onda determinada.

Esta teoría se ha aplicado con éxito en el último cuarto del siglo XX a materiales cerámicos, caolines y otras mezclas de minerales comunes. Además también ha sido aplicada a suelos, concretamente en el Departamento de Edafología de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y Montes de Córdoba (Torrent, J. and Barrón, V., 1993; Barrón, V. and Torrent, J., 1986).

La expresión matemática de la función de Kubelka-Munk puede simplificarse como:

$$f(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (1)$$

A su vez, los coeficientes de absorción y dispersión de una mezcla de pigmentos pueden considerarse como combinación lineal de los coeficientes de cada uno de sus constituyentes (Torrent, J. and Barrón, V., 1993, Barrón, V. and Torrent, J., 1986; Duncan, D.R., 1940; Duncan, D.R., 1949):

$$\begin{aligned} K_m &= C_1 K_1 + C_2 K_2 + \dots + C_n K_n \\ S_m &= C_1 S_1 + C_2 S_2 + \dots + C_n S_n \end{aligned} \quad (2)$$

Donde  $C_1, C_2, \dots, C_n$  son las concentraciones de los componentes 1, 2, ..., n respectivamente.

Según este planteamiento, con sólo realizar varias mezclas de los pigmentos a estudiar con blanco estándar y determinar sus respectivas curvas de reflectancia se podrían calcular sus coeficientes. De igual modo se debería proceder con los pigmentos constituyentes de la mezcla y así podríamos calcular sus concentraciones en la muestra.

COLOR	MUNSELL			CIE			Lab		
	H	V	C	x	y	Y	L*	a*	b*
<b>AmIIa</b>	0,84Y	7,52	3,61	0,3669	0,3669	51,53	77,30	2,03	24,11
<b>AmIIb</b>	8,30YR	7,39	4,76	0,3864	0,3712	49,89	76,93	6,62	28,39
<b>AmIIc</b>	7,80YR	7,13	4,36	0,3821	0,3659	45,16	73,11	8,67	25,83
<b>AmIIIa</b>	1,53Y	8,27	2,42	0,3462	0,3516	64,07	84,76	1,36	17,90
<b>AmIIIb</b>	0,47Y	6,71	2,53	0,3545	0,3545	39,34	69,55	3,08	17,72
<b>AmIIIc</b>	6,41YR	6,56	2,39	0,3519	0,3426	37,97	68,07	4,15	14,73
<b>AzII</b>	2,61PB	6,56	1,38	0,2975	0,3058	37,97	68,82	-2,70	-4,79
<b>AzIII</b>	6,63R	7,70	2,35	0,3333	0,3214	54,93	79,21	6,44	6,92
<b>BeIII</b>	7,92YR	7,70	3,05	0,3571	0,3506	54,75	79,86	3,65	18,52
<b>BII</b>	6,24YR	8,43	1,45	0,3300	0,3300	67,99	86,44	1,56	8,67
<b>BurII</b>	2,73R	5,54	2,59	0,3418	0,3165	25,96	58,60	7,94	4,72
<b>BurIIIa</b>	4,61R	5,34	2,66	0,3472	0,3194	23,91	56,15	8,84	5,61
<b>BurIIIb</b>	2,30R	6,08	2,45	0,3367	0,3163	31,59	63,43	8,75	4,99
<b>MallIIa</b>	0,78YR	6,78	1,66	0,3333	0,3252	40,75	70,17	5,25	6,46
<b>MallIIb</b>	1,95YR	5,82	1,76	0,3412	0,3294	28,12	60,66	6,17	7,80
<b>MarII</b>	0,31Y	6,33	2,18	0,3505	0,3505	34,05	65,45	5,92	14,73
<b>NarIIa</b>	9,10YR	7,70	3,97	0,3716	0,3649	54,93	79,62	4,84	25,78
<b>NarIIb</b>	6,79YR	6,33	4,04	0,3830	0,3617	34,05	65,20	11,79	22,99
<b>NarIIc</b>	0,81YR	5,91	4,79	0,3929	0,3452	29,25	61,15	19,57	18,62
<b>NarIII</b>	9,91YR	7,33	4,69	0,3858	0,3780	48,28	75,83	6,10	29,00
<b>OcreIII</b>	5,01Y	5,82	2,51	0,3553	0,3684	28,12	60,90	1,83	18,13
<b>RojI</b>	1,11YR	5,82	3,88	0,3780	0,3415	28,12	60,06	16,71	14,80
<b>RojIIa</b>	7,74R	4,68	2,96	0,3654	0,3269	17,59	49,56	13,52	9,96
<b>RojIIb</b>	7,88R	5,24	4,86	0,3939	0,3333	22,93	55,54	18,73	14,45
<b>RosIIa</b>	8,23YR	7,39	1,59	0,3356	0,3356	49,89	76,41	2,46	10,00
<b>RosIIb</b>	3,59YR	7,20	1,92	0,3381	0,3309	46,70	74,79	5,67	9,60
<b>RosIIc</b>	4,28YR	7,00	1,99	0,3411	0,3333	43,66	72,18	6,61	10,39
<b>RosIIIa</b>	2,72YR	7,82	2,63	0,3452	0,3333	56,68	80,04	7,66	11,94
<b>RosIIIb</b>	4,35YR	7,13	2,00	0,3407	0,3333	45,16	73,28	6,53	9,28
<b>RosIIIc</b>	2,95YR	6,56	3,87	0,3738	0,3458	37,97	68,27	10,32	17,72
<b>VerIIa</b>	5,98Y	7,94	1,47	0,3314	0,3432	58,47	81,55	-1,53	12,09
<b>VerIIb</b>	2,45Y	7,39	1,30	0,3310	0,3379	49,89	76,19	-0,31	10,59
<b>VerIIc</b>	1,47GY	6,93	1,23	0,3252	0,3415	42,19	71,80	-4,34	9,18
<b>VerIId</b>	3,58Y	6,71	2,09	0,3455	0,3545	39,34	69,09	-1,94	15,56
<b>VerIIf</b>	4,78GY	6,16	1,31	0,3226	0,3441	32,80	64,18	-7,16	9,18
<b>VerIIg</b>	2,12G	6,00	0,94	0,3077	0,3297	30,40	62,57	-4,99	3,68
<b>VerIIh</b>	5,91GY	5,82	2,51	0,3289	0,3684	28,12	60,96	-8,46	15,98
<b>VerIIIa</b>	6,76GY	5,73	2,41	0,3243	0,3649	27,03	59,87	-7,65	12,17
<b>VerIIIb</b>	8,54Y	6,93	1,82	0,3361	0,3529	42,19	71,98	-4,44	13,18
<b>VerIIIc</b>	8,56Y	6,41	2,49	0,3474	0,3684	35,32	66,27	-4,27	18,33

Tabla 5: Coordenadas cromáticas y color aproximado de los pigmentos estudiados.

