

TESIS DOCTORALES

ESTUDIO DE MATERIALES PICTÓRICOS DE ARTE RUPESTRE EN EUROPA, ÁFRICA, AMÉRICA Y ASIA MEDIANTE MICROESPECTROSCOPIA RAMAN

El grupo de investigación de espectroscopia Raman e infrarroja (IR) del Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas de la UNED lleva años colaborando con equipos de arqueólogos en la identificación de compuestos de pinturas rupestres y de pigmentos hallados en dólmenes o estelas de épocas prehistóricas. Esta cooperación interdisciplinaria ha dado mucho fruto y nos ha permitido disponer de muestras de especial relevancia arqueológica que abarcan un abanico de yacimientos distribuidos por cuatro continentes, Figura 1, y cuyo estudio, junto al del calentamiento del principal pigmento en pintura rupestre, el óxido de hierro hematites, ha dado lugar a la tesis doctoral titulada: *Estudio de Materiales Pictóricos de Arte Rupestre en Europa, África, América y Asia mediante Microespectroscopia Raman*.

El conocimiento de la historia del ser humano en todas sus etapas ha suscitado desde siempre un interés especial. La Prehistoria, como una parte fundamental de esas etapas evolutivas, ha estado velada bajo los paneles de representaciones artísticas encontrados en abrigos o cuevas y en el arte mueble hallado en los estratos excavados en los yacimientos arqueológicos. Los estudios tradicionales del arte rupestre se basan principalmente en aspectos estilísticos sujetos a permanentes debates entre arqueólogos. La reciente aplicación de métodos arqueométricos fisicoquímicos ha introducido rigor en



Figura 1. Mapamundi con la ubicación de los yacimientos estudiados en esta tesis.

estos estudios. Hasta hace unos años para caracterizar los materiales pictóricos se usaban técnicas que requerían la extracción de muestras de tamaño inaceptable desde el punto de vista de la conservación de estos bienes culturales. O bien eran técnicas que destruían, alteraban, contaminaban o inutilizaban las muestras para posteriores análisis y en la mayoría de los casos la información que se obtenía era meramente un análisis elemental, pero no se identificaba el tipo de moléculas o especies químicas presentes.

La espectroscopia es una rama de la Química-Física que estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. El tipo de radiación que puede ser usada incluye energías correspondientes a todo el espectro electromagnético como la de los rayos gamma, rayos X, radiación ultravioleta (UV), visible, infrarroja (IR), microondas, radiofrecuencia... etc. El uso diferenciado de cada una de estas radiaciones para el estudio de la materia da lugar a una técnica espectroscópica distinta y a aplicaciones analíticas diferentes. Para esta tesis se ha utilizado la espectroscopia Raman como técnica fundamental, usando un espectrómetro Raman Jobin Yvon HORIBA LabRam-IR HR-800 en el laboratorio y un microscopio portátil InnoRam 785H de BWTEK para los análisis Raman de las campañas arqueológicas. Ocasionalmente este estudio se complementó con otras técnicas como la difracción de rayos X (DRX), microscopio electrónico de barrido acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (SEM/EDX) y espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS).

El efecto Raman fue descubierto por el físico indio Chandrasekhara Raman en 1928 (Premio Nobel de Física en 1930) y da nombre a la espectroscopia Raman, que se engloba dentro de la espectroscopia de vibración. El fenómeno de dispersión de la luz a consecuencia del choque inelástico de un fotón con un átomo o una molécula es el origen de este efecto que ocurre aproximadamente en un fotón de cada 10^7 fotones que interaccionan con la muestra. Los cambios de energía que pueden ocurrir cuando un fotón interacciona con la materia son: un choque elástico, devolviendo la misma energía con la que incide y que no ofrece información estructural, o un choque inelástico en el que pierde o gana energía por

intercambio con la materia, el efecto Raman, lo que se denomina respectivamente dispersión Stokes o anti-Stokes.

Esta información se presenta en un espectro, un gráfico en cuya ordenada aparece la intensidad y en las abscisas el desplazamiento Raman en número de ondas, en cm^{-1} . La interpretación del mismo ofrece una valiosísima información molecular sobre la muestra (tanto como para considerar los espectros Raman la “huella dactilar” de las especies químicas así como dar información de orden estructural). El hecho de que, además, sea una técnica no destructiva que requiere muy poca cantidad de muestra para su estudio la ha encumbrado entre las técnicas más empleadas para el análisis de materiales de todo tipo, en campos que van desde la investigación forense hasta los estudios de minerales, textiles, capas de corrosión de metales o aleaciones, cerámicas, vidrios, resinas, ceras, y dentro de estas aplicaciones se halla la que nos ocupa: el análisis de muestras de particular valor arqueológico [1].

En la tesis se abordaron dos ámbitos de investigación bien diferenciados: el que correspondía a la identificación de los materiales presentes y su distribución microestratigráfica en muestras de gran valor arqueológico de los paneles de pinturas estudiados y el de la asignación de bandas Raman de distintos materiales y su implicación en cambios de fase o estructurales mediante estudios termodinámicos.

A lo largo de cinco años y como parte de la elaboración de esta tesis, se ha participado en campañas arqueológicas dentro y fuera de nuestras fronteras, llevando microscopios portátiles Raman, tomando muestras cuando ha sido posible para complementar su estudio con microscopios Raman de laboratorio, así como sopesar las ventajas e inconvenientes que suscitaba el trabajo de campo en condiciones muy variadas. En otros yacimientos, sin embargo, se han podido estudiar en el laboratorio muestras que nos han hecho llegar grupos de arqueólogos. Es muy importante denotar, para comprender los resultados a la luz de la experimentación, que los pigmentos y sustratos estudiados corresponden a muestras muy diferentes en dos aspectos fundamentales tales como la ubicación geográfica y cronológica.

En Europa se estudiaron muestras de dos yacimientos españoles y seis yacimientos franceses: en España, el abrigo **Remacha** en Las Hoces del Río Duratón, Segovia, y la cueva de **El Reno** en la provincia de Guadalajara, Figura 2; en Francia el túmulo de **Barnenez**, el dolmen

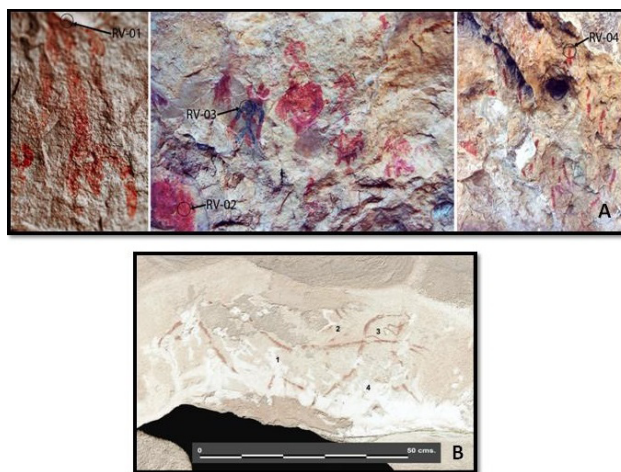


Figura 2. (A) Pictografías del abrigo Remacha, Segovia. (B) Calco de las pinturas encontradas en la cueva de El Reno, Guadalajara.

de Goërem, los túmulos de Mont-Saint-Michel, los dólmenes de Mané-Kerioné, Mané-Rutual y Dissignac, todos ellos en la Bretaña. De África se estudiaron dos yacimientos en el extremo suroriental del Sahara Occidental: las cuevas **Galb Budarga** y **Tuama Budarga**. De Asia se trabajó con muestras de dos yacimientos de la montaña de Yabrai, en el interior de la región autónoma de Mongolia, China: los abrigos **Taorengaole** y **Elesenhutele**. De América se trataron muestras traídas del municipio de Cucurpe, Estado de Sonora, México, y que corresponden a la cueva del Arco y la cueva Blanca de la Pulsera, Figura 3.



Figura 3. (A) Imagen de diferentes yacimientos estudiados en la Bretaña, Francia. (B) Pictografías de las cuevas Galb Budarga (arriba) y Tuama Budarga (abajo), Sahara, África. (C) Pinturas de las cuevas de El Arco (izquierda) y Blanca de la pulsera (derecha), Sónora, México. (D) Pintura en negativo de las pinturas halladas en el yacimiento Elesenhutele, China.

En el aspecto cronológico también existen notables diferencias entre los yacimientos. Si bien no se han hecho dataciones definitivas por ^{14}C o de uranio-torio, los arqueólogos responsables de los yacimientos han hecho una acotación temporal basándose en criterios estilísticos en la mayoría de los casos o por datación indirecta de restos, en otros. Así, se ha establecido una horquilla de tiempos para cada uno de ellos, situados a lo largo de una línea temporal que va desde el Paleolítico hasta el siglo XIV.

Es reseñable que tanto las ubicaciones y, sobretudo, los tiempos en que se elaboraron los pigmentos hacen imposible una interconexión entre los yacimientos, de tal forma que composiciones y características comunes de las pinturas tienen un origen independiente entre sí. Sin embargo, se obtuvieron algunos resultados esperados y otros inéditos.