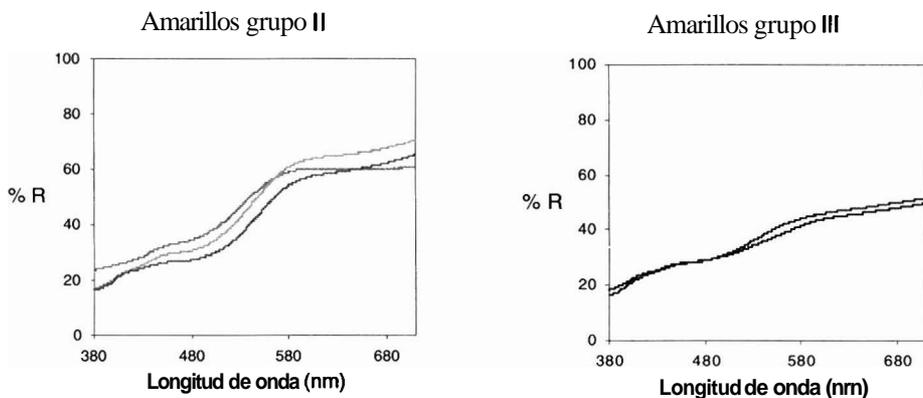


Figura 7: Diferencias entre las curvas de reflectancia de algunos amarillos de los grupos II y III

Para resaltar la poca definición aportada por las curvas de reflectancia difusa y lo complicado que resultaría discernir las bandas características de cada pigmento y aumentar la sensibilidad se recurre a un procedimiento matemático consistente en realizar la derivada de segundo orden respecto a la longitud de onda de la función de Kubelka-Munk (Ec.1) (Kosmas, C.S., Curi, N., Bryant, R.B. and Franzmeier, D.P., 1984; Kosmas, C.S., Franzmeier, D.P. and Schulze, D.G., 1986; Malengreau, N., Muller, J.P. and Calas, G., 1994; Malengreau, N., Bedidi, A., Muller, J.P. and Herbillon, A.J., 1996; Scheinost, A.C., Chavemas, A., Barrón, V. and Torrent, J., 1998). Como resultado obtenemos una serie de máximos y mínimos que se corresponden con procesos de absorción de la luz debido a fenómenos de transiciones electrónicas (Fig. 6, inferior) y que presentan mayor intensidad de pico cuanto mayor sea la concentración del pigmento que las causa. Una vez llevada a cabo la segunda derivada se ha utilizado para alisar y suavizar el perfil de la curva resultante el método matemático de la media aritmética de puntos adyacentes.

Se han analizado hasta un total de 40 pigmentos diferentes, procedentes en su totalidad de la habitación 62, mediante *espectrofotometría de reflectancia difusa y difracción de rayos X* con el objetivo de establecer una descripción objetiva del tono del color y su composición cualitativa respectivamente. Los pigmentos analizados son muy variados respecto a su coloración: Amarillos, azules, blanco, burdeos, negro, malvas, rojos, rosas, ocre, verdes y naranjas.

Como resultado de la medición en reflectancia difusa, se obtiene la ya mencionada *curva de reflectancia*, que consiste en una representación de la reflectancia de la muestra frente a un espectro de longitudes de onda. Una vez ha sido obtenida, la aplicación de un sencillo programa **informático** sobre los datos numéricos nos proporciona las coordenadas cromáticas correspondientes a la muestra expresadas en el sistema Lab (De Mello, J., Ba-

Muestra	%C	%O	%Na	%Mg	%Al	%Si	%P	%S	%K	%Ca	%Ti	%Mn	%Fe	%Cu	%Zn	%Pb	Total
<b>AmIIa</b>	10,94	60,15	-	0,89	1,46	4,29	-	0,75	0,47	19,82	0,01	-	1,20	-	-	-	100,00
<b>AmIIb</b>	12,62	60,79	-	0,83	0,95	2,40	-	0,49	0,26	20,80	0,07	-	0,81	-	-	-	100,00
<b>AmIIc</b>	13,60	59,60	-	0,56	1,19	3,17	-	0,18	0,29	19,89	0,09	-	1,44	-	-	-	100,00
<b>AmIIIa</b>	9,32	56,92	-	0,33	0,81	2,01	-	0,15	0,30	29,30	-	-	0,85	-	-	-	100,00
<b>AmIIIb</b>	12,83	60,83	-	0,62	2,22	5,20	-	0,39	0,57	16,25	0,12	-	0,97	-	-	-	100,00
<b>AmIIIc</b>	11,88	58,63	-	0,93	2,52	6,57	-	0,14	0,78	16,70	0,08	-	1,77	-	-	-	100,00
<b>AzII</b>	8,92	56,80	-	0,74	1,28	7,98	-	0,16	0,42	21,29	-	-	0,90	1,52	-	-	99,99
<b>AzIII</b>	9,72	56,08	-	0,50	0,51	3,69	-	0,21	0,24	27,57	0,04	-	0,51	0,92	-	-	100,00
<b>BeIII</b>	9,43	61,27	-	-	1,05	2,49	-	2,15	0,34	22,57	-	-	0,70	-	-	-	100,00
<b>BII</b>	7,94	57,91	-	1,87	1,52	4,57	-	-	0,32	23,54	-	-	1,16	-	-	1,16	100,00
<b>BurII</b>	12,26	57,02	-	-	0,67	2,66	0,06	0,09	0,29	19,90	0,05	0,06	6,93	-	-	-	100,00
<b>BurIIIa</b>	12,38	57,42	-	0,91	1,17	3,05	-	0,58	0,27	17,95	0,17	-	6,11	-	-	-	100,00
<b>BurIIIb</b>	7,77	51,55	-	0,45	1,09	3,06	-	0,12	0,32	27,60	-	-	8,03	-	-	-	100,00
<b>MallIa</b>	11,23	60,67	-	0,81	0,81	2,62	-	0,21	0,11	22,66	0,03	-	0,84	-	-	-	100,00
<b>MallIb</b>	21,48	46,85	-	-	-	1,27	-	1,15	-	25,89	-	-	0,86	1,44	1,07	-	100,00
<b>MarII</b>	12,15	61,48	-	0,63	1,08	3,05	-	0,17	0,26	20,01	-	-	1,17	-	-	-	100,00
<b>NarIIa</b>	13,25	62,60	-	0,79	1,65	3,86	-	0,74	0,41	15,75	0,08	-	0,86	0,05	-	-	100,00
<b>NarIIb</b>	20,53	53,81	-	0,60	0,57	1,37	-	0,54	0,16	21,33	-	-	1,09	-	-	-	100,00
<b>NarIIc</b>	9,80	56,73	-	0,49	0,72	2,32	-	0,13	0,51	25,60	0,02	-	1,32	-	0,17	-	100,00
<b>NarIII</b>	9,13	59,55	-	-	1,34	3,10	-	1,64	0,44	23,65	-	-	1,16	-	-	-	100,00
<b>OcreIII</b>	9,17	75,52	-	0,34	0,75	1,63	-	4,16	0,14	8,28	0,02	-	-	-	-	-	100,00
<b>RojI</b>	10,92	52,21	-	0,93	1,03	2,92	-	0,38	0,19	20,34	0,24	-	10,84	-	-	-	100,00
<b>RojIIa</b>	11,47	56,80	-	0,80	1,49	3,68	-	0,51	0,41	18,73	0,09	-	6,02	-	-	-	100,00
<b>RojIIb</b>	13,97	60,02	-	0,77	1,30	3,18	-	0,15	0,32	17,30	0,09	-	2,83	-	-	-	100,00
<b>RosIIb</b>	12,78	65,04	0,10	0,68	0,86	2,00	-	2,94	0,21	14,88	0,01	-	0,50	-	-	-	100,00
<b>RosIIc</b>	9,35	57,24	-	0,55	0,75	1,99	-	0,26	28,59	0,70	0,58	-	-	-	-	-	100,00
<b>RosIIIa</b>	9,73	58,67	-	0,49	0,50	1,40	-	0,19	28,51	0,51	-	-	-	-	-	-	100,00
<b>RosIIIb</b>	12,24	60,67	-	0,62	1,81	4,17	-	0,16	0,51	18,91	0,04	-	0,87	-	-	-	100,00
<b>RosIIIc</b>	9,10	52,39	-	0,44	2,02	4,67	-	0,34	0,74	27,37	0,13	-	2,81	-	-	-	100,00
<b>VerIIc</b>	7,77	54,17	-	0,69	1,15	4,75	-	0,21	0,75	28,50	-	-	1,63	0,38	-	-	100,00
<b>VerIIId</b>	11,33	63,42	-	0,77	0,60	2,61	-	1,81	0,35	18,45	-	-	0,66	-	-	-	100,00
<b>VerIIe</b>	12,52	61,63	-	-	1,11	6,50	0,25	0,13	1,11	14,54	0,04	-	2,17	-	-	-	100,00
<b>VerIIf</b>	14,97	60,54	-	0,80	1,08	5,00	-	0,13	0,95	14,68	0,06	-	1,79	-	-	-	100,00
<b>VerIIg</b>	15,48	66,88	-	0,79	0,81	4,07	-	0,46	0,59	10,28	-	-	0,64	-	-	-	100,00
<b>VerIIh</b>	10,87	61,02	-	-	1,36	3,15	-	1,11	0,39	21,35	-	-	0,76	-	-	-	100,00
<b>VerIIIa</b>	14,12	62,60	-	1,15	2,82	7,21	0,12	0,28	0,79	9,72	0,09	-	1,10	-	-	-	100,00
<b>VerIIIb</b>	11,51	57,52	-	0,60	1,64	5,11	-	0,30	0,87	20,65	0,10	-	1,70	-	-	-	100,00

Tabla 6: Resultados de porcentaje en peso elemental de medidas de SEM para los pigmentos de la sala 62.

rrón, V. y Torrent, J., 2000; Adams, D.M., 1974). A su vez, dichas coordenadas pueden ser transformadas en coordenadas de los sistemas Munsell y CIE, que nos llevan a una definición objetiva del pigmento en cuestión. En la tabla V se muestran las coordenadas obtenidas en los tres sistemas para cada color. Todos estos datos numéricos pueden representarse gráficamente para una mejor concepción y entendimiento de la tonalidad y brillo de los colores (Fernández Fernández, J.A., 2001).

Además de para la obtención de las coordenadas cromáticas se pueden usar las curvas de reflectancia para comparar los pigmentos pertenecientes a distintas decoraciones. Pue-

de comprobarse cuán distintas son entre sí las curvas pertenecientes a distintos colores, siendo su perfil característico para cada uno, además de que a mayor reflectancia, más claro es el color.

Se han encontrado ligeras diferencias entre los perfiles de las curvas de los amarillos de los grupos II y III (Fig. 7). Esto puede inducir a pensar que del grupo II al III ha cambiado la forma de obtener los amarillos y por tanto su composición, o los talleres de ambos grupos utilizan distintos amarillos, aunque obtuvieran igual los demás. No se han encontrado, sin embargo, diferencias significativas entre los rojos, burdeos, verdes, rosas o naranjas. En rojos y burdeos los pigmentos son muy parecidos. En los naranjas sólo varía uno del grupo II (NarIIc) porque está basado en hematita en lugar de goetita. Los verdes son muy irregulares dada la complejidad de su composición, con multitud de componentes que los integran.

Al igual que para el mortero, el primer paso para el análisis cualitativo de las pinturas murales consiste en el análisis mediante SEM. En la tabla 6 se encuentran los resultados de dichos análisis para los pigmentos de El Ruedo.

En el proceso de raspado de la capa pictórica para la posterior determinación de los componentes por difracción de rayos X es inevitable recoger algo de la capa soporte y dado que se trata de pintura al fresco, se advierte como constituyente mayoritario la calcita. También aparecen en bastantes ocasiones dolomita y aragonito, aunque en menor cuantía que en los morteros, y cuarzo.

La espectrofotometría de reflectancia difusa se ha empleado junto a la difracción para detectar algunos pigmentos, ya que aportaban una débil señal en los difractogramas a causa de su baja cristalinidad o a su escasa concentración, caso de la goetita en los amarillos. Los demás pigmentos pueden discernirse en el difractograma con más o menos facilidad, aunque su presencia se corrobora con esta técnica.

En la figura 8 se representan las segundas derivadas de las funciones Kubelka-Munk para el color amarillo denotado AmIIa y para la goetita pura. Cuanto más concentrado se halla un pigmento en una muestra, los picos son más intensos, mientras que a menor proporción, estos se atenúan. De hecho esto es lo que les ocurre a los picos significativos de AmIIa, cuya concentración es menor que la goetita pura.

A pesar de la amplia gama de pigmentos usados en la antigüedad en los análisis de la habitación 62 sólo aparece un reducido grupo de aquellos, grosso modo: *hematites* para rojos, rosas, burdeos y malvas; *goetita* y cuarzo para amarillos; *celadonita*, *glauconita* y *clorita* para los verdes y *azul egipcio* para los azules, entre otros.

La hematites, óxido férrico ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con una coloración muy variada en función del tamaño de grano y de su grado de cristalinidad puede tomar coloración roja, anaranjada, marrón e incluso violeta. Puede utilizarse como pigmento puro, aunque lo más normal es

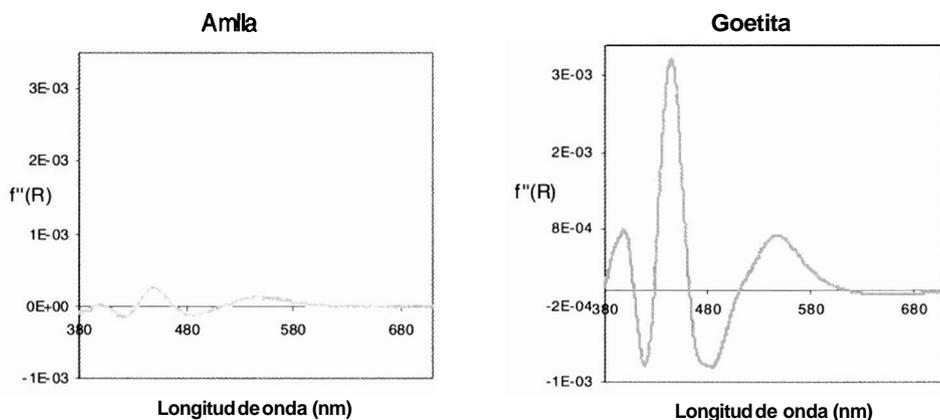


Figura 8: Derivadas de segundo orden de la función de Kubelka-Munk del pigmento Amlla y del patrón goetita.

que se halle formando parte de tierras ocreas rojas o pardas. Se ha encontrado en la sala 62 formando parte de rojos, rosas, burdeos y naranjas principalmente (*Fig. 9 y 10 superior*).

La Goetita, oxihidróxido de hierro ( $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ ) es empleada como pigmento de color amarillo, puro o como constituyente del ocre amarillo (goetita + arcillas). La detección de la goetita mediante difracción resultó infructuosa pero, gracias a la aplicación de las técnicas derivativas sobre la función de Kubelka-Munk se pudo demostrar su existencia (*Fig. 10, inferior*). El hecho de que apenas se aprecie mediante rayos X puede achacarse a su baja concentración o a que no se trata de goetita pura sino de ocre amarillo, es decir una mezcla donde se halla diluida. Pero debido a su elevado poder pigmentante es sencillo encontrarla mediante reflectancia. En la sala 62 aparece como exclusivo constituyente de los amarillos, marrón, ocre, beige e incluso naranjas.

La Celadonita y glauconita son silicatos de composición compleja. La celadonita contiene aluminio, hierro, potasio y magnesio ( $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), mientras que la glauconita carece de magnesio en su composición ( $\text{K}(\text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). Ambas suelen aparecer junto al *glaucófano* ( $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ) y la *clorita* ( $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{O})_8$ ) integrando las llamadas tierras verdes. Ambos compuestos han sido detectados en todos los pigmentos verdes estudiados mediante rayos X. La detección de la celadonita ha sido posible también mediante técnicas derivativas (*Fig. 11, superior*). En ella se comparan distintos pigmentos verdes con celadonita pura, con intensidades similares.

Por otra parte la detección de azul egipcio es más fácil mediante las técnicas derivativas (*Fig. 11, inferior*) en los dos únicos colores azules existentes en la habitación 62 (*AzII y AzIII*) que mediante difracción de rayos X. Como en el caso anterior se necesitan grandes cantidades para que se aprecie su tonalidad.

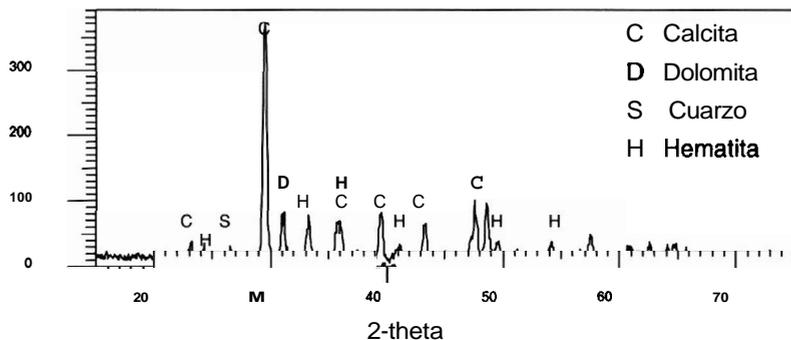


Figura 9: Difractograma correspondiente al color Burllla. que contiene hematite violbcea.

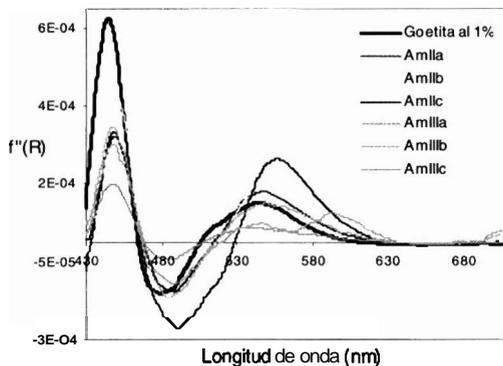
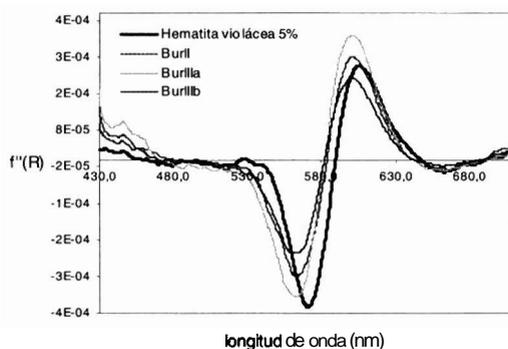


Figura 10: (Superior) Derivada de segundo orden de la función Kubelka-Munk del patrón de hematite violbcea (diluida con calcita al 5%) y de los tres colores burdeos. (Inferior) Derivada de segundo orden de la función Kubelka-Munk del patrón goetita (diluido al 1%) y de diferentes amarillos.

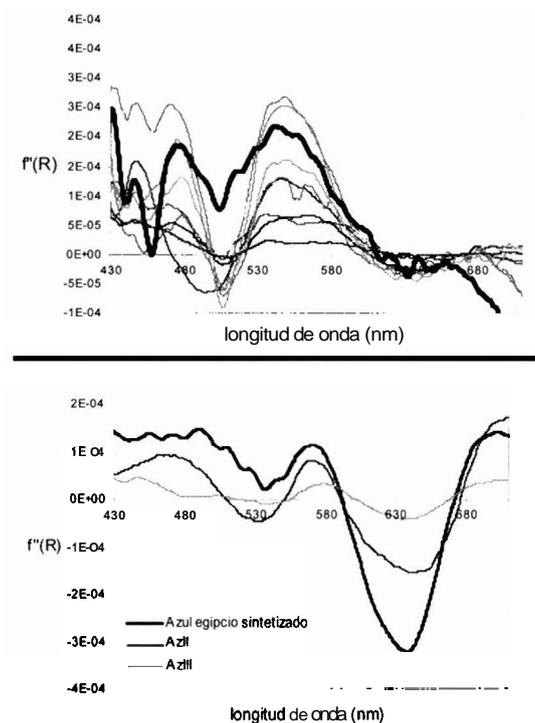


Figura 11: (Superior) Segunda derivada de la función de Kubelka-Munk de la celadonita pura (en negro) y el resto de los pigmentos verdes estudiados. (Inferior) Segunda derivada de la función de Kubelka-Munk de las muestras AzII y AzIII y del azul egipcio sintetizado en el laboratorio.

Estos hechos justifican que fuese uno de los pigmentos más caros de la antigüedad, y no sólo porque fuese manufacturado, sino porque había que emplearlo en grandes cantidades.

La relación completa de los componentes (colorantes o no) que se han encontrado en los pigmentos de la estancia 62 se recogen en la tabla 7.

### ANÁLISIS SEMICUANTITATIVO DE PIGMENTOS

La curva de reflectancia nos permite establecer un análisis semicuantitativo de los pigmentos que estamos estudiando. Esto es debido a que el registro obtenido en el espectrofotómetro se debe siempre a la suma de todas las tonalidades presentes y que cada color presenta una curva característica. De este modo, observando simplemente la forma de la curva de la muestra, se puede tener una idea de los pigmentos de que consta cada color.

Pigmento	Composición							
<b>AmIIa</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo		goetita	lepidocrocita	
<b>AmIIb</b>	calcita	dolomita		cuarzo		goetita	lepidocrocita	
<b>AmIIc</b>	calcita	dolomita		<b>cuarzo</b>		<b>goetita</b>		
<b>AmIIIa</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo		<b>goetita</b>		
<b>AmIIIb</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo		<b>goetita</b>	<b>lepidocrocita</b>	
<b>AmIIIc</b>	calcita	dolomita		<b>cuarzo</b>		goeita		
<b>AzII</b>	calcita	dolomita		cuarzo	crystalobalita	azul egipcio		
<b>AzIII</b>	calcita	dolomita		cuarzo		azul egipcio		
<b>BeII</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo		<b>goetita</b>		hematite
<b>BII</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo		<b>cerusita</b>		
<b>BurII</b>	calcita	dolomita		cuarzo				hematite
<b>BurIIIa</b>	calcita	dolomita		cuarzo				<b>hematite</b>
<b>BurIIIb</b>	calcita			cuarzo			maghemita	hematite
<b>MalIIa</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo				hematite
<b>MalIIb</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo				hematite
<b>RojI</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo	<b>huntita</b>			hematite
<b>RojIIa</b>	calcita	<b>dolomita</b>	<b>aragonito</b>	cuarzo				hematite
<b>RojIIb</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo				hematite
<b>MarII</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo		goetita	lepidocrocita	hematite
<b>NarIIa</b>	calcita	dolomita		cuarzo		goetita	<b>lepidocrocita</b>	
<b>NarIIb</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo		goetita	<b>lepidocrocita</b>	hematite
<b>NarIIc</b>	calcita	dolomita						hematite
<b>NarIII</b>	calcita	dolomita		cuarzo	yeso	<b>goetita</b>	<b>lepidocrocita</b>	
<b>OcreIII</b>	calcita	dolomita		cuarzo		<b>goetita</b>		
<b>RosIIb</b>	calcita	dolomita		cuarzo				hematite
<b>RosIIc</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo	<b>crystalobalita</b>			hematite
<b>RosIIIa</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo				hematite
<b>RosIIIb</b>	calcita	dolomita						hematite
<b>RosIIIc</b>	calcita	dolomita		<b>cuarzo</b>		<b>goetita</b>		hematite
<b>VerIIb</b>	calcita	dolomita	aragonito		clorita		celadonita	glauconita
<b>VerIIc</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo	clorita	azul egipcio	celadonita	<b>glauconita</b>
<b>VerII d</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo	clorita	<b>goetita</b>	celadonita	glauconita
<b>VerIIe</b>	calcita	dolomita	aragonito	<b>cuarzo</b>	clorita	azul egipcio	celadonita	glauconita
<b>VerII f</b>	calcita	dolomita		cuarzo	clorita		celadonita	<b>glauconita</b>
<b>VerII g</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo	clorita	whewelita	celadonita	glauconita
<b>VerII h</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo	clorita	yeso	celadonita	glauconita
<b>VerIIIa</b>	calcita	dolomita	aragonito	cuarzo			celadonita	glauconita
<b>VerIIIb</b>	calcita	dolomita		<b>cuarzo</b>			celadonita	<b>glauconita</b>

Tabla 7: Composición de todas las muestras de pigmentos de la sala 62 analizadas por rayos X y espectrofotometría de reflectancia difusa.

Es posible hacer combinaciones entre uno, dos ó más curvas de pigmentos patrón para aproximarse a la composición de nuestras muestras. Se ha procurado, por tanto, tener esos pigmentos en un estado lo más parecido posible al del que disponían los romanos en la antigüedad. Así, se ha logrado disponer de diferentes tonalidades naturales puras de *hematites* (rojiza, anaranjada, violácea, parda, etc.), *goetita* (amarillo), *lepidocrocita* (marrón), *calcita* (blanco), *dolomita* (blanco), *celadonita* (verde), *malaquita* (verde), *cuarzo* (translúcido y blanco), etc. Mientras que por otra parte se han sintetizado colores como *litargirio* (rojizo), *masicot* (amarillo), *minio* (anaranjado), *negro de carbón* y *azul egipcio*.

Llegados a este punto hay que resaltar que no todos los pigmentos poseen la misma capacidad de colorear la mezcla en que se encuentran (Barrón, V. and Torrent, J., 1986; Llusar, M., Forés, A., Badenes, J.A., Calvo, J., Tena, M.A. and Monrós, G., 2001). Es decir, algunos aunque se hallen en muy escasa proporción su color va a destacar en el conjunto, mientras que otros necesitan mucha más cantidad e incluso se pueden ver eclipsados por otros pigmentos más intensos. Esto se explica porque, según la composición, los fenómenos de absorción y emisión de la luz serán más o menos intensos.

Sin embargo, dado que esta técnica nos permite vislumbrar el color que el pigmento emite a cada longitud de onda del espectro visible, seremos capaces de localizar los componentes de una mezcla siempre que estos produzcan máximos o mínimos característicos a longitudes de onda distintas y así no solapen sus curvas.

Para establecer una relación útil entre la concentración de un pigmento y su correspondiente señal de reflectancia difusa se han preparado varias mezclas binarias de cada uno de nuestros pigmentos patrón con calcita a distintas concentraciones (Zagórski, Z.P. and Rafalski, A., 2000; Lacombe, S., Cardy, H., Soggiu, N., Blanc, S., Habib-Jiwan, J.L. and Soumillion, J.P.H., 2001). A continuación han sido obtenidas sus curvas de reflectancia, sobre las que se han aplicado las técnicas derivativas. Finalmente, de cada curva se han elegido los máximos o, en su caso mínimos característicos (para el azul egipcio) y se ha comparado su intensidad a las distintas concentraciones. Según esto, la relación *intensidad de señal/concentración* se ajusta a diferentes funciones matemáticas según el poder colorante del pigmento de que se trate (logarítmica, lineal o exponencial).

Se ha llevado a cabo este procedimiento con azul egipcio, celadonita, goetita y tres variedades de hematita: violácea, anaranjada y rojiza. Dado el elevado poder pigmentante de la hematite rojiza se parte de un patrón con un contenido del 50% (*Fig. 12, superior*). A continuación se representan las intensidades relativas de pico frente a la concentración y se establece el tipo de ecuación matemática que define dicha relación. Una vez conocida esta, podremos establecer una curva de calibrado para cada pigmento, lo cual nos permitirá definir la concentración relativa de los pigmentos respecto a ellos.

En el caso del azul egipcio (*Fig. 12, inferior*) establecemos que el pico mayor que se halla a 638 nm es el 100% para el azul egipcio puro. Respecto a el, los picos mayores de azul

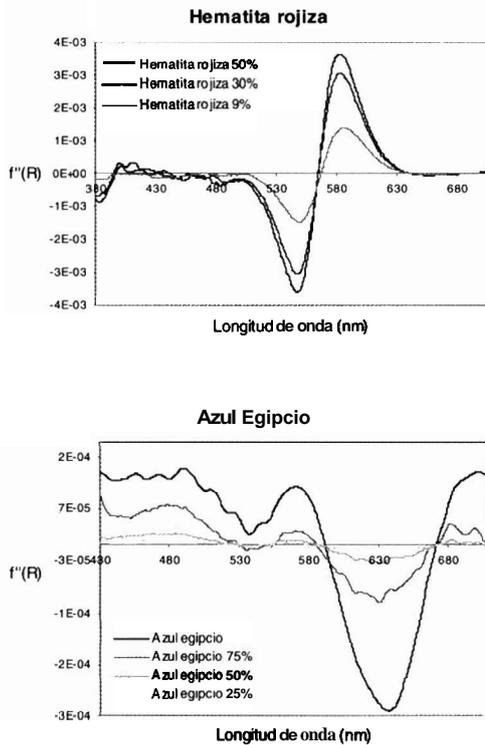


Figura 12: (Superior) Segunda derivada de la función de Kubelka-Munk para distintas concentraciones de hematita violácea. (Inferior) Segunda derivada de la función de Kubelka-Munk para distintas concentraciones de azul egipcio.

egipcio al 75%, 50%, 25% de concentración representan respectivamente el 32%, 9% y 3% de intensidad de pico.

Al representar estos valores descubrimos que se ajustan a una función de crecimiento logarítmica del tipo:

$$y = t(\ln x - \ln A) \quad (3)$$

Donde,  $A = 1.25795$  y  $t = 22.84758$  (Fig. 13).

Con ella obtenemos la relación entre el porcentaje del azul egipcio con la señal que este refleja en las curvas derivadas. Dicha relación servirá para establecer la concentración aproximada del azul egipcio presente en los pigmentos de la estancia 62, respecto a nuestro azul patrón. El mismo proceso se ha seguido con los demás pigmentos patrón, para obtener sus correspondientes funciones ajustadas. Queda de manifiesto que no todos los pigmentos

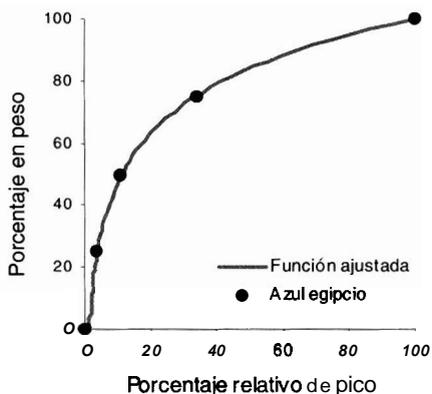


Figura 13: Ajuste de la función que rige la relación entre el porcentaje en peso de azul egipcio con el porcentaje relativo de pico. es decir, con la intensidad de su señal en las curvas derivadas.

Pigmento patrón	Tipo de función	Función Ajustada	Valores de los Parámetros
Goetita	Exponencial	$y = y_0 + Ae^{(x-x_0)/t}$	$y_0 = 0$ $x_0 = 0$ $A = 0,09502$ $t = 14,39486$
Hematita rojiza	Exponencial	$y = y_0 + Ae^{(x-x_0)/t}$	$y_0 = 0$ $x_0 = 0$ $A = 2,20844$ $t = 16,04613$
Celadonita	Lineal	$y = a + bx$	$a = -3,92508$ $b = 1,03$
Hematita violácea	Lineal	$y = a + bx$	$a = 0,11791$ $b = 0,75808$
Azul egipcio	Logarítmica	$y = t(\ln x - \ln A)$	$A = 1,25795$ $t = 22,84758$
Hematita anaranjada	Exponencial	$y = y_0 + e^{(x-x_0)/t}$	$y_0 = 0$ $x_0 = 0$ $A = 0,81859$ $t = 20,80954$

Tabla 8: Funciones ajustadas que rigen la relación entre el porcentaje en peso de pigmento patrón (y) con la intensidad de la señal correspondiente en las curvas derivadas (x).

tienen igual poder colorante, como reflejan sus funciones de ajuste. Por ejemplo, la **goetita** es más pigmentante que el **azul egipcio**, el cual necesita gran cantidad del mismo para elevar significativamente la intensidad de pico.

<b>Pigmento</b>	<b>Especie colorante</b>	<b>Porcentaje</b>
AmIIa	goetita	0,53 %
AmIIb	goetita	0,68 %
AmIIc	goetita	0,53 %
AmIIIa	goetita	0,38 %
AmIIIb	goetita	0,56 %
AmIIIc	goetita	0,50 %
AzII	azul egipcio	83,4 %
AzIII	azul egipcio	54,2 %
BeIII	goetita	0,41 %
BurII	hematita violácea	7,41 %
BurIIIa	hematita violácea	5,89 %
BurIIIb	hematita violácea	8,73 %
MaIIIa	hematita violácea	2,27 %
MaIIIb	hematita violácea	4,25 %
MarII	goetita	0,50 %
NarIIa	goetita	0,54 %
NarIIb	goetita	0,82 %
NarIIc	hematita anaranjada	1,77 %
NarIII	goetita	0,91 %
OcreIII	goetita	1,21 %
RojI	hematita rojiza	3,16 %
RojIIa	hematita rojiza	3,81 %
RojIIb	hematita rojiza	3,75 %
RosIIa	hematita violácea	2,29 %
RosIIb	hematita violácea	2,33 %
RosIIc	hematita violácea	2,37 %
RosIIIa	hematita violácea	2,35 %
RosIIIb	hematita violácea	2,37 %
RosIIIc	hematita violácea	2,58 %
VerIIa	celadonita	8,43 %
VerIIb	celadonita	6,37 %
VerIIc	celadonita	29,03 %
VerIId	celadonita	57,87 %
VerIIe	celadonita	73,32 %
VerIIIf	celadonita	59,93 %
VerIIIa	celadonita	32,12 %
VerIIIb	celadonita	88,77 %

Tabla 9: Contenido aproximado de las pinturas de la estancia 62 respecto a los pigmentos patrón utilizados.

Las funciones ajustadas que han sido obtenidas se **rocogen** en la tabla 8. Las mejores funciones de ajuste son la del azul egipcio y la de la hematita anaranjada aunque, en general todas se ajustan bien a altas concentraciones.

Para mejorar estos análisis sería aconsejable establecer ajustes para bajas concentraciones, ya que la mayoría de los pigmentos usados son muy colorantes y se utilizan en bajas concentraciones. Aunque se pueden detectar varios pigmentos en cada muestra se ha podido comprobar que en la mayoría de ellas podemos considerar el color como debido a un único compuesto, si bien de intensidad, brillo o saturación diferentes por la presencia de otras especies.

En la tabla 9 se recogen los distintos pigmentos y la especie colorante que los caracteriza y el porcentaje en peso de la misma. El procedimiento consiste en ajustar el porcentaje en luz según las curvas derivadas y en una segunda etapa correlacionar esta intensidad luz con el porcentaje en peso a partir de las curvas de ajuste de la tabla 8. En ella podemos comprobar que la goetita es el pigmento con mayor poder colorante de la serie estudiada (lo que explica porqué en algunos casos no aparecía en los difractogramas), seguida de las hematitas. Por otro lado, el pigmento menos colorante es el azul egipcio, seguido de la celadonita.

## **CONCLUSIONES**

En general podemos hablar de un mortero constituido mayoritariamente por arenas calcáreas, integradas por calcita, dolomita y otros carbonatos; y por arenas silíceas consistentes en cuarzo principalmente y otros silicatos en menor proporción. Los morteros se pueden clasificar en tres grupos bien diferenciados por su granulometría y composición:

Los grupos A, B y C de la sala 18 son quebradizos y menos adherentes que los demás. Son de composición muy heterogénea y con un tamaño de partícula muy pequeño, que los hace frágiles. Estos tres grupos son muy similares entre sí y constituyen el mortero más antiguo, perteneciendo a la fase constructiva I de la villa.

Los grupos II y III son los más uniformes en lo referente a composición y reparto de tamaño de partícula. Son los más tardíos en el tiempo y presenta mayor calidad respecto a resistencia y adherencia.

Los grupos D de la sala 18 y I de la sala 62 se elaboraron en una época intermedia entre los otros dos tipos de mortero anteriores.

El amplio abanico cromático que ofrecen los pigmentos procedentes de la estancia 62 de la villa responde, no obstante, a la combinación de distintas tonalidades o combinaciones de sólo un reducido grupo de pigmentos naturales y/o artificiales, la mayoría de origen mineral.

La comparación entre los pigmentos de decoraciones pictóricas procedentes de distintas épocas refleja similitud para algunos (los rojos y burdeos apenas varían) y variación en otros (caso de amarillos, verdes y naranjas). El resultado más interesante es el hecho de que cada color se obtiene fundamentalmente de un único pigmento mas o menos diluido.

Entre los pigmentos más colorantes están la goetita y las distintas tonalidades de hematita, con curvas ajustadas de tipo exponencial creciente, aunque a bajas concentraciones pueden ser lineales. En una situación de poder pigmentante intermedio estaría la celadonita y como pigmento menos colorante tendríamos al azul egipcio con un ajuste logarítmico. La escasa capacidad pigmentante del azul egipcio, unida a su condición de pigmento artificial podría explicar el porqué de su poca frecuencia de uso en las pinturas murales de la villa, así como su elevado precio.

El estudio combinado mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X aporta una buena fuente de información cualitativa, la cual puede mejorarse trabajando con barridos más precisos si se pretende gran exactitud.

La espectroscopía de reflectancia difusa puede convertirse en una fuente muy valiosa de información en combinación con otras técnicas, como el análisis térmico diferencial, y aumenta en interés si se le aplica la función de Kubelka-Munk y su segunda derivada. Incluso se podría llegar al punto de poder resolver mezclas, siempre que se cumplan las condiciones de que las intensidades de pico de sus componentes en las curvas derivadas sean apreciables y no se encuentren en zonas muy próximas del espectro.

## BIBLIOGRAFÍA

- ADAMS, D.M. (1974). *Inorganic solids: An introduction to concepts in solid-state structural chemistry*. John Wiley & Sons.
- ARGÜELLES, R. (1980). *Hormigones. Fabricación y cálculo*. Servicio de publicaciones de la ETSI de montes de Madrid.
- BARRÓN, V. and TORRENT, J. (1986). "Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour". *Journal of Soil Science*. 37. P. 499-510.
- BÉARAT, H. (1997). "Quelle est la gamme exacte des pigments romains?. Confrontation des résultats d'analyse et des textes de Vitruve et de Pline". *Roman wall painting, materials, techniques, analysis and conservation. Proceedings of the International Workshop Fribourg* 7-9 March 1996. Eds. H. Bearat; M. Fuchs; M. Maggeti; D. Paunier.
- CANOVAS, A. (1996). "Avance sobre el estudio de la decoración pictórica de la villa de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)". *La pintura romana antigua. Actas del coloquio internacional*. Ed. T. Nogales. MNAR, Mérida. p. 101-112.
- CANOVAS, A. (2001). "La decoración pictórica de la villa de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)". Tesis de licenciatura. Universidad de Córdoba.

- CASINELLO, F. (1974). Construcción, hormigonería. Ed. Rueda.
- CIE (COMISIÓN INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE). (1978). "Recommendations on uniform colour spaces, colour difference and psychometric colour terms". *Colorimetry*. CIE.
- CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique). (1990) "Pigments & colorants de l'antiquité et du Moyen Âge". Éditions du CNRS.
- DE LA BANDERA, M.L. y CHAVES, F. (1994). Métodos analíticos y su aplicación a la Arqueología. Gráficas Sol. Écija
- DE MELLO, J., BARRÓN, V. y TORRENT, J. (2000). "Caracterización de oxihidróxidos de hierro en suelos mediante espectroscopía de reflectancia difusa".
- DELAMARE, F. (1983). "Etude physico-chimique et colorimétrique des rouges et des violets d'hématite" a propos des peintures murales romaines de l'Acropole de Léro ou "Histories d'Ocre", en Caractérisation, datation, technique de la peinture antique, *IIIe Reconstrues internationales d'Archeologie et d'Histoire d'Antibes*, 12-14 Octobre 1982, Valbonne. pp. 9-43.
- DELAMARE, F. (1987). "Vision et mesure de la couleur". Datation-Characterisation des peintures pariétales y murales, (PACT 17). p. 195-232.
- DELAMARE, F. (1998). "Le bleu égyptien, essai de bibliographie critique". *La couleur dans la peinture et l'émailage de l'Égypte ancienne*. Editores. S. Colinart et M. Menu. Ed. Edipuglia (Bari). p. 173-190.
- DUNCAN, D.R. (1940). "The colour of pigment mixtures". *Proceedings of the Physical Society*. 52. p. 390-401.
- DUNCAN, D.R. (1949). "The colour of pigment mixtures". *Journal of the Oil and Colour Chemists Association*. 32. P. 296-321.
- EDREIDA SÁNCHEZ, M.C., FELIÚ ORTEGA, M.J. y MARTÍN CALLEJA, J. (1999) "Caracterización físico-química de las pinturas murales romanas de la ciudad de Mérida". *Caesar Augusta* 73. pp. 263-271.
- EDREIDA, M.C., FELIÚ M.J., FERNÁNDEZ-LORENZO, C., y MARTÍN, J. (2001) "Roman wall paintings characterization from cripta del museo and alcazaba in Mérida (Spain): Chromatic, energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopic, X-ray diffraction and fourier transform infrared spectroscopic analysis". *Analytica Chimica Acta* 434. p. 331-345.
- FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, J.A. (2001). "Caracterización físico-química de los morteros y de las pinturas murales de la vila de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba)" Tesis de Licenciatura. Universidad de Córdoba.
- FRIZOT, M. (1975). "Les mortiers et enduits peints antiques". *Revue Archéologique de l'Est et du Centre-Est*. 26. p. 247 y ss.
- FRIZOT, M. (1980) "Etudes techniques des mortiers et enduits peints". Peinture murale en Gaule. Actes des séminaires 1979. Université de Dijon.

- GARCÍA, G., JUSTO, A., y ABAD, L.. (1976) "Estudio físico-químico y mineralógico de una serie de pinturas y revestimientos murales de Itálica (Sevilla)". Archivo español de Arqueología CSIC.49. p. 141-157.
- GARCÍA, G., LINARES, M.D. y ABAD, L. (1977-78). "Estudio físico-químico y mineralógico de algunas muestras de pinturas y revestimientos murales de Bolonia (Cádiz)". Archivo español de Arqueología. CSIC. 50-51. p.295-310.
- GAYO, M.D. y PARRA, E. (1996). "Análisis de pigmentos y técnicas". *Bilbilis I*. Decoración pictórica y estucos ornamentales, Zaragoza. C. Guiral y M. Martín-Bueno.
- GRASSMAN, H. (1853). "Zur Theorie der Farbenmischung". Poggendor- *Am. Phys.* p. 89-.
- GUIRAL, C. y MARTÍN-BUENO, M. (1996). *Bilbilis I*. Decoración pictórica y estucos ornamentales, Zaragoza.
- GUIRAL, C. y MOSTALAC-CARRILLO, A. (1994). "Técnicas analíticas aplicadas al estudio de la pintura romana". Métodos analíticos y su aplicación a la Arqueología. p. 91-117.
- HUNTER, R.S.. (1975). *The measurement of appearance*. John Wiley & Sons.
- KOSMAS, C.S., CURTIS, N., BRYANT, R.B. and FRANZMEIER, D.P. (1984). "Characterization of iron oxide minerals by second derivative spectroscopy". *Soil Sci. Soc. Am.* 48. p.401-405.
- KOSMAS, C.S., FRANZMEIER, D.P. and SCHULZE, D.G. (1986). "Relationship among derivative spectroscopy, colour, crystallite dimensions and Al substitution of synthetic goethites and hematites". *Clays Clay Miner.*4. p.625-634.
- KUBELKA, P. and MUNK, F. (1931). "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche". *Z. Tech. Physik.* 12. p. 593-601.
- LACOMBE, S., CARDY, H., SOGGIU, N., BLANC, S., HABIB-JIWAN, J.L. and SOUMILLION, J.P.H. (2001). "Diffuse reflectance UV-Visible spectroscopy for the qualitative and quantitative study of chromophores adsorbed or grafted on silica". *Microporous and Mesoporous Materials* 46. p. 311-325.
- LAFUENTE, P. (1996). "Análisis de morteros". C. Guiral y M. Martín-Bueno. *Bilbilis I*. Decoración pictórica y estucos ornamentales, Zaragoza. p. 503-519.
- LLUSAR, M., FORÉS, A., BADENES, J.A., CALVO, J., TENA, M.A. and MONRÓS, G. (2001). "Colour analysis of some cobalt-based blue pigments". *Journal of the European Ceramic Society*.21.p. 1121-1130.
- MALENGREAU, N., BEDIDI, A., MULLER, J.P. and HERBILLON, A.J. (1996). "Spectroscopic control of iron oxide dissolution in two ferralitic soils". *Eur. J. Soil Sci.*47. p. 13-20.
- MALENGREAU, N., MULLER, J.P. and CALAS, G. (1994). "Fe-speciation in kaolins: A diffuse reflectance study". *Clays Clay Miner.*42. p. 137-147.
- SCHEINOST, A.C., CHAVERNAS, A., BARRÓN, V. and TORRENT, J. (1998). "Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-

infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils". *Clays Clay Miner.*46. p. 528-536.

SIBILIA, F., (1998). *A guide to materials characterization and chemical analysis*. VCH Publishers Inc.

TORRENT, J. and BARRÓN, V. (1993). "Laboratory measurement of soil colour: Theory and practice". *Soil Sci. Soc. Am. Spec. Publ.* 31. Madison. p. 21-33.

VAQUERIZO, D. y NOGUERA, J.M.. (1997). "La villa romana de El Ruedo (Almedinilla, Córdoba). Decoración escultórica e interpretación". Murcia.

VARONE, A. y BÉARAT, H. (1997). "Pittori romani al lavoro. Materiali, strumenti, tecniche: Evidenze archeologiche e dati analitici di un recente scavo pompeiano lungo via dell'abbondanza (Reg. IX Ins. 12)". *Roman wallpainting materials, techniques, analysis and conservation. Proceedings of the International Workshop Fribourg* 7-9 March 1996. Eds. H. Bearat; M. Fuchs; M. Maggeti; D. Paunier.

VV. AA. (1998). *Guía práctica de la cal y el estuco*. León.

WEST, A.R.. (1984). *Solid state Chemistry and its applications*. Ed. Wiley..

WYSZECKI, G. and STILES, W.S. (1982). *Colour Science. Concepts and methods, quantitative data and formulae*. John Wiley & Sons.

ZAGÓRSKI, Z.P. and RAFALSKI, A. (2000). "Diffuse reflectance spectroscopic (DRS) quantification of absorbed radiation dose indicated by labels". *Radiation Physics and Chemistry*. 57.p. 725-730.