El análisis por microespectroscopía Raman de las muestras estudiadas demostró que el principal componente de la pintura roja usada en pinturas prehistóricas de yacimientos de los cuatro continentes es la hematites. La hematites es un mineral de óxido de hierro, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuyo color varía en la gama desde el castaño rojizo al negro. El tamaño de grano en los pigmentos de las muestras no supera, en general, $1\ \mu\text{m}$ de diámetro, lo que denota una técnica depurada de elaboración. Las pinturas negras encontradas en varios yacimientos contenían en la mayoría de los casos carbón amorfo y, en algunos otros, óxidos u oxihidróxidos de manganeso pero, excepcionalmente, se encontró un pigmento muy poco común en arte rupestre: grafito bien cristalizado, hallado en los abrigos chinos [2]. Además, en la pictografía negro-azulada del abrigo Remacha, Figura 3A, se pudo identificar un pigmento inédito en pintura prehistórica: la paracoquimbita, un sulfato de hierro nonahidratado, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [3].

En la superficie de paneles pictóricos que reciben radiación solar de algunos abrigos o cuevas se encontraron dos formas del oxalato de calcio hidratado denominadas whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y weddellita [$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$, $x \leq 0,5$], productos de la actividad metabólica de líquenes, hongos y bacterias que colonizan las paredes rocosas. En algunos yacimientos la presencia de estos oxalatos permitiría hacer una datación por AMS ^{14}C (carbono-14) [4]. Los sustratos tienen variada composición en función de la geología del yacimiento, hallándose sustratos calcáreos o dolomíticos con diferentes tipos de minerales como calcita, aragonito y

dolomita; otros graníticos como cuarzo, flogopita, albita y microclina. Asimismo es frecuente encontrar en la superficie rocosa de paneles de pinturas al aire libre acreciones de sulfatos como el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la anhidrita (CaSO_4).

El hecho ampliamente conocido de que la hematites sea el pigmento rojo más usado en pintura rupestre y que en la mayor parte de los espectros Raman de hematites registrados en las pinturas de los yacimientos estudiados apareciera una banda no bien asignada en otros trabajos científicos previos, motivó un estudio más detallado mediante calentamiento de polvo de hematites en condiciones controladas de laboratorio. Para conocer la influencia de la temperatura en el comportamiento de la hematites se usó una microplatina de calentamiento *Linkam Scientific Instruments Ltd.*, equipo THMS 600, acoplada al microscopio Raman HR-800. Se registraron espectros Raman de un mismo punto de una muestra pulverulenta previamente prensada de hematites de referencia a diferentes temperaturas, desde temperatura ambiente hasta $600\ \text{°C}$, a cada $50\ \text{°C}$. Después se realizó el proceso inverso dejando enfriar la muestra y registrando espectros cada $50\ \text{°C}$, Figura 4. Se estudió el comportamiento de todo el espectro y muy especialmente la zona comprendida entre los 530 y $800\ \text{cm}^{-1}$ aproximadamente, donde se observan dos bandas, una a $610\ \text{cm}^{-1}$, correspondiente a la hematites, y otra banda a $660\ \text{cm}^{-1}$ cuya asignación definitiva estaba pendiente y que constituyó el objeto de estudio quimicofísico de la tesis, Figura 5.

Una vez obtenidos los resultados del estudio térmico espectroscópico de la hematites de referencia, se postuló

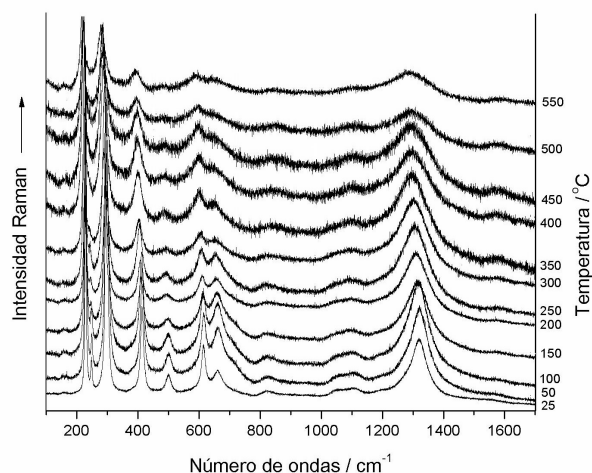


Figura 4. Evolución de los espectros Raman obtenidos de la muestra de hematites de referencia, al ser sometida a descenso de temperatura desde los $600\ \text{°C}$ hasta los $25\ \text{°C}$.

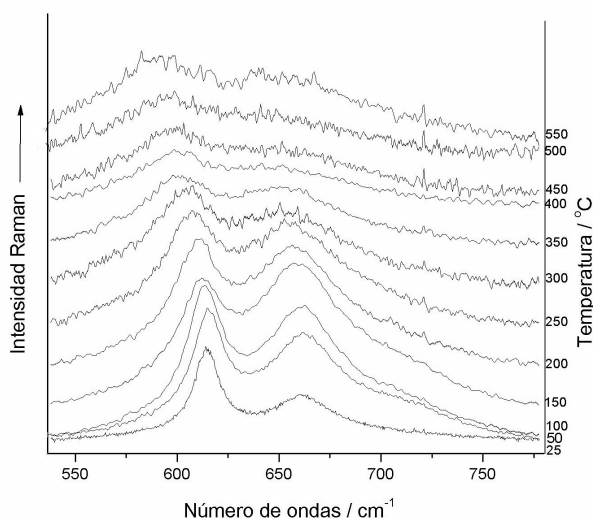


Figura 5. Detalle del espectro de hematites de referencia en la zona entre los 530 y 800 cm^{-1} al ser sometida a descenso de temperatura desde los 600 $^{\circ}\text{C}$ hasta los 25 $^{\circ}\text{C}$.

un equilibrio interno orden-desorden del mineral, reflejado por la presencia de la banda a 660 cm^{-1} y que, en general, se hace particularmente evidente en espectros de muestras de hematites naturales usados en pintura rupestre que han sido finamente **molturadas** o que podrían haber sido calentadas. El tratamiento de molido o de cocción del pigmento propicia la pérdida de cristalinidad de la hematites. La pulverización del mineral disminuye el tamaño de grano, aumenta la superficie de contacto y la ruptura del mineral, mientras que el calentamiento (si lo hubiere) debilita las constantes de fuerza de los enlaces interatómicos en el cristal disminuyendo la geometría ideal del mismo. Los resultados de los cálculos termodinámicos de la variación de entalpía usando la relación de intensidades de las bandas a 610 cm^{-1} y 660 cm^{-1} mostraron que existe un proceso energético que cambia de signo (exotérmico-endotérmico) con la temperatura dentro de cada uno de los procesos de calentamiento y enfriamiento, Figura 6. Los valores obtenidos son similares en magnitud a los encontrados para la variación de entalpía de los cambios conformacionales de ciertas moléculas orgánicas y de los polimorfos de algunos minerales.

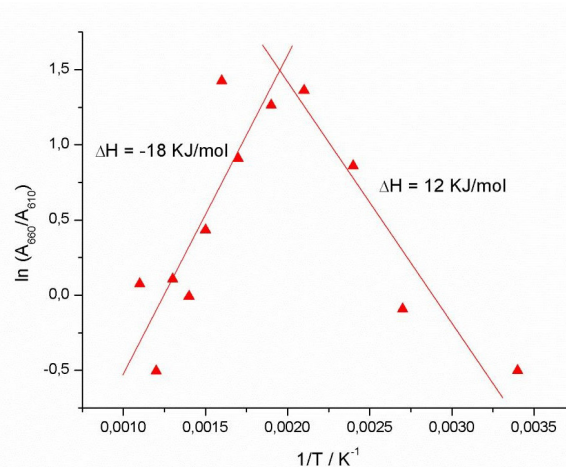


Figura 6. Representación del logaritmo del cociente del área de las componentes a 660 y 610 cm^{-1} respecto a la inversa de la temperatura para el proceso de calentamiento de hematites de referencia, el ajuste de sus rectas y el cálculo de entalpía.

Cabe destacar que el resultado de este estudio no se aplica solo al campo de la Arqueología sino que, precisamente por la presencia indiscutible de óxidos de hierro en la superficie terrestre y en la corteza de otros planetas de nuestro sistema solar como en Marte, amplía y complementa una información valiosa aplicable a otras disciplinas como la Geología y la Cosmología.

REFERENCIAS

- [1] Smith GD, Clark RJH (2004). *J Archaeol Sci* 31, 1137.
- [2] Potgieter-Vermaak S, Malendi N, Wagner N, Van Heerden JHP, Van Grieken R, Potgieter JH (2011). *J Raman Spectrosc* 42, 123.
- [3] Iriarte M, Hernanz A, Ruiz-López JF, Martín S (2013). *J Raman Spectrosc* 44, 1557.
- [4] Hernanz A, Gavira-Vallejo JM, Ruiz-López JF, Edwards HGM (2008). *J Raman Spectrosc* 39, 972.

Mercedes Iriarte Ceta
Dpto. de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas