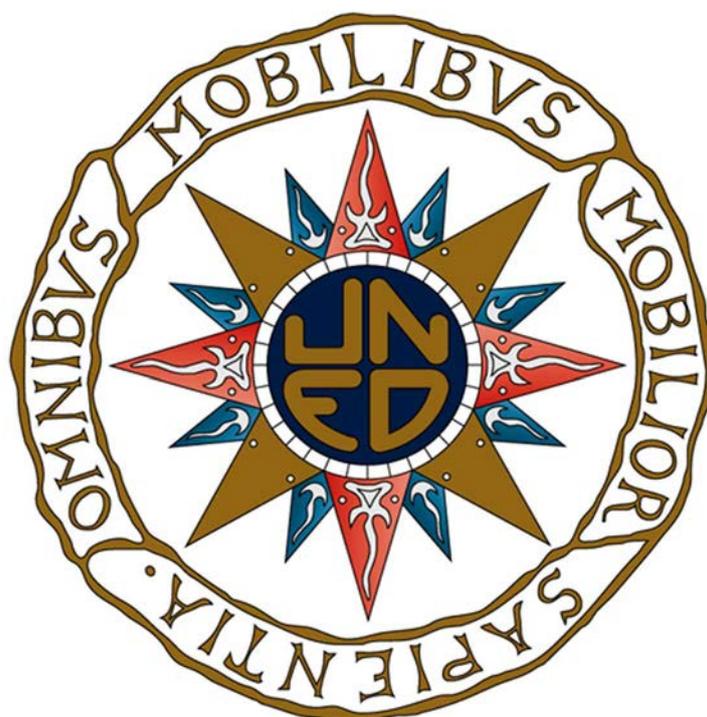


**ESTUDIO DE MATERIALES PICTÓRICOS DE ARTE
RUPESTRE EN EUROPA, ÁFRICA, AMÉRICA Y ASIA
MEDIANTE MICROESPECTROSCOPIA RAMAN**

Tesis doctoral



Mercedes Iriarte Cela

Licenciada en Ciencias Químicas

Madrid, 2016

Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas, Facultad de Ciencias
UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA (UNED)

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

Tesis doctoral

Mercedes Iriarte Cela

Licenciada en Ciencias Químicas

Dirigida por

Dr. Antonio Hernanz Gismero

Profesor Titular de Química Física (UNED)

Dr. José María Gavira Vallejo

Profesor Titular de Química Física (UNED)

MADRID, 2016

Agradecimientos:

Quisiera agradecer al Dr. Jose María Gavira Vallejo el acompañamiento académico y su sincera amistad desde hace 13 años, y su delicado ofrecimiento de hacer la tesis doctoral con él y con el Dr. Antonio Hernanz Gismero, quien, por otra parte, confió en mí desde el primer momento sin conocerme, se hizo mi director de tesis y puso a mi disposición una investigación de gran responsabilidad. De los dos he aprendido todo lo que sé sobre espectroscopía Raman y, mejor aún, me han enseñado cómo debe ser un auténtico científico con su ejemplo de integridad, honestidad, rigor, amor a la verdad y humildad ante la maravilla de la Ciencia y de la Naturaleza. A los dos: gracias.

A mis padres, a quienes les debo todo.
A Carolina, mi hija, a quien me debo toda.
A mis hermanos, Marga y Toni, a los que
les debo tanto amor.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. Objetos de estudio. Introducción arqueológica.....	12
1.2. Descripción de yacimientos.....	14
Europa	14
África	21
América	23
Asia	26
1.3. Interés en el estudio de los yacimientos.....	27
1.4. Técnicas espectroscópicas	29
2. OBJETIVOS	33
3. METODOLOGÍA.....	35
3.1. Técnicas experimentales	35
3.2. Procedimiento experimental	44
3.2.1. Toma de muestras.....	45
3.2.2. Operaciones con el microscopio de laboratorio HR-800	46
3.2.3. Operaciones con el microscopio portátil 785H.....	47
3.2.4. Muestras arqueológicas	48
3.3. Herramientas de cálculo	64
4. RESULTADOS	65
4.1. Análisis de pinturas rupestres en yacimientos prehistóricos.....	65
4.2 Estudio espectroscópico del comportamiento de la hematites con la temperatura	165
4.2.1 Estudio termodinámico de equilibrios entre fases de hematites	198
5. CONCLUSIONES	211
6. BIBLIOGRAFÍA	213
7. ANEXO	221
7.1 Artículos publicados	221

1. INTRODUCCIÓN

El conocimiento 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 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.

Desde que en el primer tercio del siglo XX el físico indio Chandrasekhara V. Raman descubriera el débil efecto que lleva su nombre, la espectroscopía Raman ha evolucionado hasta convertirse en uno de los instrumentos de análisis más versátiles y demandados en múltiples áreas de estudio. El hecho de que sea una técnica no destructiva que requiere muy poca cantidad de muestra para su estudio y que ofrece una valiosísima información molecular sobre la misma (tanto como para considerar los espectros Raman “huella dactilar” de las especies químicas así como dar información de orden estructural), 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]. Así, en los últimos tiempos, disciplinas como la Arqueología y la Historia se han servido de la espectroscopía Raman para certificar, autenticar, reconocer y descubrir compuestos que están presentes en muestras de muy diferente origen.

El grupo de investigación de espectroscopía Raman e infrarroja (IR) del departamento de Ciencias y Técnicas Físico-Químicas 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 interdisciplinar 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. Este es un hecho sin precedentes que permite hacer un estudio detallado y comparativo de materiales pictóricos rupestres de tiempos y continentes distintos. A lo largo de los últimos 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 de espectroscopía 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, solo hemos podido estudiar en el laboratorio muestras que nos han hecho llegar grupos de arqueólogos.

La posibilidad de analizar muestras de diversa procedencia arqueológica y soporte geológico abría numerosos caminos de investigación orientados a comparar resultados espectroscópicos y hacer asignaciones de bandas Raman no bien resueltas todavía.

A la luz de esta idea se inició el estudio detallado de cada uno de los yacimientos y sus muestras, principalmente con espectroscopía Raman y ocasionalmente ayudados de otras técnicas de análisis. La estructura de esta tesis es prácticamente un índice cronológico de las campañas arqueológicas y del desarrollo de la investigación; en el apartado de *Procedimiento experimental* se detalla cada yacimiento y el tratamiento que se ha hecho de las muestras. Este apartado es fundamental para contextualizar cada estudio espectroscópico ya que las condiciones ambientales, geológicas y biológicas marcaron los procedimientos de cada uno de ellos. Esa primera y extensa parte de la investigación brindó los resultados analíticos que se tratan de forma global en la segunda parte de la tesis, en el apartado de *Resultados*, y que culminan con el estudio fisicoquímico de las pinturas.

Esta tesis aborda dos ámbitos de investigación bien diferenciados: el que corresponde a la identificación de los materiales presentes y su distribución microestratigráfica en las muestras 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.

1.1. Objetos de estudio. Introducción arqueológica

La trascendencia de la investigación de esta tesis se origina en las propias muestras de los diferentes yacimientos arqueológicos que se nos han confiado. 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. Geográficamente los yacimientos se distribuyen entre cuatro continentes: Europa, África, Asia y América. En Europa se estudian muestras de dos yacimientos españoles y seis yacimientos franceses: en España, el Abrigo Remacha, Las Hoces del Río Duratón, Segovia, y la cueva de El Reno en la provincia de Guadalajara; en Francia el túmulo de Barnenez, el dolmen de Goërem, los túmulos de Mont-Saint-Michel, los dólmenes de Mané-Kerioned, Mané-Rutual y Dissignac, todos ellos en la Bretaña. De África se estudian dos yacimientos en el extremo suroriental del Sahara Occidental: las cuevas Galb Budarga y Tuama Budarga. En Asia se trabaja con muestras de dos yacimientos de la montaña de Yabrai, en la Región Autónoma de Mongolia Interior, China: los abrigos Taorengaole y Elesenhutele. De América se tratan 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. En la Fig. 1 se muestra la distribución geográfica de los yacimientos.



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

En el aspecto cronológico también existen notables diferencias entre los yacimientos. Si bien no existen 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 arqueológicos de estratos pertenecientes a los yacimientos, en otros. Así, se establece una horquilla de tiempos para cada uno de ellos, situados todos y de forma global a lo largo de una línea temporal que va desde el Paleolítico hasta el siglo XIV, Fig. 2.

Los yacimientos más antiguos estudiados parecen ser los de la península ibérica, de las cuevas de El Reno y el abrigo Remacha. Las pictografías de la cueva de El Reno corresponden al período Paleolítico y podrían haberse realizado entre los 18 000 y 14 000 años a. C. El abrigo Remacha no tiene datación indirecta aproximada y podría estar asociada al Paleolítico, Neolítico, Calcolítico o Edad del Bronce. Por otro lado el yacimiento más importante de Francia, en la Bretaña, el túmulo de Barnenez (Plouezoc'h, Finistère), correspondería al quinto o sexto milenio a. C; la galería de Goërem (Gâvres, Morbihan), los monumentos de Dissignac (Saint-Nazaire, Loire-Atlantique) y los dólmenes integrados en el túmulo de Mont-Saint-Michel (Carnac Morbihan), Mané-Rutual (Locmariaquer, Morbihan) y Mané-Kerioned B (Carnac, Morbihan) podrían situarse en la misma época. Los yacimientos de África, en las cuevas Galb Budarga y Tuama Budarga, se acotan entre mediados del primer milenio a. C y mediados del primer milenio d. C. En América, las pinturas encontradas en el municipio de Cucurpe, México, parecen las más modernas de todas y podrían haberse pintado en algún momento entre el primer milenio a. C y el s. XVI. Por último, las pinturas encontradas en China, en los abrigos Taorengaole y Elesenhutele, tienen una datación aproximada del Neolítico medio o tardío.

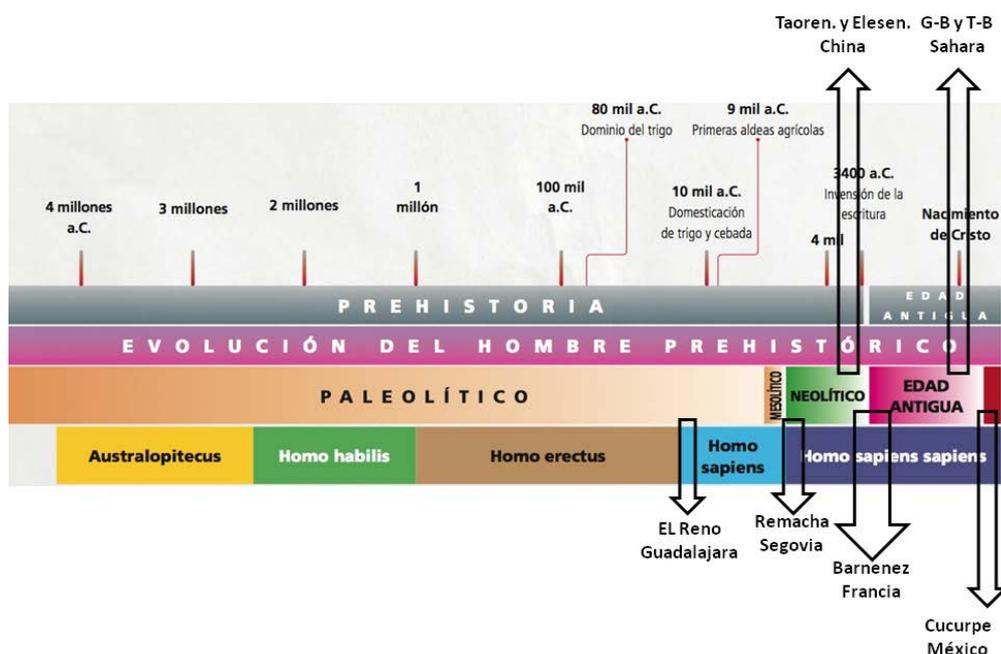


Figura 2. Línea de tiempo donde se sitúan los yacimientos estudiados. Leyenda: Taoren. y Elesen., Taorengaole y Elesenhutele; G-B y T-B, Galb Budarga y Tuama Budarga (imagen extraída de internet^[2] tratada con Microsoft Power Point®).

Es reseñable que tanto las ubicaciones como 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.

1.2. Descripción de yacimientos

Como ya se ha dicho anteriormente, se estudian pictografías rupestres de yacimientos distribuidos entre cuatro continentes: Europa, África, América y Asia.

Europa

Abrigo Remacha, Segovia, España

El abrigo Remacha está situado en el Parque Natural de las Hoces del río Duratón, en la provincia de Segovia, en el centro de España, Fig. 3. Pese a que el río cuenta con dos tramos con hoces, en este trabajo nos centramos en el barranco meridional, puesto que en él se localizan los enclaves de arte postpaleolítico entre los que se halla el abrigo Remacha^[3,4]. A lo largo de este recorrido el Duratón ha ido erosionando las calizas y dolomías, hecho que ha provocado un progresivo hundimiento del río que se ha visto facilitado, a su vez, por la existencia en su lecho de pequeñas cuevas y dolinas, Fig. 4.

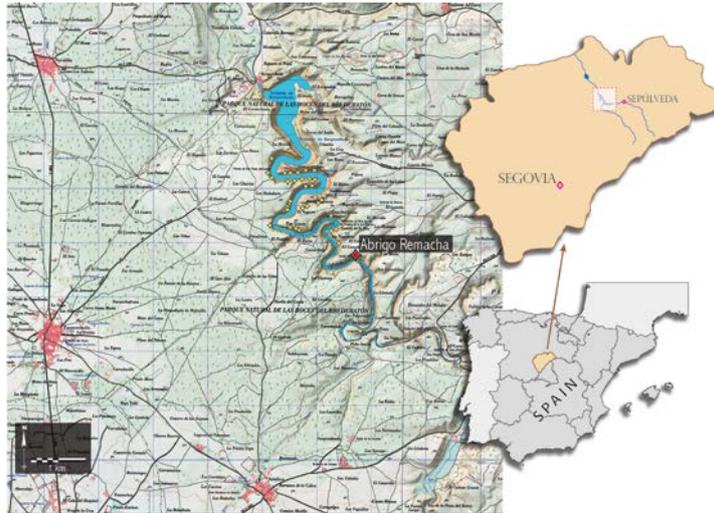


Figura 3. Mapa de ubicación del abrigo Remacha. (Mapa: Juan F. Ruiz).

Desde un punto de vista arqueológico, el poblamiento prehistórico de las Hoces del Duratón se ve condicionado por una serie de factores que facilitan su ocupación: la posesión de un microclima propio que suaviza las temperaturas en época estival e invernal; la presencia de abundantes recursos hídricos que favorecen actividades como la pesca y la caza en su entorno; la existencia en el barranco de un karst que cuenta con numerosas cavidades y abrigos que sirvieron como excelentes refugios naturales para las poblaciones prehistóricas; y la presencia de rocas silíceas asociadas a las calizas que forman dicho barranco, hecho que motivó desplazamientos de diferentes grupos prehistóricos hasta este lugar, en busca de materias primas, tal y como queda constatado desde el Neolítico^[5].

La documentación en esta zona de yacimientos asociados a este período es muy escasa en proporción a la elevada presencia de yacimientos arqueológicos asociados al Neolítico, al Calcolítico y, sobre todo, a la Edad del Bronce.

El Abrigo Remacha es una oquedad natural abierta en el risco del barranco, de naturaleza idéntica a la de otros abrigos o covachas abiertas en los estratos de calizas y arcosas que configuran las paredes, encajonando el tortuoso cauce del cañón con sus peculiares hoces, Fig. 4.



Figura 4. Fotografía del cañón del río Duratón a su paso por el abrigo Remacha. (Foto: Antonio Hernanz).

Su importancia, frente a otros yacimientos, aún inéditos, viene determinada por estar situado a unos 50 m del cauce y por sus dimensiones: una planta de 13,8 m en horizontal, un metro escaso de altura máxima y una profundidad máxima de 1 m; su morfología, un pequeño entrante con el techo en visera, parcialmente desmoronada, y el piso formado por una sola terraza erosionada; la singularidad de las pinturas en el lienzo rocoso, formando un friso corrido del que solo se utilizan 6,50 m. Los dibujos se agrupan en un solo friso en el que se diferencian 7 grupos que aprovechan, como límites diferenciales, grietas u hornacinas marcadas por el relieve. El color empleado es el rojo-granate, uniforme y dominante, más o menos intenso, según el grado de conservación y textura de la aplicación, a excepción de una figura de color rojo y negro-azulado, Fig. 5.



Figura 5. Fotografía del panel de pinturas. (Foto: Luz Cardito Rollán e Ildefonso Ramírez).

Los signos se muestran en una perfecta organización de la superficie, según esquemas adaptados a la topografía, hecho que difiere respecto de otros núcleos y de las concomitancias entre los abrigos del cañón. Las figuras son las de menor tamaño encontrado en la zona: entre

1 y 7 cm. La que hemos denominado “el chamán” mide 5,5 cm. El trazo de las figuras tuvo que ser realizado con pequeños pinceles, utilizando los dedos para barras y puntos.

Dentro del barranco, no es el más monumental de los abrigos pero por su contenido es de los más destacables con tres grandes escenas en la que se aprecian signos de “violencia” entre personajes.

Cueva de El Reno, Guadalajara, España

La cueva de El Reno fue descubierta en el año 1995 dentro de un plan de prospecciones realizado por un equipo de la universidad de Alcalá de Henares. Se localiza al sur de la Sierra de Ayllón, en el término municipal de Valdesotos, al norte de la provincia de Guadalajara, con las coordenadas 3°19'31" E 40°56'55" N del Mapa Geográfico Nacional, hoja 485 de Valdepeñas de la Sierra, Fig. 6.



Figura 6. Ubicación del término municipal de Valdesotos, Guadalajara (mapa elaborado con imágenes de Google Earth, 2015).

Se encuentra a unos 850 m de altura sobre el nivel del mar junto a la margen izquierda del curso alto del río Jarama, dentro de las dolomías margosas del Cretácico Superior. El macizo rocoso donde se forma la cueva se ha fragmentado en varios bloques independientes, de los que el que la contiene se encuentra en una zona intermedia. Todo el conjunto está agrietado y fracturado, produciendo una inestabilidad estructural observable a simple vista.

La entrada de la cueva está protegida por una espesa vegetación, circunstancia que permitió que pasara desapercibida para el público hasta su descubrimiento y que por tanto se

conservara bastante bien. La cavidad tiene un desarrollo breve de orientación N-S, con un vestíbulo y una galería longitudinal pintada de unos 20 m de longitud.

Tiene cinco conjuntos decorados con representaciones paleolíticas, desde la entrada hasta el final de la galería principal. El primero se localiza en el vestíbulo, el segundo en el primer espacio de la galería, el tercero y el cuarto en el centro de su desarrollo, y el quinto al final del mismo. Tanto en el vestíbulo como en la zona del conjunto 3-4 se realizó una excavación en el año 1999 que permitió saber que la cueva no había sido habitada en época paleolítica, estableciéndose la ocupación con toda probabilidad en la terraza exterior sobre el Jarama.



Figura 7. Calco del fondo de la cueva de El Reno con la pintura del caballo. (Imagen: José Javier Alcolea González).

La decoración consta fundamentalmente de figuras animales, caballos, ciervos, toros, un reno que da nombre a la cueva, y signos diversos. Estas imágenes están pintadas en tonos rojos y amarillentos, o grabadas con trazos lineales o piqueteados, empleándose todas esas técnicas en todos los momentos de realización, Fig. 7.

Las figuras que conocemos en la cueva de El Reno son paleolíticas, algunas de una fase arcaica que correspondería con un momento perteneciente por lo menos a la cultura Solutrense, en torno al 18 000 a. C. y otra reciente de época Magdaleniense, en torno al 14 000 a. C.

No poseemos fechas directas de las representaciones, por lo que las que damos se basan en criterios estilísticos (Rodrigo de Balbín Behrmann y José Javier Alcolea González). El grupo de arqueólogos ha tomado muestras para la datación de las costras que se superponen a las figuras por el procedimiento de series de uranio-torio ($^{238}\text{U} - ^{234}\text{U} - ^{230}\text{Th}$), cuyos resultados aún no están disponibles.

Monumentos de Bretaña, Francia

En el área de Bretaña se estudian una serie de yacimientos distribuidos por la región en lo que es considerado el mayor grupo de monumentos decorados de la fachada atlántica, Fig. 8. Es la mayor expresión de megalitismo del oeste de Francia. El desafío de esta campaña estribaba en

dos vertientes: una de tipo químico, de análisis *in situ*, y otra de tipo arqueológico, y es que durante mucho tiempo se ha considerado que estos monumentos megalíticos solo estaban decorados con grabados sin pigmento alguno^[6-9]. De hecho, la aceptación de pigmentos en este tipo de yacimientos arqueológicos solo se consideraba para el Noroeste de la Península Ibérica.

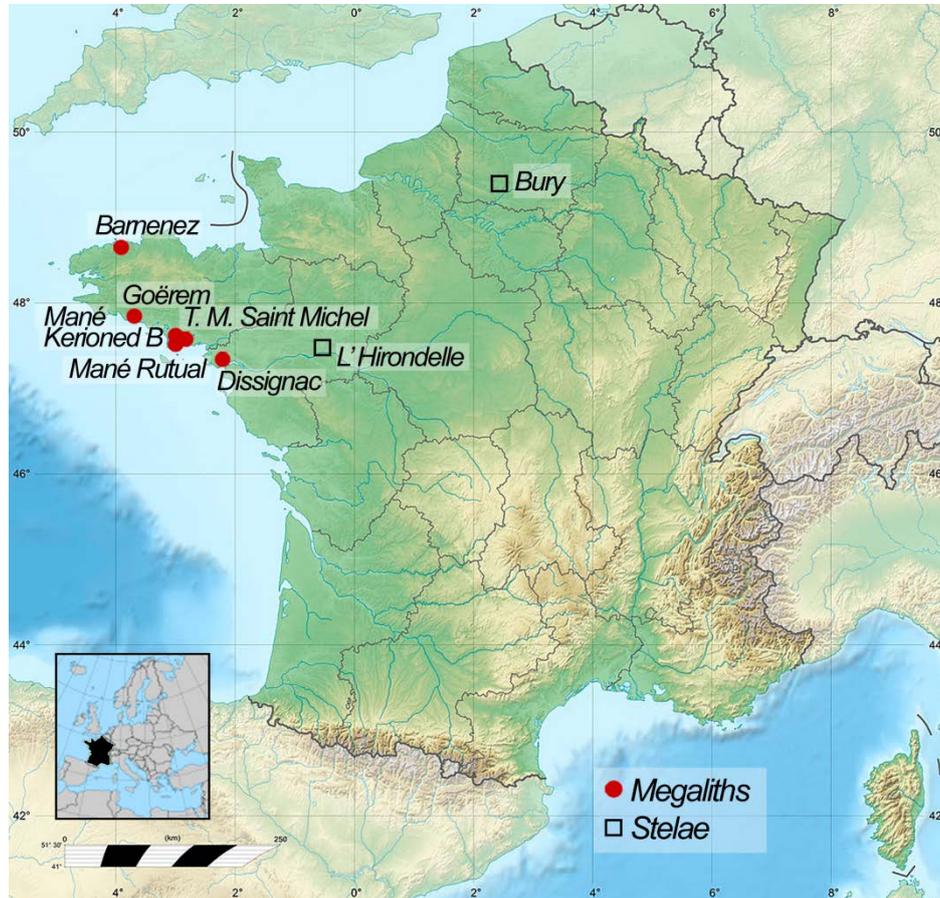


Figura 8. Mapa de yacimientos megalíticos estudiados en Francia. (Mapa: Primitiva Bueno y Rodrigo de Balbín).

De toda la serie de expresiones artísticas que se encuentran en Bretaña se escogieron las más representativas a criterio de los arqueólogos: las cámaras A y H del túmulo de Barnenez (Plouezoc'h, Finistère), Fig. 10, a); la galería de Goërem (Gâvres, Morbihan), los monumentos de Dissignac (Saint-Nazaire, Loire-Atlantique) y los dólmenes integrados en el túmulo de Mont-Saint-Michel (Carnac Morbihan)^[10]. Se seleccionaron además otros monumentos cuya conservación se ha visto amenazada por el vandalismo al no estar protegida su entrada y cuya restauración aún es posible: Mané-Rutual (Locmariaquer, Morbihan) y Mané-Kerioned B (Carnac, Morbihan), Fig. 9.



Figura 9. Imágenes de algunos yacimientos megalíticos de Bretaña, Francia.

Se estudiaron también dos estelas: L'Hirondelle (Bois de Fourgon, Avrillé, Vendée)^[11], Fig. 10, b), y la estela de Saint-Claude (Bury, Oise)^[12]; estas estelas relacionan figuras antropomorfas con el contexto del noroeste Atlántico además de que, en concreto, la estela de L'Hirondelle al encontrarse al aire libre prueba que la existencia de complejos decorados a la intemperie no solo se circunscribe al área mediterránea.

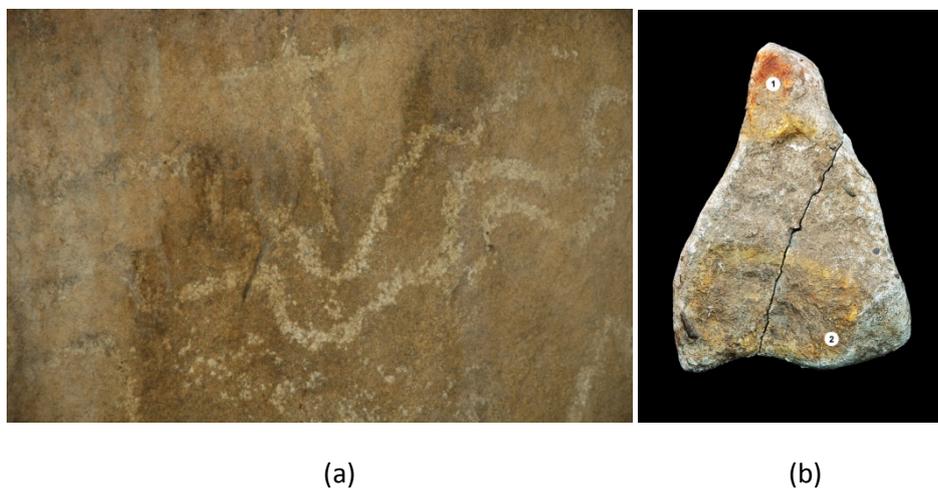


Figura 10. (a) Grabado y pintura en la cámara H del túmulo de Barnenez; (b) Estela de la excavación megalítica de L'Hirondelle (Bois de Fourgon, Avrillé, Vendée, France). Los puntos (1, 2) señalan las extracciones de las micromuestras de pintura. (Foto: P. Bueno y R. de Balbín-Behrmann).

África

Abrigos Galb Budarga y Tuama Budarga

Los abrigos rupestres de Galb Budarga y de Tuama Budarga, Figs. 12 y 13, se encuentran situados en el extremo suroriental del Sahara Occidental, en la proximidad de la frontera con Mauritania. Forman parte de la alineación montañosa de Galabt Duguech que, con trazado NE-SO, discurre pocos kilómetros al oeste del enclave Duguech, en el sector SE de la región saharauí del Tiris, Fig. 11. Ambos se encuentran relativamente próximos: Galb Budarga es el más septentrional, hallándose a unos 3750 km al NO de Tuama Budarga.



Figura 11. Mapa de la ubicación de los abrigos Galb Budarga y Tuama Budarga en el Sahara Occidental. (Mapa: Andoni Sáenz de Buruaga).

Se descubrieron en febrero de 2011, en el transcurso de una campaña de prospecciones arqueológicas y medioambientales que un equipo de la Universidad del País Vasco (UPV-EHU) y del Ministerio de Cultura de la República Árabe Saharaui Democrática (RASD), dirigido por el Prof. Andoni Sáenz de Buruaga, llevó a cabo en la gran planicie del Tiris. Un proyecto conjunto, por otra parte, que viene realizándose en estas tierras, de forma sistemática, desde 2005^[13,14].



Figura 12. Imágenes del abrigo Galb Budarga y su entorno. (Foto: Andoni Sáenz de Buruaga).

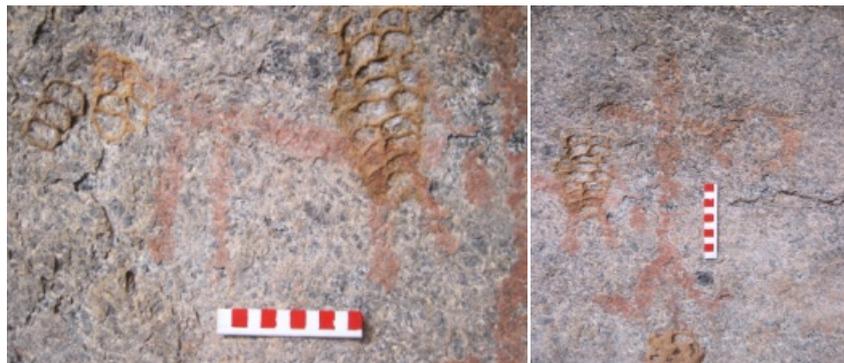


Figura 13. Imágenes del abrigo Tuama Budarga y su entorno. (Foto: Andoni Sáenz de Buruaga).



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 14. Fotografías de algunas pinturas de los yacimientos de (a, b) Galb Budarga y (c, d) Tuama Budarga. Las escalas incluidas en las fotos tienen una longitud de 10 cm.

Se trata de sendas cavidades con representaciones pictóricas que, si bien diferenciadas cromática y temáticamente, pueden ser situadas dentro de la misma etapa artística de las producciones ornamentales del occidente del Sahara, Fig. 14. Galb Budarga está caracterizada

por representaciones de temática animal ejecutadas con pigmentos blanquecinos. Por su parte, Tuama Budarga, además de algunos motivos zoomorfos, aporta como muestra más relevante un notable conjunto de antiguas escrituras beréberes, todas ellas plasmadas con tintas rojizas. A pesar de sus diferencias, ambos repertorios, sin embargo, pueden relacionarse crono-estilísticamente con la denominada clásicamente etapa “líbico-beréber” de la secuencia artística sahariana, probablemente entre mediados del I milenio a. C. y mediados del I milenio d. C. (A. Sáenz de Buruaga, Universidad del País Vasco (UPV-EHU), Vizcaya, comunicación personal, 17 de junio de 2013).

América

Cueva del Arco y Cueva Blanca de la Pulsera, América

En el Norte de México se ubica el área arqueológica más extensa del territorio mexicano, Fig. 15. Diversos equipos de investigación desarrollan proyectos en esta árida zona en busca de evidencias de los primeros pobladores. El arte rupestre, situado en cavidades, cantiles y rocas al aire libre, es uno de los objetos más importantes de estos estudios sobre los grupos de cazadores-pescadores-recolectores y sobre las primeras sociedades agrícolas de Norteamérica.

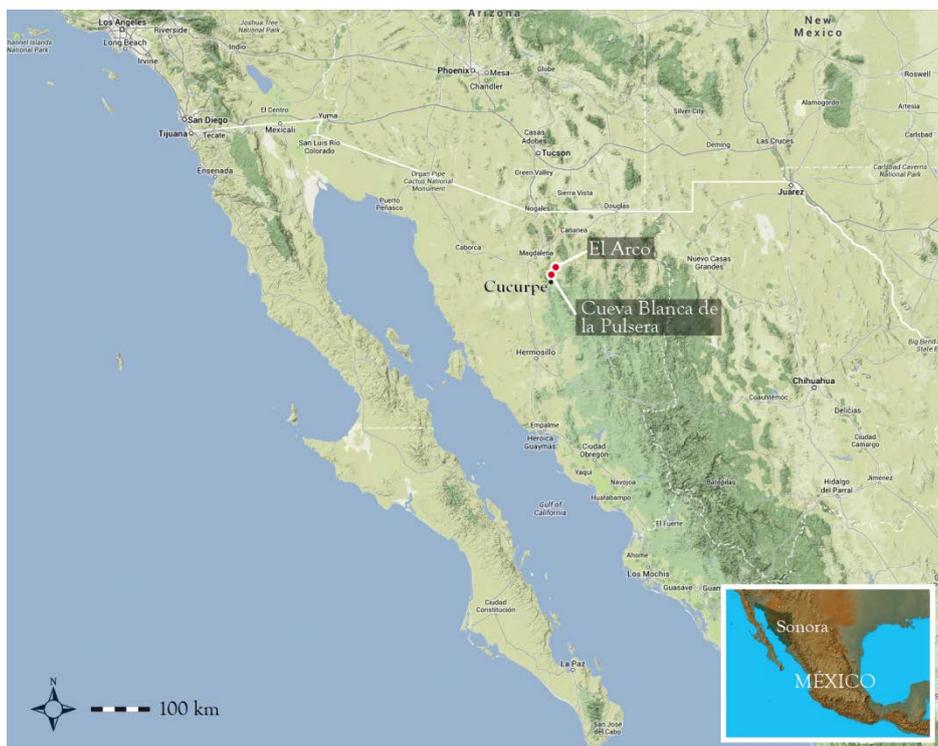


Figura 15. Mapa de localización de las cuevas El Arco y Blanca de la Pulsera, México. (Mapa: Ramón Viñas).



Figura 16. Fotografía del entorno de las cuevas del municipio de Cucurpe, México (Foto: Ramón Viñas).

Entre los años 2007 y 2009 el IPHES (Institut Català de Paleontologia Humana i Evolució Social), en colaboración con el INAH (Instituto Nacional de Antropología e Historia), llevó a cabo una serie de visitas por los estados de Sonora y Baja California con las que se articuló el proyecto “Investigaciones prehistóricas en el Noroeste de México: Baja California Sur y Sonora”, en el que participaron distintas universidades e instituciones españolas y mexicanas. El objetivo principal fue registrar, documentar y obtener algunas muestras (micro-extracciones) para realizar dataciones y análisis de los pigmentos de pinturas rupestres. Por su interés temático, estilístico y cronocultural, se seleccionaron las cuevas de El Arco y Blanca de la Pulsera por resguardar composiciones pictográficas complejas, así como diversos tipos de grabados, Figs. 15-17. Ambos conjuntos se hallan ubicados en niveles de tobas volcánicas y dentro de la región del río Saracachi, a pocos kilómetros al Este de la población de Cucurpe, entre las ciudades de Hermosillo y Nogales (Sonora) ^[15,16].



Figura 17. Fotografía de la Cueva del Arco. (Foto: Ramón Viñas)

La Cueva del Arco, Figs. 16-18, es un abrigo de 17 m de longitud, 1,40 m de altura y 1,65 m de profundidad. Contiene un panel pintado con unas 900 figuras. El tamaño medio de las pictografías gira en torno a los 20 cm de longitud y ocupan toda la pared desde el techo hasta el suelo. Están pintadas con tonos rojizos y castaño oscuro y toda la iconografía se enmarca en un estilo esquemático-abstracto. El repertorio iconográfico comprende representaciones humanas, animales, elementos geométricos y signos abstractos. Son frecuentes los adornos y tocados en la cabeza y las figuras humanas con las piernas en cuclillas y en posición de parto. Entre la fauna destacan los perros o coyotes, lagartos y posibles batracios. Sin embargo, el temario más amplio lo integran los alineamientos de puntos, las cenefas de zigzags, los trazos quebrados, los rombos, los círculos, las cuadrículas y las estructuras complejas con elementos geométricos, que configuran una compleja y enmarañada temática de carácter ritual.



Figura 18. Imágenes de las pinturas en la Cueva del Arco. Las escalas incluidas en las fotos tienen una longitud de 10 cm. (Foto: Ramón Viñas)

La Cueva Blanca de la Pulsera consiste en un gran abrigo de 40 m de longitud, 12 m de profundidad y 12 m de altura. Sus paneles ofrecen menos elementos que la anterior, pero de mayor tamaño y con una gama cromática más amplia (anaranjado, rojo, carmín y blanco).



Figura 19. Imágenes de las pinturas en Cueva Blanca de la Pulsera. Las escalas incluidas en las fotos tienen una longitud de 10 cm. (Foto: Ramón Viñas)

El panel pintado ofrece 120 figuras localizadas en la parte interna de la cavidad donde destacan tres personajes en blanco, posiblemente femeninos, con tocados en la cabeza en forma de antenas y rodeados de supuestas estructuras y cobertores ceremoniales. Tanto en el

interior como en el exterior de la cavidad existen núcleos de grabados, así como cúpulas y morteros fijos de diversos tamaños, Fig. 19^[17-19].

Entre los conjuntos rupestres del Norte de México y el SO de los Estados Unidos existe un antiguo y amplio sustrato cultural que subsiste en el tiempo. Este sustrato ha propiciado, en las regiones desérticas de Sonora, Chihuahua, Arizona, Nuevo México, Tejas y Utah, y en las áreas de los ríos Grande, Colorado, Gila y Pecos, diversos estilos rupestres como el estilo abstracto de la Gran Cuenca, el polícromo de Chihuahua, el lineal del Cañón de Glen, el del petroglifo de Gila, Calendaria, Mogollón y Jornada y el arte rupestre Anazasi, además de los más modernos Apache y el Histórico Navajo, entre otros ^[19]. Manifestaciones que, por una parte, fueron realizadas por grupos de cazadores-pescadores-recolectores (algunos de ellos alcanzaron el periodo histórico), y por otra, por los primeros grupos agrícolas seminómadas y sedentarios que, hasta hace un siglo aproximadamente, siguieron con sus prácticas rupestres; entre ellos se cita a los papago, los ute y los seri^[17].

Por el momento, las pinturas rupestres de los abrigos de Cucurpe pueden encuadrarse dentro del estilo abstracto de la Gran Cuenca y del petroglifo de Gila, que se desarrollaron entre el primer milenio a. C. y el siglo XIV aproximadamente. Las pinturas rupestres, de donde provienen las micromuestras analizadas en esta investigación, presentan similitudes formales con otros conjuntos de grabados rupestres o petroglifos de Sonora, como La Proveedora ^[20], situados muy cerca del yacimiento de Trincheras (Estado de Nogales, México). Este conjunto arqueológico muestra varias fases con una primera etapa precerámica y otras plenamente agrícolas denominadas como Cultura Trincheras ^[18,19].

Asia

Abrigos Taorengaole y Elesenhutele, Región Autónoma de Mongolia Interior, China

En el centro-norte de China, en la Región Autónoma de Mongolia Interior, se encuentran los yacimientos arqueológicos de los abrigos Taorengaole y Elesenhutele, Fig. 20. Su descubrimiento es muy reciente y se remonta al año 2010 para el abrigo Taorengaole y al 1998 para el abrigo Elesenhutele. En ambos yacimientos aparecen unas pinturas sobre el panel rocoso cuya datación no ha sido establecida todavía, Fig. 21. Sin embargo, el Prof. Nai'ang Wang de la Universidad de Lanzhou (College of Earth and Environmental Sciences, Center for Hydrologic Cycle and Water Resources in Arid Region), director de los estudios realizados en esta región, propone que las pictografías de estos yacimientos corresponden al Neolítico medio o tardío. Otros autores fechan estas pictografías unos 30 000 años a. C. pero no existen evidencias científicas que apoyen esta última hipótesis.

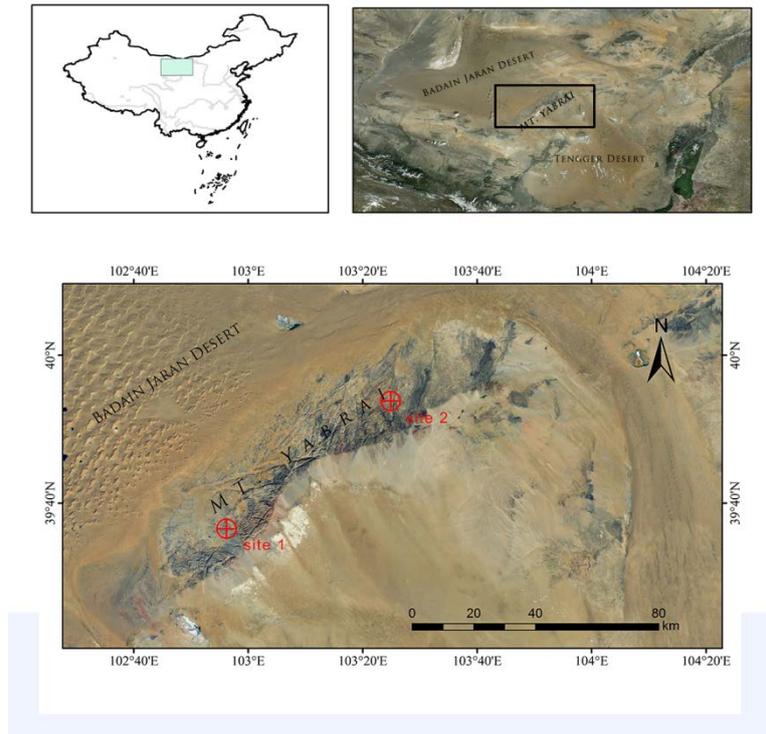


Figura 20. Localización de los yacimientos de China: yacimiento 1 (site 1) Taorengaole; yacimiento 2 (site 2) Elesenhutele. (Mapas: Jinlong Chang, Universidad de Lanzhou)



Figura 21. Imagen de una de las pictografías encontradas en el abrigo Taorengaole. (Foto: Jinlong Chang, Universidad de Lanzhou)

1.3. Interés en el estudio de los yacimientos

Cada uno de los yacimientos que aquí se estudian suscita un interés particular por sus características arqueológicas, geográficas y cronológicas. Así, de los dos yacimientos de la península Ibérica, el abrigo Remacha contiene figuras antropomorfas de color rojo y una pictografía antropomorfa bicolor negro-azulado. Un color, este último, muy extraño en pintura rupestre siendo el primer caso conocido que se da del uso de este color y cuyo pigmento mineral no se ha encontrado en ningún otro yacimiento. Por otra parte la cueva de El Reno, de muy reciente descubrimiento, alberga pinturas del Paleolítico cuyo análisis químico no se había hecho previamente. Los análisis de los yacimientos de la Bretaña, alguno de ellos

catalogado como *monumento histórico de Francia* (monumento megalítico de Barnenez), que se han enumerado en el apartado anterior, resultan un desafío para el concepto arqueológico de los monumentos megalíticos de la costa atlántica francesa ^[8,9]. Aceptados por la Arqueología como monumentos decorados solo con grabados en la piedra, su estudio dará veracidad o no a estas afirmaciones y, en su caso, el hallazgo de restos de pigmentos en los surcos o alrededores de los grabados daría lugar a una revisión del arte megalítico francés de la vertiente atlántica. Las cuevas encontradas en el Sahara sudoccidental contienen unas pictografías de trazo grueso de colores blancos, un color no muy usual en pintura rupestre, además de otras pinturas en tonos naranjas de diferente intensidad; algunas de ellas podrían representar una aproximación a una escritura primigenia. Los abrigos estudiados del municipio de Cucurpe, en México, contienen una amplia representación iconográfica de diversos colores que no ha sido sometida anteriormente a análisis fisicoquímicos. Por último, no hay documentadas en la bibliografía científica muchas referencias sobre estudios fisicoquímicos de pinturas rupestres en la Región Autónoma de Mongolia Interior, China. El estudio que llevamos a cabo de los yacimientos de la montaña Yabray es pionero en este campo.

El hecho de que para esta investigación se haya dispuesto de muestras de pinturas rupestres de cuatro continentes ofrece un ámbito de estudio especialmente interesante.

Por otro lado, desde hace unos años han aparecido en el mercado de la instrumentación científica microscopios Raman portátiles que permiten registrar espectros Raman en un amplio intervalo de números de ondas (p. ej. región Stokes de 65-4000 cm^{-1}), alta sensibilidad, objetivos 20x y 50x y cámaras de vídeo para focalización. Con ellos es posible hacer estudios *in situ* sin necesidad de extraer muestras, algo muy importante en estudios de obras de arte. Resulta pues muy interesante comprobar si estos microscopios son apropiados para el estudio de pinturas rupestres. Un desafío para el trabajo de campo con esta instrumentación, sometida a luz solar, viento, polvo, temperaturas extremas y carencia de red eléctrica.

El estudio en las últimas décadas de pinturas rupestres mediante espectroscopía Raman y otras técnicas complementarias de análisis e identificación ha puesto en evidencia lo que la Arqueología postulaba desde hacía años, que las pinturas prehistóricas tienen una paleta de colores muy escasa, supeditada a los minerales coloreados que se encontraban al alcance de los yacimientos cercanos; en otros casos a pigmentos importados de otros lugares pero siempre de vetas minerales de fácil acceso. De cualquier manera los materiales que se usaban para pintar las paredes rocosas se reducían a rojos, cuyo origen está en óxidos de hierro como hematites; amarillos o los ocre, provenientes de otros óxidos o hidróxidos de hierro como la goethita; y negros, que en su mayor parte son carbón amorfo y, ocasionalmente, óxidos de manganeso ^[21,22].

La incomunicación total que existía entre los habitantes de cada uno de estos yacimientos, no solo por espacio geográfico sino sobre todo por espacio temporal, permite comparar hasta qué punto los pigmentos y las técnicas pictóricas eran similares o diferían de unos a otros y en qué medida. De toda la paleta de colores, el rojo es con creces el más empleado. Unido a este hecho se encuentra que el mineral con el que se consiguen la mayor parte de las coloraciones rojizas, hematites, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tiene un espectro en Raman que ofrece a día de hoy algunas incógnitas. Si bien las bandas Raman de hematites están perfectamente asignadas mediante

análisis de coordenadas normales ^[23], aparece, por sistema y de forma persistente en prácticamente todos los espectros, una banda no esperada cuya asignación se propone en esta tesis. Puesto que es de esperar que la hematites esté presente en las muestras de pintura roja estudiadas se podría hacer un estudio comparativo de los espectros de hematites procedente de los diferentes yacimientos, perfiles de espectros correspondientes a épocas distintas, a minerales de diferente origen y a posibles tratamientos diferentes. Por otro lado, teniendo en cuenta las investigaciones que sugieren el posible calentamiento de pigmentos antes de ser utilizados por los artistas prehistóricos para alterar su color y otras propiedades ^[24], y dados los cambios de fase y transformaciones que sufren las estructuras cristalinas de los óxidos y oxihidróxidos de hierro con la temperatura ^[25-27], se propone un estudio de las alteraciones que sufre el espectro Raman de la hematites con la temperatura mediante espectroscopía Raman. Sería interesante observar si la banda de hematites no asignada resulta afectada por los cambios de temperatura, detectar posibles cambios de fase y estimar, en su caso, los valores de las variables termodinámicas asociadas.

1.4. Técnicas espectroscópicas

Las técnicas espectroscópicas incluyen una amplia gama de métodos analíticos basados en la espectroscopía atómica y molecular. En términos generales la espectroscopía estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia, si bien en los últimos tiempos se ha ampliado el concepto incluyendo interacciones con ondas acústicas o con haces de partículas como iones o electrones. La espectrometría es por tanto la medición de la intensidad de la radiación gracias a un detector fotoeléctrico u otro tipo de dispositivo electrónico en función de la energía de dicha radiación. La radiación 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 particular.

Cada una de estas técnicas tiene aplicaciones analíticas distintas. Debido a las características especiales de la espectroscopía Raman resulta un método extraordinariamente útil para analizar objetos del Patrimonio Cultural como es el caso de las pinturas rupestres. Sus ventajas como técnica analítica frente a otras técnicas hacen de ella una herramienta imprescindible para conocer la composición de los materiales presentes en los paneles pictóricos. A continuación un somero repaso de la técnica y de su desarrollo histórico.

El efecto Raman fue descubierto por el físico indio Chandrasekhara Raman en 1928 (Premio Nobel de Física en 1930). La espectroscopía Raman ofrece información sobre las vibraciones moleculares y de la red cristalina y por lo tanto es sensible a la composición, enlaces, entorno químico, fases y estructura cristalina de la muestra. Por esa razón resulta un método ideal de identificación de materiales en cualquier estado de la materia. El fenómeno de dispersión de la luz a consecuencia del choque inelástico de un fotón con una molécula es el origen de este efecto que ocurre aproximadamente en un fotón de cada 10^7 fotones que interaccionan con la muestra ofreciendo una débil señal, por lo que durante mucho tiempo después de su descubrimiento la espectroscopía Raman quedó relegada a un segundo plano. En la Fig. 22 se muestran algunos de los cambios de energía que pueden ocurrir cuando un fotón interacciona con la materia: 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.

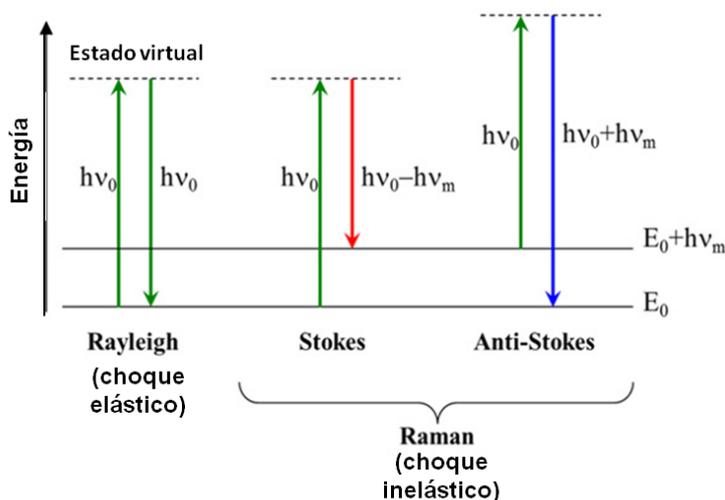


Figura 22. Esquema energético del efecto Raman.

Pero no solo la débil señal suponía un problema sino que en muchas ocasiones la radiación de fluorescencia emitida por la muestra enmascaraba las bandas Raman y resultaba imposible distinguirlas. Aproximadamente en la década de los años 90 el desarrollo tecnológico e instrumental mejoró significativamente la relación señal/ruido obtenida a pesar de la inherente debilidad del efecto Raman. Así empezó a convertirse en un método ideal de análisis en muchos campos, especialmente en el estudio de obras de arte. Las mejoras se notaron en el mayor rendimiento de las configuraciones ópticas de los instrumentos, los mejores filtros Rayleigh, los láseres a mayores longitudes de onda que minimizaban la fluorescencia y los sensibles detectores con dispositivos de carga acoplada (CCD, Charge-Coupled Device) de alta sensibilidad, especialmente a bajas temperaturas. Posteriormente se adaptó al espectrómetro Raman un microscopio óptico que aumentó la versatilidad del método permitiendo el análisis selectivo de componentes de una muestra heterogénea a escala microscópica y reduciendo al mismo tiempo la cantidad de muestra necesaria para su análisis. La recogida confocal de luz en microscopios confocales^[28,29] ha permitido alcanzar con facilidad resoluciones laterales de 1 o 2 μm y axiales de 0,30 μm , microestratigrafías de materiales transparentes e imágenes Raman de gran resolución^[30,31]. Si a estas ventajas añadimos que es una técnica no destructiva que permite el análisis de la muestra tantas veces como sea necesario y que la cantidad necesaria puede ser tan pequeña como las resoluciones indicadas, resulta que la espectroscopía Raman se convierte en una imprescindible herramienta para el estudio de muestras de gran valor como pueden ser las pinturas rupestres. Es evidente que el celo con el que deben ser conservadas implica el menor deterioro posible en la extracción de micromuestras de la superficie pintada y en el mejor de los casos evitar por completo la extracción de muestra

alguna. Esto último es posible gracias a los nuevos microscopios de espectroscopía Raman portátiles que en condiciones moderadamente aceptables dan excelentes resultados permitiendo estudios *in situ* ^[1].

Sin embargo, para ser rigurosos es preciso mencionar ciertos inconvenientes de la técnica como por ejemplo las dificultades para hacer análisis cuantitativo debido a efectos de los parámetros individuales del instrumento usado y a la debilidad del efecto Raman, o bien a su incapacidad para analizar muestras metálicas puras. Como se ha señalado más arriba, si bien los avances instrumentales han minimizado los problemas de la radiación de fluorescencia, no se han eliminado del todo y este efecto resulta un invitado indeseado en algunas muestras que contienen arcillas u otros materiales de origen orgánico ^[32-36].

Si bien la espectroscopía Raman aparece en numerosas ocasiones complementada con la espectroscopía IR, esta última no se ha utilizado en este estudio. Aunque también es una técnica de espectroscopía de vibración, los fundamentos fisicoquímicos en los que se basan ambos tipos de espectroscopía son diferentes; en el efecto Raman interviene la polarizabilidad de la molécula mientras que en la espectroscopía IR interviene el momento de dipolo eléctrico de la molécula. La región por debajo de los 400 cm⁻¹, donde aparecen la mayoría de las bandas de vibración en los compuestos inorgánicos y sus modos de vibración de red cristalina, no resulta fácilmente accesible para la espectroscopía IR mientras que sí lo es en espectroscopía Raman. Además las bandas Raman de compuestos inorgánicos suelen ser más estrechas que las que se observan en IR, lo que facilita la asignación de bandas en mezclas de componentes y en materiales heterogéneos. El agua y el CO₂ absorben muy intensamente en IR por lo que, en general, presentan muchos problemas en la preparación de la muestra y registro de espectros. Por el contrario, estas moléculas no dan problemas en el intervalo espectral usual en Raman, haciendo el análisis más sencillo. Por otro lado, la menor longitud de onda de la radiación visible, comúnmente usada en Raman, en comparación con la de la radiación IR, permite alcanzar resoluciones espaciales de un orden de magnitud mejor en los microscopios Raman (~1-2 μm) que en los IR (~20 μm). En el mejor de los casos, y sin tener en cuenta factores como la imperfección de lentes y desalineamientos, la observación de estructuras de tamaño inferior a la longitud de onda de la radiación empleada en un microscopio no puede sobrepasar el límite de difracción de Abbe, ecuación [1]. Si se usa una radiación de longitud de onda λ, en un medio con índice de refracción *n* y que converge con un ángulo θ hacia un foco genera una mancha circular de radio:

$$d = \lambda / (2n \text{ sen } \vartheta) \quad [1]$$

El término *n*senθ es la denominada apertura numérica (notación NA, “numerical aperture”, de los objetivos de los microscopios). Por ejemplo, si usamos luz verde de unos 500 nm y una NA de 1 el límite de Abbe es en torno a $d = \lambda/2 = 250 \text{ nm}$ (0,25 μm). Sin embargo, en un microscopio IR, si consideramos una región espectral IR típica en los minerales, por ejemplo la de una banda intensa del mineral hematites correspondiente a un modo de combinación de vibraciones de red (fonones) A_{2u} + E_u que aparece a 526 cm⁻¹^[23] (190011 nm ~ 20 μm), con un NA de 1, el límite de Abbe es del orden de 10 μm. Es decir, el límite de Abbe empeoraría en un factor 40 respecto al de la luz verde en el visible.

En el estado sólido el espectro de moléculas o unidades iónicas cambia con respecto a su estado gaseoso o líquido. Las bandas pueden sufrir desplazamientos de números de ondas, cambios de anchura media, desdoblarse en componentes e incluso aparecer bandas adicionales que no están permitidas en moléculas individuales o libres. Pero en general el efecto más observado en análisis cristalinos es el desplazamiento de las bandas a mayores o menores números de ondas cuyas causas pueden ser^[37]:

- Debilitamiento de los enlaces intramoleculares para equilibrar fuerzas con los enlaces intermoleculares (o en el caso de sólidos iónicos, dentro y fuera de la celdilla unidad en el cristal), con lo que hay un desplazamiento como consecuencia de la disminución de las respectivas constantes de fuerza interna.
- Un cambio en la polaridad o en la naturaleza de los enlaces intramoleculares.
- Fuerzas repulsivas en la red que solo pueden causar un desplazamiento a menores números de ondas.
- Acoplamiento intermolecular de modos normales de vibración que pueden producir ambos desplazamientos, a menores o mayores números de ondas.
- Incremento de las vibraciones anarmónicas, especialmente en el caso de modos de flexión del enlace de hidrógeno en moléculas XH que son desplazados a la zona de menor número de ondas debido al debilitamiento del enlace XH.

Aproximadamente el desplazamiento que se experimenta debido a un debilitamiento de las constantes de fuerza intramoleculares no excede los 20-40 cm^{-1} .

En el caso de las anchuras medias de banda, en general las bandas de los monocristales, o sólidos cristalinos bien ordenados son más estrechas que las de los gases y líquidos ya que las interacciones en la red cristalina sobre el oscilador molecular son las mismas en todo el cristal, mientras que en sólidos desordenados o amorfos las interacciones varían por la pérdida de simetría, llegando a ser aleatorias en líquidos y gases.

2. OBJETIVOS

Esta tesis pretende alcanzar dos tipos de objetivos bien diferenciados, que podrían considerarse dos etapas de la investigación. La primera de ellas, de tipo analítico con consecuencias arqueológicas, se dedicó a determinar la composición de los materiales presentes en los paneles pictóricos de los yacimientos estudiados: pigmentos, aditivos, sustratos rocosos, recubrimientos, acreciones, alteraciones, contaminantes, etc., así como su distribución microestratigráfica. Todo ello aportó una importante información sobre la técnica empleada para realizar las pictografías, posibles relaciones entre ellas, identificación de deterioros y sus posibles causas, secuencias microestratigráficas de depósitos sobre la roca soporte, todo ello de indudable interés para arqueólogos y autoridades responsables de la conservación de estos yacimientos. Los materiales detectados sirven de base para considerar la posible autenticidad de las pictografías. En los casos en los que se detecte materia orgánica, restos de aglutinante orgánico, carbón, etc., cabría la posibilidad de proceder a una datación por espectroscopía de masas atómicas de carbono 14 (AMS ^{14}C), también conocida como datación por radiocarbono, y que es fundamental en estudios prehistóricos.

Asimismo, el conocimiento de los materiales presentes en cada yacimiento es básico para determinar su estado de conservación, posibles deterioros, sus causas, medidas a adoptar, así como para acometer cualquier proyecto de restauración.

La siguiente etapa se dedicó a comparar los espectros obtenidos en los distintos yacimientos y establecer posibles materiales comunes. Estudios previos^[38-41] indican que es muy frecuente el uso de pintura roja en la prehistoria usando hematites como pigmento principal. Asimismo, se especula sobre el calentamiento previo de minerales de hierro por parte de los artistas prehistóricos para conseguir tonalidades apropiadas de esta pintura roja. Por todo ello, se plantea en esta tesis la asignación de una banda Raman de hematites no bien resuelta previamente, los cambios que sufre este mineral con la temperatura y la estimación de variables termodinámicas asociadas a las alteraciones térmicas del mismo.

Los objetivos de la tesis se pueden concretar en los siguientes puntos:

1. Identificación mediante microespectroscopía Raman ($\mu\text{-ER}$) de la composición de los materiales presentes en las muestras de cada yacimiento arqueológico.
2. Determinar causas de posibles deterioros de los paneles pictóricos y proponer recomendaciones de conservación en cada caso.
3. Determinar la posibilidad de datación por radiocarbono (AMS ^{14}C) de las pinturas.
4. Comparar los espectros Raman de pigmentos comunes en los yacimientos.
5. Determinar posibles cambios del espectro Raman de hematites por calentamiento.
6. Asignar una banda Raman de hematites no prevista teóricamente por análisis de coordenadas normales. Determinar sus posibles cambios con la temperatura.
7. Estimar la variación de entalpía asociada a posibles alteraciones térmicas de la hematites.

3. METODOLOGÍA

3.1. Técnicas experimentales

Para el estudio de los materiales presentes en los yacimientos arqueológicos, así como de otras muestras, se han utilizado diferentes técnicas instrumentales, tanto de laboratorio como portátiles.

La ventaja de la μ -ER sobre la espectroscopía Raman "macroscópica" estriba en la posibilidad de seleccionar los puntos a analizar. Mientras que la espectroscopía Raman resulta apropiada para muestras homogéneas donde la dispersión Raman da información de toda la superficie irradiada por el láser sin posibilidad de escoger un punto microscópico concreto, la μ -ER puede distinguir una zona microscópica gracias al acoplamiento de un microscopio y por tanto es especialmente apropiada para muestras heterogéneas. Así, para el caso que nos ocupa en esta tesis, la práctica totalidad de las muestras estudiadas constituyen una mezcla de microcristales minerales algunos de los cuales tienen un tamaño incluso menor de 1 μm de diámetro. El microscopio confocal permite dirigir el haz de luz láser sobre un punto a una profundidad concreta en la muestra y recibir la dispersión Raman resultante en esa zona focalizada^[42]. La importancia de esta técnica instrumental para el estudio de muestras arqueológicas está en poder obtener información de la composición de la muestra así como de descubrir compuestos traza que podrían evidenciar la autenticidad o no de los restos arqueológicos.

La microscopía Raman tiene dos vertientes ópticas bien diferenciadas: la focalización de la radiación láser incidente en la muestra y la recogida de la luz dispersada.

Microscopía confocal^[43]

En un microscopio confocal, la muestra es irradiada con el haz láser filtrado por un pequeño diafragma confocal "pinhole" de iluminación que elimina la aparición de anillos de difracción y de la radiación procedente del entorno del punto focalizado. Esto produce un estrechamiento del punto de radiación limpia que se dirige sobre la muestra. La radiación Raman dispersada se recoge mediante un objetivo de apertura ancha y se focaliza en un pequeño diafragma ajustable colocado en el plano imagen del microscopio. Un divisor de haz asegura una iluminación coaxial y una recogida de la luz mediante el mismo objetivo en configuración de 180°. La conjugación óptica exacta de estos con el punto iluminado en el plano objeto asegura que solo la luz procedente de la región de la muestra, que coincide exactamente con el punto de iluminación, se transmita al analizador espectral y al detector. Los dos efectos de filtrado espacial (para iluminación y recogida) multiplican e incrementan la resolución espacial por la eliminación de la luz desviada de las regiones de muestra fuera de foco. Esta configuración explica la habilidad del sistema para suministrar un seccionado óptico.

Con esta técnica se obtiene una mejora importante tanto en el contraste como en la resolución espacial cuando un punto iluminado se focaliza en el límite de difracción sobre la muestra, mientras la imagen amplificada del punto de iluminación se analiza a través de un diafragma confocal. A diferencia de la microscopía convencional, donde se ilumina todo el campo, el sistema confocal mide, en cada momento, la intensidad de la luz reflejada o transmitida por un área de muestra muy pequeña, Fig. 23.

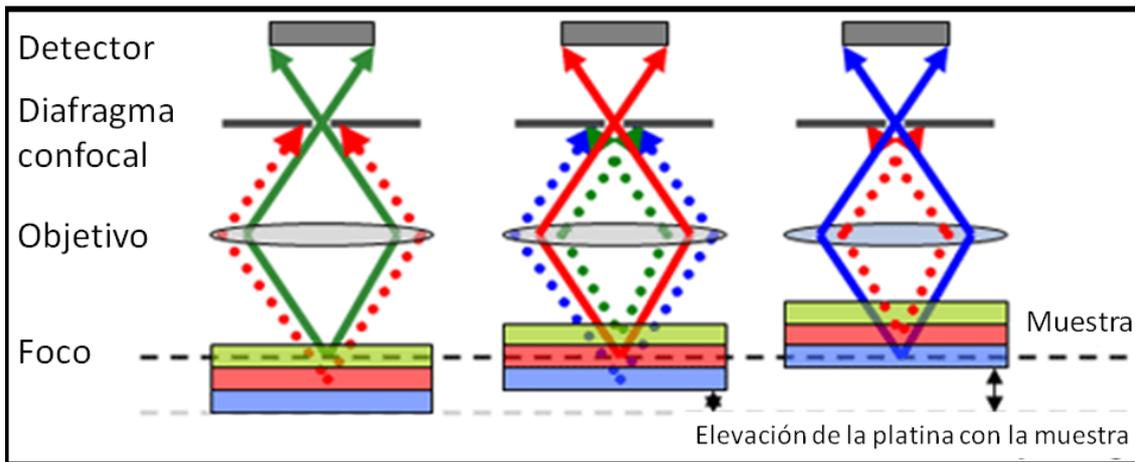


Figura 23. Esquema del efecto de filtrado confocal de la dispersión Raman que se recoge en el detector.

Las características esenciales de la microscopía confocal son:

- Una conjugación óptica exacta sobre la muestra de las aperturas de diafragma confocal, que se emplean tanto para la iluminación como para la detección de la muestra, que da lugar a una combinación de efectos de filtrado.
- El fondo de luz desviada debido a regiones de la muestra fuera de foco está fuertemente atenuado por el filtrado espacial, de forma que la contribución a la señal procede selectivamente de una fina capa de muestra cerca del punto focal exacto. Esta capacidad de seccionado óptico constituye, sin duda, la ventaja más importante de la configuración confocal, que beneficia tanto al aumento de contraste como a la profundidad de foco.

La operación del microscopio confocal en modo espectroscópico consiste en la iluminación del campo brillante del microscopio, el objetivo focaliza el haz láser en un punto microscópico, y la muestra o región de interés de la misma se mueve por traslación de la platina del microscopio dentro del volumen focal del haz. La luz dispersada por la muestra se recoge en una dirección de 180° a través del mismo objetivo y se dirige sobre el filtro diafragma confocal. Para obtener el espectro Raman la radiación que emerge puede dirigirse a un espectrómetro Raman

Microscopio Raman de laboratorio Jobin Yvon LabRam-IR HR-800

Se ha usado en esta tesis un espectrómetro Raman Jobin Yvon HORIBA LabRam-IR HR-800 acoplado a un microscopio Olympus BX41 y un detector con mecanismo de refrigeración Peltier CCD (1024×256 píxeles). Se trata en conjunto de un microscopio Raman de tipo confocal. Como línea excitatriz se usa la procedente de un láser de He/Ne a 632,8 nm. Hay que tener en cuenta que la potencia del láser se debe mantener siempre por debajo de valores que provoquen alteraciones o transformaciones de las muestras^[38,44] usando los pertinentes filtros de atenuación. Mediante un potenciómetro láser colocado en la posición de la muestra se midieron las potencias usuales de la línea laser a 632,8 nm con los objetivos utilizados de 50xLWD (larga distancia de trabajo) y 100x aumentos para cada uno de los filtros de atenuación, Tabla 1.

Tabla 1. Potencia de la línea láser a 632,8 nm medida en la posición de la muestra con distintos objetivos y filtros en el microscopio Raman HR-800.

Objetivo	Sin filtro/ μW	D03/ μW	D06/ μW	D1/ μW	D2/ μW
50LWD	6640	3100	1220	745,0	47,90
100x	6500	3290	1460	764,0	52,20

La resolución espectral media en el intervalo de números de ondas Raman (desplazamiento Raman Stokes) de 100-1700 cm^{-1} fue de 1 cm^{-1} (red de difracción de 1800 l/mm y apertura confocal -diámetro del diafragma- de 100 μm). En estas condiciones, se consigue una resolución lateral en el estudio de la superficie de la muestra de 1-2 μm (100x) o 5 μm (50xLWD). El tiempo de integración fue de 3 a 30 s, y se promediaron entre 16 y 64 espectros, todo ello dependiendo de las intensidades de las bandas Raman y del fondo de fluorescencia, que ocasionalmente era observado, con el fin de alcanzar una relación señal/ruido aceptable. La linealidad del espectrómetro se ajustó usando luz fluorescente del laboratorio (posición del cero) y las líneas a 640,22 nm y 837,76 nm de una lámpara de Ne. La confocalidad del instrumento fue ajustada usando la línea a 519,97 cm^{-1} de un monocristal de silicio. Se obtuvieron aproximadamente unos 50 espectros Raman de cada muestra. El microscopio óptico y la cámara de vídeo asociados al equipo Raman sirvieron para observar y estudiar la micromorfología de las muestras, así como para seleccionar los puntos de focalización del microscopio.

Para el calibrado en número de ondas del microscopio HR-800 se utilizan patrones estándar de 4-acetamidofenol, naftaleno y azufre en el intervalo de 150 a 3100 cm^{-1} . Se toma como referencia la norma de la American Society for Testing Materials ASTM E 1840 (Raman Shift Frequency Standards) ^[45] en la que se describen los protocolos seguidos para establecer patrones de referencia en espectroscopía Raman para hacer el calibrado en números de ondas, de los cuales se han tomado los tres patrones señalados anteriormente.

Con los números de ondas de los máximos de las bandas Raman observadas y sus desviaciones respecto de los patrones se obtiene la representación de la Fig. 24. Es importante advertir que la escala de ordenadas se ha expandido considerablemente para apreciar mejor las desviaciones y que estas se mueven en un intervalo de unos 3,58 cm^{-1} . Comparando estas desviaciones con los números de ondas de las bandas, que oscilan entre unos 200 y 3000 cm^{-1} , se obtienen errores relativos muy pequeños. Como no hay dependencia lineal de las desviaciones con los números de ondas de las bandas, se opta por considerar la media de las desviaciones y su desviación estándar. Para ello, como el número de medidas no es muy alto, se usa la distribución de Student en lugar de la distribución gaussiana normal. Es decir, se usa la t de Student para un intervalo de probabilidad del 95%, se obtiene así una desviación estándar de $v_{teor} - v_{exp} = 2,01 \pm 1,79 \text{ cm}^{-1}$ con $t_{student}$ 95%, lo cual supone un instrumento en muy buenas condiciones para hacer los análisis pertinentes.

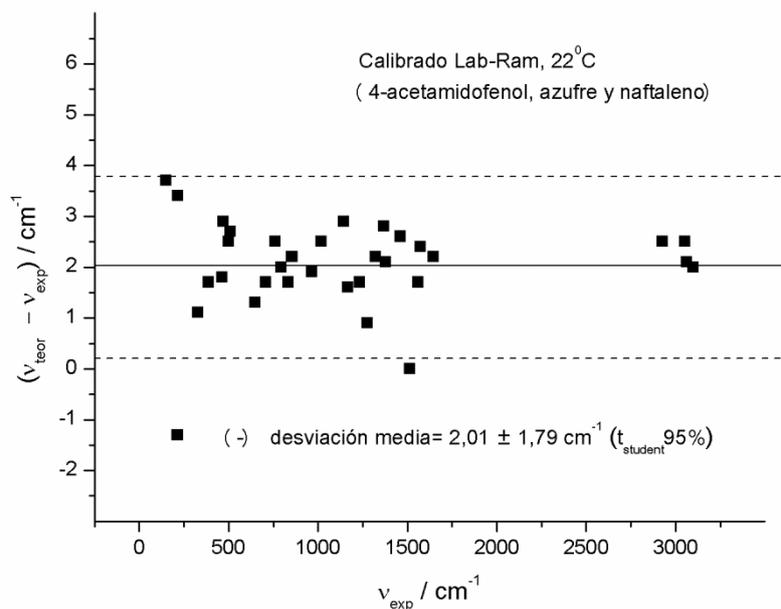


Figura 24. Representación gráfica del calibrado del microscopio Raman Lab-Ram HR-800. La línea continua es la de la desviación media y las discontinuas corresponden al intervalo de confianza del 95%.

Microscopio Raman portátil BWTEK InnoRam 785H

Los análisis efectuados fuera del laboratorio se llevaron a cabo con un microscopio Raman portátil InnoRam 785H de BWTEK, Fig. 25.



Figura 25. Imagen del microscopio portátil BWTEK InnoRam 785H montado en el interior de una cueva.

Al ser un microscopio portátil y ligero no tiene óptica confocal. Un cable de fibra óptica conecta el espectrómetro con una sonda de 10 aumentos que a su vez puede acoplarse a un microscopio con objetivos 20x o 50x fijado sobre un trípode con un sistema de focalización XYZ. Una cámara de vídeo montada en el propio microscopio facilita la localización de los puntos de interés y la focalización del microscopio en ellos. Se utiliza una línea excitatriz láser a 785 nm. Las condiciones de registro de las muestras fueron: tiempo de integración de 2 a 3 segundos, un promedio de 16 a 36 acumulaciones de espectros y una potencia variable entre

los 0,08 y los 12,9 mW. Aunque se ha trabajado en lugares de relativa oscuridad, uno de los principales problemas en el uso de microscopios Raman portátiles en trabajos de campo es la entrada de luz solar en el espectrómetro, lo que da lugar a espectros en los que aparece un intenso fondo espectral con fuertes caídas de intensidad correspondientes a la absorción de radiación solar por parte de los gases de la atmósfera; son las denominadas líneas de Fraunhofer^[31], Fig. 26. Para evitar la entrada de radiación solar en el espectrómetro tanto procedente de la cabeza de la sonda, Fig. 27 (a), como del objetivo del microscopio, Fig. 27 (b), se inserta una caperuza de gomaespuma opaca que nombramos *Càrol cap*^[31] que se adapta a las irregularidades rocosas, a la sonda y al objetivo, contribuye a amortiguar vibraciones, su flexibilidad facilita la focalización y al ser opaca impide el paso de luz exterior al espectrómetro.

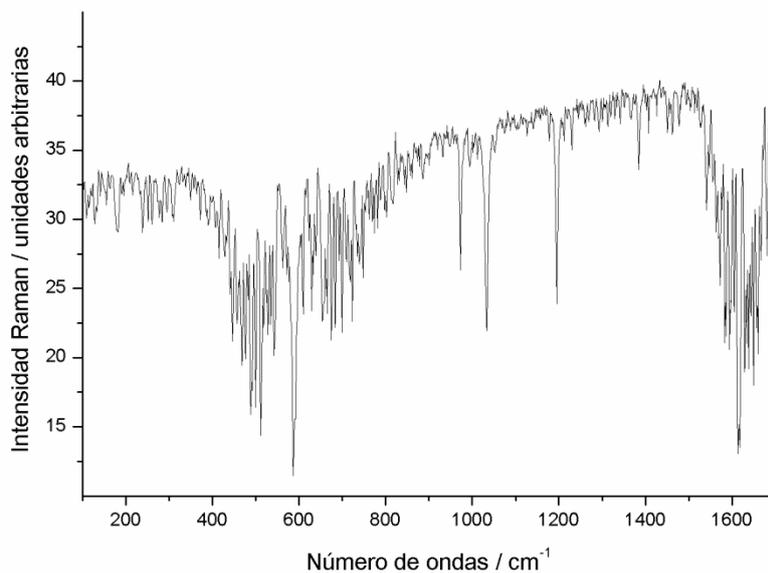


Figura 26. Espectro Raman donde se aprecian las líneas de Fraunhofer.

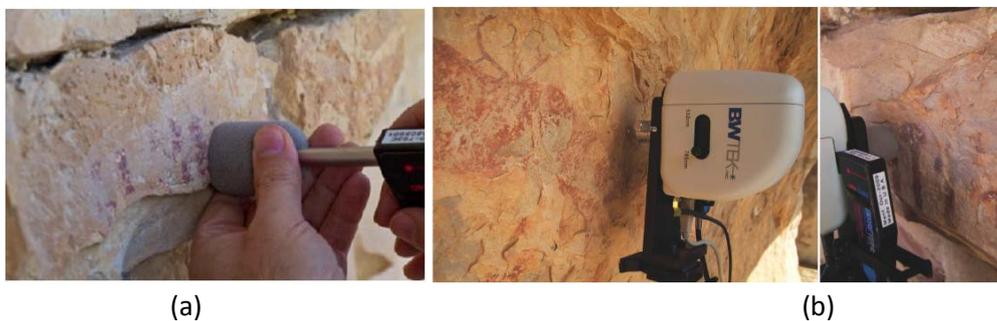


Figura 27. Fotografías detalle de (a) *Càrol cap* en la cabeza de la sonda; (b) Microscopio y *Càrol cap* en el objetivo del microscopio.

La potencia de la línea láser a 785 nm se regula en este microscopio en tanto por ciento mediante un programa de control. La potencia efectiva de esta línea en la posición de la muestra se ha medido con un potenciómetro láser en dicha posición; los valores obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Potencia de la línea láser a 785 nm medida en la posición de la muestra en el microscopio Raman 785H

Potencia	10x /mW	20x /mW
3%	0,08	0,07
5%	4,7	4,7
8%	12,9	12,1
10%	18,6	15,4
15%	30,9	24,8
20%	47,0	30,4

Al igual que en el calibrado del HR-800 se usan los mismos patrones y el mismo protocolo de operación. El resultado se expresa en la Fig. 28. La desviación media en el número de ondas es de $v_{teor} - v_{exp} = -0,01 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$ ($t_{student}$ 95%).

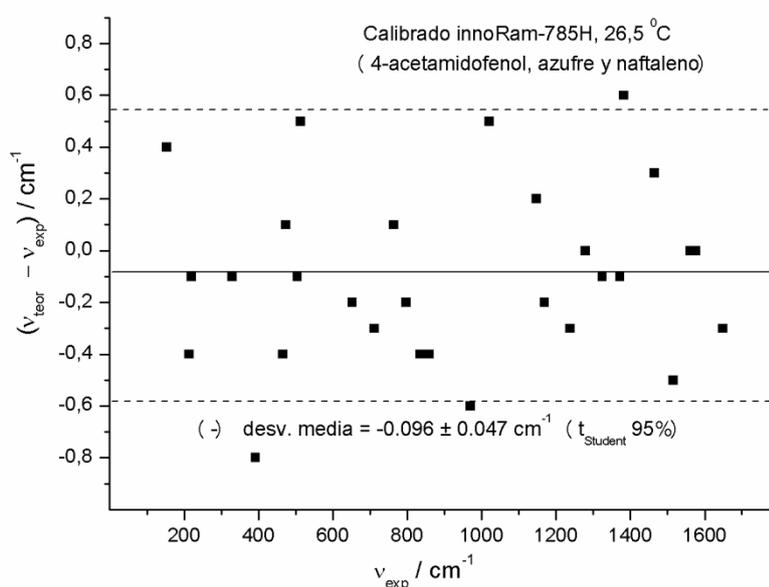


Figura 28. Representación gráfica del calibrado del espectrómetro 785H. La línea continua es la de la desviación media y las discontinuas corresponden al intervalo de confianza del 95%.

Ambos microscopios Raman, 785H y HR-800, van dotados de espectrómetros Raman dispersivos. El del 785H, al ser portátil, tiene una distancia focal mucho más corta que la del HR-800, que es de 800 mm en este último, propio de un instrumento de bancada de laboratorio. Los cambios de temperatura provocan dilataciones y contracciones en los microscopios y por tanto variaciones en sus recorridos ópticos y en consecuencia alteraciones en los números de ondas que miden. Estos cambios son el principal factor de alteración del calibrado de los microscopios Raman. Cuanto mayor sea su distancia focal mayores serán las dilataciones y contracciones, y por consiguiente mayores las alteraciones del calibrado. En el microscopio HR-800 es preciso hacer un calibrado al menos con los cambios de estación, pero hemos observado que el 785H apenas se altera con cambios de temperatura usuales en los

trabajos de campo entre 0 y 38 °C. Por contra, el microscopio 785H alcanza menor resolución espectral (2 - 4,5 cm^{-1}) que el HR-800 (hasta 0,3 cm^{-1}).

Platina de temperatura variable Linkam THMS 600

Para obtener espectros Raman de muestras a distintas temperaturas se acopla al microscopio Raman HR-800 una platina de temperatura controlada de la casa comercial *Linkam Scientific Instruments Ltd.*, equipo THMS 600. El sistema de anclaje al microscopio HR-800 es muy sencillo, consistiendo en un ajuste con unos tornillos laterales que fijan esta platina al sistema de focalización XYZ del microscopio, Fig. 29. La muestra se dispone en un fino disco de cuarzo de 16 mm de diámetro en el centro de la plataforma, y se fija mediante un anillo de acero inoxidable que evita movimientos del soporte de la muestra.

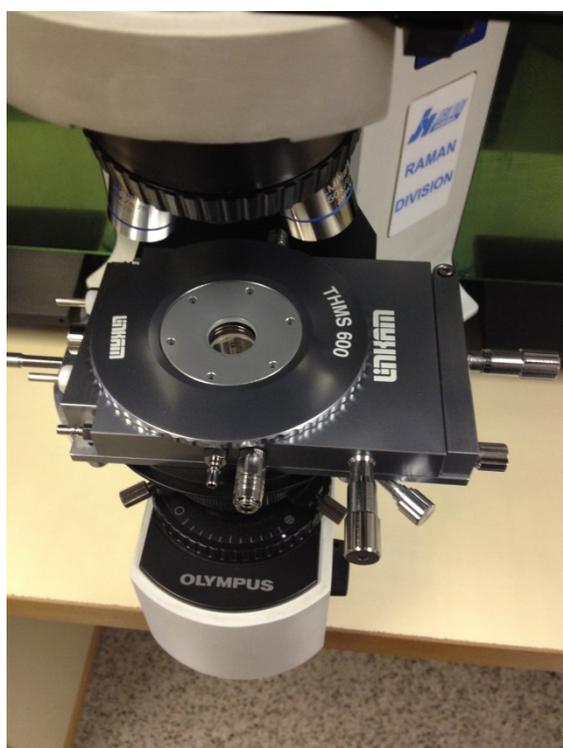


Figura 29. Platina Linkam THMS 600 anclada al soporte XYZ del microscopio Raman HR-800.

La máxima temperatura que alcanza el THMS 600 son 600°C y la mínima temperatura podría ser de -196°C mediante un sistema de refrigeración con nitrógeno líquido. Dado que uno de los objetivos de esta tesis es observar posibles cambios por calentamiento en minerales que pudieran haber usado los artistas prehistóricos, la temperatura mínima para el registro de espectros fue la temperatura ambiente. El incremento de temperatura por minuto máximo programable es de 150°C/min, pudiéndose seleccionar un régimen de calentamiento a discreción desde 1°C hasta los 150°C por minuto. El recorrido del eje XY de la platina es de 16 mm y su peso es de 0,62 kg.

La platina THMS 600 tiene varias conexiones externas; una de ellas se conecta al *T-95 LinkPad System Controller* de Linkam, para seguimiento de temperatura y tiempos, y la otra al ordenador que controla todo el sistema mediante el programa *LinkSys 32*.

Microscopio electrónico de barrido acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (SEM/EDX)

Uno de los principales problemas de la espectroscopía Raman es el enmascaramiento de las débiles señales Raman por la intensa radiación de fluorescencia emitida por algunas muestras al ser excitadas por el láser de la región visible-ultravioleta (vis-UV). En el caso que nos ocupa, las arcillas presentes en algunas muestras suelen producir este efecto. Una forma de obviar este posible problema es usar líneas del infrarrojo próximo, como la de 1084 nm de láseres Nd:YAG, con fotones que difícilmente pueden excitar estados electrónicos de la mayoría de las muestras. Sin embargo, al aumentar la longitud de onda respecto de las líneas usuales en el vis-UV (aproximadamente se dobla), la intensidad del efecto Raman disminuye de forma drástica, ya que depende inversamente de la cuarta potencia de la longitud de onda excitatriz. Hay que recurrir pues a grandes aumentos de potencia láser para observar bandas Raman, ya que estamos en el IR-próximo y concentrando esta radiación en un punto microscópico; por lo tanto el efecto térmico sobre la muestra es considerable, así como los riesgos de alterar su estado original, provocar cambios de fase, reacciones e incluso llegar a “quemar” la muestra. Experiencias previas excitando a 1084 nm muestras de pinturas prehistóricas en espectrómetros FT-Raman han demostrado que no se obtiene información adicional a la obtenida mediante líneas vis-UV y en cambio se corre el riesgo de alterar las muestras ^[39].

Otra forma es recurrir a técnicas complementarias como la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (una técnica de fluorescencia de rayos X) combinada con microscopía electrónica de barrido en un mismo instrumento. Es lo que se conoce con las siglas en inglés SEM/EDX o SEM/EDS (Scanning Electronic Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Esta combinación instrumental utiliza como fuente de excitación una fina emisión de electrones, llamados electrones primarios, que impacta sobre la muestra en un barrido continuado, produciendo diferentes efectos sobre esta: fotones de bajas energías, rayos X, electrones Auger, electrones retrodispersados y electrones secundarios. Estas señales, convenientemente recogidas por un detector, darán o bien la imagen propiamente del microscopio electrónico o bien el análisis elemental de la muestra. Esta técnica mixta ofrece un análisis elemental de gran sensibilidad así como el estudio micromorfológico de las muestras ^[46].

La micromorfología y distribución de los componentes en las muestras se observaron con un microscopio *Hitachi S-3000N SEM* equipado con un detector de electrones secundarios *Everhart-Thornley* y una resolución máxima de 3 nm (distancia de trabajo 4 mm, voltaje aplicado 30 kV y presión $1,5 \times 10^{-3}$ Pa). Los microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX) de las muestras se efectuaron con el espectrómetro EDX *Rontec Xflash Detector 3001* sin la ventana de Be refrigerado por efecto Peltier y acoplado al microscopio SEM.

Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de análisis químico de la superficie de las muestras con la que se obtiene, además de su composición elemental, la fórmula empírica de los compuestos analizados o el estado electrónico de los elementos que contiene la muestra. En otras palabras, además de los elementos presentes, se puede llegar en muchos casos a determinar su proporción y el tipo de

enlace en el que están implicados. La muestra se somete a un haz de rayos X que provocan la emisión de electrones de la superficie, desde 1 a 10 nm de profundidad; y se mide la energía cinética con la que estos electrones son expulsados de los átomos. En un espectro fotoelectrónico se representa la cantidad de electrones expulsados con sus energías cinéticas respectivas. Precisamente la intensidad y la energía cinética permiten tanto la cuantificación como la identificación de los elementos en la superficie de la muestra^[47].

Los espectros XPS se registraron usando un espectrómetro Omicron equipado con un analizador electrónico multicanal semiesférico EA-125 y una fuente de rayos X no monocromática de Al K α con una energía radiante de 1486,6 eV. Las muestras se prensaron en pequeñas pastillas de ~5–15 mm de diámetro. Las pastillas se montaron sobre un portamuestras y se introdujeron en la cámara del espectrómetro donde se desgasificaron durante 6-8 h hasta alcanzar un vacío dinámico inferior a 10⁻⁸ Pa antes de proceder a su análisis. No obstante, debido a su sólida consistencia y tamaño relativamente grande (30-40 mm²), los materiales pictóricos de las muestras 6 y 1 de la cámara H del túmulo de Barnenez y el monumento de Mané-Rutual respectivamente, se han estudiado sin ningún tratamiento físico previo a su análisis. Los datos espectroscópicos resultantes se han analizado con el programa CASA XPS, así como con la base de datos RSF para asignación de picos y corrección de fondo Shirley. La energía de enlace se ha referido al pico adventicio C 1s a 285 eV.

Espectrómetro de difracción de rayos X (DRX)

La espectrometría de difracción de rayos X (DRX) es especialmente útil para la identificación de compuestos cristalinos y sus fases. Esta técnica de análisis se usó para conocer todas las fases cristalinas que se encontraban en la hematites de referencia utilizada en un experimento de calentamiento que se realizó. La interacción de los rayos X con la materia produce unas interferencias entre los rayos dispersados debido a que los centros de dispersión tienen el mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación y su resultado es la difracción. La información que ofrece esta difracción sobre un material cristalino incluye la ordenación del mismo y el espaciado de los átomos en la celda unidad. El método de difracción de rayos X de polvo cristalino es un método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida y esto es posible porque cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. El hecho de que la muestra esté en polvo permite que los cristales estén orientados en todas las direcciones posibles de tal forma que aumentan las posibilidades de que al atravesar la muestra el haz de rayos X un número significativo de partículas estén orientadas para cumplir la ley de Bragg de la reflexión para todos los espaciados interplanares posibles. Aunque para esta tesis solo se usa la técnica en una muestra cristalina, también tiene relevancia la DRX en el conocimiento de las estructuras de otros tipos de sólidos como metales o polímeros^[51].

La muestra de referencia se llevó al Laboratorio de Materiales Geológicas y Geotecnia de la Facultad de Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. Se empleó un difractómetro Bruker modelo D8 ADVANCE, con un intervalo angular de 2 a 65°, un tamaño de paso de 0,02° y un tiempo por paso de 1,3 segundos. El análisis se realizó siguiendo el método de Chung (1975) y utilizando el software EVA de Bruker.

Microscopio portátil Lumos X-Loupe

Se han hecho microfotografías de los puntos analizados *in situ* y aquellos en los que se hicieron extracciones mediante un microscopio portátil Lumos X-Loupe G20-FA11-00 equipado de una cámara fotográfica digital Canon IXUS 120IS. Pueden montarse en el microscopio objetivos de 10x, 30x y 60x aumentos. Cada uno de estos objetivos lleva incorporado en su interior un conjunto de lámparas LED que iluminan la superficie a fotografiar desde distintas orientaciones, con lo que se evita el típico problema de la iluminación en fotografía macro. En el borde externo de los objetivos se acopla una arandela de goma que evita posibles daños o erosiones al objetivo, pues las distancias de trabajo son tan cortas que en la mayoría de las ocasiones el objetivo tiene que estar apoyado sobre la superficie que se va a fotografiar. Por ejemplo, el objetivo 60x tiene una distancia de trabajo de 4 - 4,43 cm y una profundidad de foco de 1,8 mm.

Láminas delgado-pulidas de secciones transversales de muestras de pintura

Dos muestras de pintura de dos yacimientos distintos (Sahara TB-3 y Sonora So-arco-3) con dimensiones lo suficientemente grandes ($\geq 4 \text{ mm}^2$) se enviaron para un tratamiento de corte en sección transversal y pulido con el fin de observar y analizar las diferentes capas que las componen^[24,25]. La presencia de materia orgánica o carbono en la capa superior e inferior a la de pigmento permitiría mediante su datación por radiocarbono acotar en una horquilla de tiempo la realización de la pictografía correspondiente^[48-50]. Se enviaron las muestras al Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, donde trabaja uno de los mejores especialistas del país en la preparación de láminas delgado-pulidas de micromuestras. Se embuten las micromuestras en resina epoxi de la marca Microtek y se realiza un corte transversal a la orientación de la superficie pintada mediante herramientas de diamante. Se fija la sección a un portaobjetos de vidrio mediante dicha resina y se pule hasta alcanzar una sección fina de 30 μm de espesor. Posteriormente se examina y fotografía con un microscopio petrográfico usando luz blanca y polarizada para observar la distribución microestratigráfica de los distintos materiales de la muestra. Estos materiales se analizaron con el microscopio Raman HR-800 según el procedimiento descrito en el apartado *Procedimiento experimental*.

3.2. Procedimiento experimental

En este apartado se detallan todos los procedimientos experimentales empleados en esta tesis, tanto en los yacimientos como en la investigación sobre el calentamiento de hematites. El procedimiento experimental común a todos los yacimientos es el de la toma de muestras. La experiencia del grupo investigador en la extracción de muestras de objetos arqueológicos de gran valor como los que aquí se tratan derivó en el establecimiento de un protocolo de toma de muestras sistemático. Siempre que fue posible se intentó que algún miembro del equipo tomara muestras directamente de los yacimientos siguiendo nuestro protocolo. La importancia de esta operación estriba en garantizar la no contaminación de la muestra ya que en alguna ocasión se han encontrado restos que no correspondían a compuestos propios de los yacimientos en muestras extraídas por investigadores ajenos a nuestro equipo.

Además de esa primera parte de toma de muestras, se desarrollaron dos procedimientos experimentales distintos en función del equipo instrumental utilizado y dos tratamientos de las

muestras diferentes, uno para el estudio de las muestras arqueológicas y otro para el estudio de hematites puro. No obstante, el método para todas las muestras que no son pulverulentas y están en una sola pieza como pueden ser trozos de roca sustrato o sustrato con pigmento es el mismo: se establece una cuadrícula imaginaria sobre la muestra con el fin de analizar ordenada y consecutivamente cada cuadrante y, por tanto, la mayor superficie de espécimen posible que dé idea de la composición más representativa.

3.2.1. Toma de muestras

El primer paso para la extracción de muestras en yacimientos arqueológicos es conocer las condiciones geográficas, geológicas y biológicas de la zona de estudio, temperatura y humedad relativa así como la existencia de hongos, líquenes o cualquier otra acreción mineral, biológica o sintética que pueda afectar al panel pictórico y que nos permitan, junto con el criterio de los arqueólogos, delimitar la mejor zona de extracción. Conviene evitar las zonas que estén humedecidas por aguas de filtración que arrastren minerales, así como aquellas que tengan evidentes pátinas de recubrimiento de carbonatos, sulfatos, mohos o de cualquier otro material y que pueden enmascarar la pintura a estudiar. La calidad del suelo del abrigo rocoso al aire libre o la cueva también es importante; así, para suelos muy secos y con mucho polvo se extienden láminas de plástico que evitan la contaminación por polvo en la muestra, instrumentos, cámaras y equipo.

Una vez delimitada la zona donde se tomarán las muestras se procede a tomar fotografías antes y después de la extracción, documentos que permiten acreditar ante conservadores y autoridades responsables de los yacimientos el carácter microscópico de la extracción y del deterioro. Con resoluciones laterales de 1-2 μm la microscopía Raman permite estudiar muestras de tamaño mucho menor de 1 mm^2 , lo que conlleva un daño ínfimo a las pictografías. Desgraciadamente, a lo largo de los años, muchos yacimientos han sufrido episodios de vandalismo. Por ello, la extracción de muestras para su estudio en el laboratorio está cada vez más restringida por las autoridades.

Por otro lado, la disponibilidad cada vez más frecuente de espectrómetros portátiles Raman, infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), XPS... etc., permite el análisis de numerosos puntos de un panel pictórico sin necesidad de extraer muestras. No obstante, los equipos portátiles siempre tienen desventajas respecto de los espectrómetros de laboratorio: menor sensibilidad y resolución, imposibilidad de estudios microestratigráficos, la presencia de costras superficiales que impiden el análisis de los componentes de la pintura que subyace... etc. ^[31]. Un criterio de compromiso asumido por este grupo de investigación es el de usar en primer lugar equipos portátiles para hacer un estudio de numerosos puntos de cada panel pictórico, seleccionando posteriormente un número muy restringido de muestras a extraer considerando el interés arqueológico, la concentración de pigmento y posibles escamas o áreas de descamación y desprendimiento pintura en las que la extracción sea un proceso similar al natural. En todo caso, todas las extracciones e intervenciones en campañas que se han realizado en los distintos yacimientos han contado con los correspondientes permisos previos de las autoridades e instituciones responsables de los mismos. Algo no siempre fácil de conseguir y desde aquí aprovecho para expresar mi agradecimiento.

Una vez decididos los puntos de donde se extraerán las muestras se extreman las precauciones para no contaminarlas; de esta forma, se hace uso de guantes de látex, mascarillas, gafas protectoras y vidrios de reloj de diferentes tamaños. La extracción propiamente dicha se efectúa con bisturíes quirúrgicos desechables que son usados una sola vez para cada una de las muestras extraídas, Fig. 30. Se disponen las muestras en tubos de Eppendorf convenientemente marcados, salvo las muestras de sustrato rocoso que por su tamaño se introducen en bolsas de plástico herméticas, etiquetadas convenientemente.

Cuando las muestras que se van a extraer son susceptibles de datación por radiocarbono, se recogen en láminas de aluminio con especial cuidado para que no se contaminen de ningún compuesto que pueda contener carbono y falsee la posterior datación.



Figura 30. Extracción de muestras en el abrigo Remacha.

3.2.2. Operaciones con el microscopio de laboratorio HR-800

Con el microscopio Raman de laboratorio, HR-800, se siguieron procedimientos previamente establecidos para el estudio de las muestras en laboratorio, manipulación y etiquetado^[31,39]; cada muestra se estudió sistemáticamente, primero con la observación al microscopio con el menor aumento, 10x, y si la superficie de la muestra lo permitía, se incrementó el aumento con los objetivos 50x o 100x. Puesto que el instrumento es confocal, se consiguen mejores espectros (mejor relación señal/ruido y resolución espectral) de muestras heterogéneas como las que se estudiaron con mayores aumentos y área menor sobre la que se focalizó el láser, por lo que siempre que es posible se trabajó con el objetivo 100x.

Cuando la superficie de la muestra tiene un relieve irregular, es rugosa o muy abultada, con “valles” y “crestas” pronunciadas al microscopio no es conveniente trabajar con un objetivo 100x ya que focaliza a 0,7 mm de la muestra, lo que supone un riesgo de colisión elevado al focalizar dañando la muestra y la lente. Para esos casos se utiliza una lente de 50xLWD (*Long Working Distance*) que aumenta la distancia focal a unos 7 mm. Así pueden focalizarse sin riesgo de contacto “crestas” y “valles” de las muestras usuales, a la vez que se obtienen normalmente buenos espectros.

Una vez que se escoge el objetivo de trabajo y la muestra está focalizada se hace un primer rastreo sobre la misma, observando los espectros resultantes desde los 100 a los 1700 cm^{-1} y de los 2500 a los 3500 cm^{-1} en espectros parciales que van de 300 en 300 cm^{-1} con tiempos promedios de 2 o 3 segundos hasta cubrir todo el intervalo de interés. Esto es debido a que el elemento sensible (*chip*) del detector CCD tiene dimensiones finitas y no es capaz de registrar todo el ángulo sólido de radiación Raman difractada por la red de difracción del espectrómetro, sino solo una sección de ella en números de ondas o ventana espectral. Con la red de 1800 líneas/mm que se usa, un diafragma confocal de 100 μm y la línea láser a 632,8 nm la ventana espectral apropiada es de unos 300 cm^{-1} en la región de 5 a 2000 cm^{-1} , y de unos 200 cm^{-1} entre 2000 y 4000 cm^{-1} . Si se observan bandas, se ajustan las condiciones más apropiadas para registrar el espectro íntegro en todo el intervalo espectral deseado: filtros de atenuación láser para regular la potencia, tiempo de integración y número de acumulaciones. Todos los espectros se registran en el laboratorio completamente a oscuras, tal como impone la técnica instrumental para evitar que llegue al detector radiación ajena al propio equipo.

3.2.3. Operaciones con el microscopio portátil 785H

Los análisis Raman efectuados fuera del laboratorio se realizaron con el microscopio Raman portátil descrito en el apartado anterior. En general el estudio con espectroscopía Raman portátil tiene dificultades inherentes a todo el procedimiento experimental. El equipo completo se compone de 5 maletas herméticas que hay que cargar hasta los yacimientos con especial cuidado. Se precisa una superficie estable donde colocar el espectrómetro Raman portátil y el ordenador que controla el software del equipo. En prácticamente todos los casos es necesario el uso de baterías de alimentación para el equipo pues, en general, los yacimientos arqueológicos están alejados de tomas de corriente eléctrica. Ciertas condiciones de temperatura y humedad pueden afectar al ordenador de tal forma que para humedades relativas superiores al 85% se corre el riesgo de condensaciones de agua sobre los circuitos, y hemos comprobado en algunos casos en los que se daban estas circunstancias que el ordenador no funciona correctamente. Operar al aire libre sobre paneles pintados no siempre ofrece resultados inmediatos pues la microsonda recibe información de la capa más superficial del panel que en muchas ocasiones contiene hongos, líquenes, arcillas, polvo, pátinas de sulfatos, carbonatos y acreciones que pueden emitir radiación de fluorescencia al ser irradiada con el láser o enmascarar las señales del pigmento a analizar. En algunos casos fue posible trabajar con la cámara de vídeo acoplada al microscopio para focalizar mejor los puntos de muestreo; sin embargo cualquier vibración que afecte a la misma debido a la inestabilidad del terreno o el viento dificultan esta operación. Tampoco superficies rocosas muy irregulares facilitan la tarea. A pesar de estos inconvenientes, la espectroscopía Raman portátil posee dos grandes ventajas: no se dañan los paneles pictóricos, pues no hay necesidad de tomar muestras, y se obtienen resultados inmediatos sobre la caracterización de los pigmentos y el sustrato rocoso.

Una vez montado todo el equipo y localizada la zona a estudiar, se escogieron las condiciones de potencia láser en función del punto a analizar, así como el tiempo de integración y número de acumulaciones. La sonda láser o la sonda con la cámara de vídeo, microscopio y objetivo se colocaron sobre la superficie del panel tomando las precauciones oportunas para que recibiera poca o ninguna luz del exterior mientras se obtenía el espectro. A tal efecto se usó el *Càrol's cap*^[31], descrito anteriormente, Fig. 27; el recubrimiento cilíndrico de gomaespuma insertado

en el extremo de la sonda láser o en el objetivo impide la entrada de luz exterior al espectrómetro. La región espectral de análisis en este instrumento abarca desde los 100 a los 2500 cm^{-1} . Aunque la resolución de los espectros es menor que la de los obtenidos en laboratorio los resultados suelen ser buenos dadas las condiciones a las que nos solemos enfrentar en las campañas arqueológicas.

3.2.4. Muestras arqueológicas

Las muestras procedentes de yacimientos arqueológicos, tanto las que se estudian en laboratorio como las que se estudian *in situ*, no se sometieron a ningún tratamiento previo, ni mecánico, ni químico. Para cada una de ellas, no obstante, se adoptaron las condiciones de estudio o extracción que se detallan a continuación.

Abrigo Remacha. Segovia. España

La ubicación geográfica del abrigo Remacha en las Hoces del Río Duratón y las dimensiones del abrigo rocoso que alberga las pinturas rupestres hicieron prácticamente imposible un análisis con el espectrómetro portátil por lo que se resolvió tomar pequeñas muestras para su posterior estudio en laboratorio.

El proceso de extracción de muestras se hizo en condiciones meteorológicas favorables de tiempo soleado y seco y siguiendo el protocolo descrito en el apartado de *Procedimiento experimental*.

Se tomaron seis micromuestras de un tamaño igual o menor a 500 μm de acuerdo con el criterio de los arqueólogos, teniendo en cuenta el interés y la representatividad de las mismas, Fig. 31. Los arqueólogos Luz Cardito Rollán y Jorge Santiago Pardo, que habían estudiado previamente este yacimiento, decidieron las localizaciones más apropiadas. Pequeñas fisuras y descamaciones que se observaron a simple vista se aprovecharon para extraer las muestras dañando lo menos posible el panel pictórico. De las muestras, tres de ellas eran de pigmento rojo (RV-01, RV-02 y RV-04) y una de pigmento negro-azulado extraída de una figura bicolor (RV-03). Dos muestras son del sustrato rocoso y se extrajeron de zonas descamadas o agrietadas (RV-05 y RV-06).

Las zonas de donde se extrajeron las muestras fueron debidamente fotografiadas y se hicieron calcos para numerar los grupos de figuras en el panel y situar convenientemente el lugar de donde fueron tomadas cada una de ellas. El arqueólogo de la Consejería de Cultura de la Comunidad Autónoma de Castilla–León Jorge Santiago Pardo, responsable de estos yacimientos en la provincia de Segovia, fue testigo de las operaciones efectuadas en este panel de pinturas.



Figura 31.- Localización de las micromuestras extraídas de pictografías del abrigo Remacha (Segovia).
(Fotos: Luz Cardito Rollán e Ildfonso Ramírez)

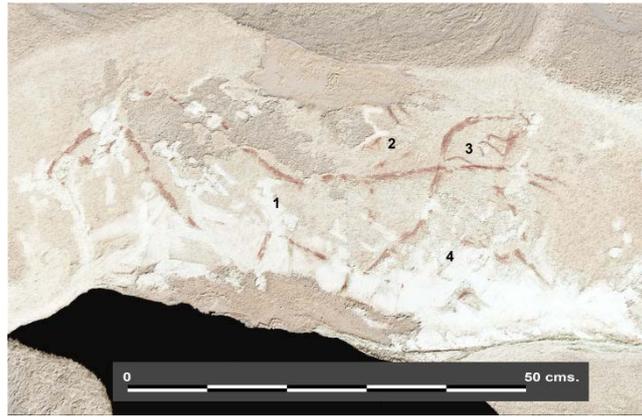
Cueva El Reno. Guadalajara. España

Las características de la cueva de El Reno permitieron montar el equipo del espectrómetro Raman portátil con garantías de buen funcionamiento de tal forma que se pudieron analizar *in situ* diferentes puntos sobre las pinturas rupestres. De acuerdo con el criterio de los arqueólogos se escogieron quince puntos de muestreo sobre las pinturas, Fig. 32, empezando por el final de la cueva y continuando hasta la zona próxima a la entrada a la misma. Trece de esos puntos se estudiaron en la zona más profunda de la cueva en diferentes motivos pictóricos, sobre pigmentos coloreados que iban desde el rojo, naranja a naranja oscuro y que fueron etiquetados como R001 a R013. Los espectros etiquetados como R014 y R015 se obtuvieron en el corredor de conexión entre el fondo de la cueva y la osquedad de la entrada.



(a)

(b)



(c)

Figura 32. Calcos de los paneles estudiados en la cueva de El Reno, Guadalajara. (a) Panel de entrada a la galería, (b) panel 1 fondo de la galería, (c) panel 2 fondo de la galería (Autor: José J. Alcolea González).

El promedio de temperatura en el fondo de la cueva en octubre, momento de la campaña, era de 15,6°C y la humedad relativa de un 74,3%. La ausencia total de luz natural en el interior de la cueva hizo imprescindible el uso de lámparas portátiles. La cueva tenía un suelo de polvo muy fino por lo que fue cubierto con láminas de plástico antes de montar el equipo Raman portátil.

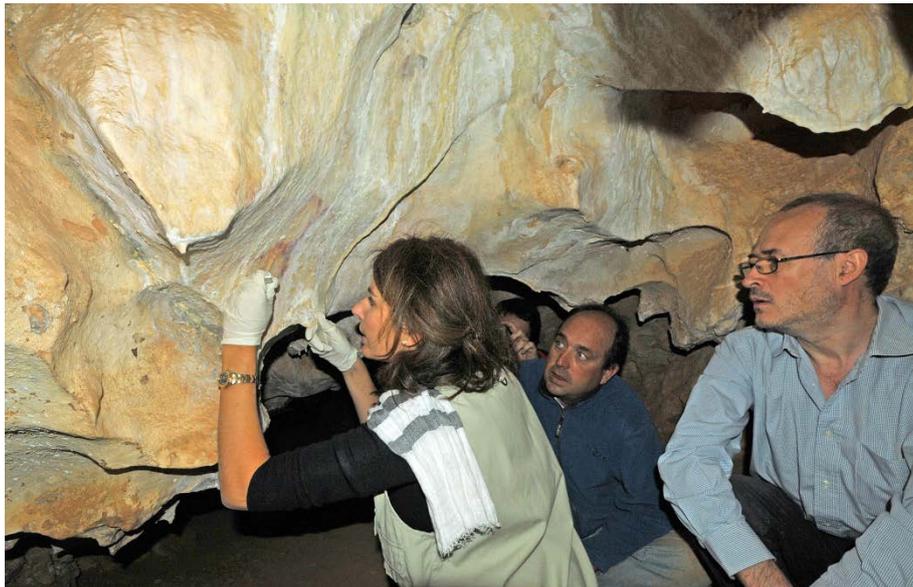


Figura 33. Imagen de la extracción de una de las muestras del panel pintado en la cueva de El Reno (Guadalajara).

Además se tomaron tres muestras de un tamaño $\leq 0,5$ mm para su posterior estudio en el laboratorio, Fig. 33. Las muestras se extrajeron del panel pintado en el pasillo de conexión entre el fondo de la cueva y la entrada, incluyendo pigmentos de color rojo y amarillo. Las tres muestras se etiquetaron como R-01, R-12 y R-13. Su extracción siguió los protocolos establecidos y descritos en el apartado anterior.

Se tomaron fotografías de algunos de los puntos muestreados del panel pictórico con la cámara digital del microscopio portátil X-Loupe usando un objetivo 30x, Fig. 34.

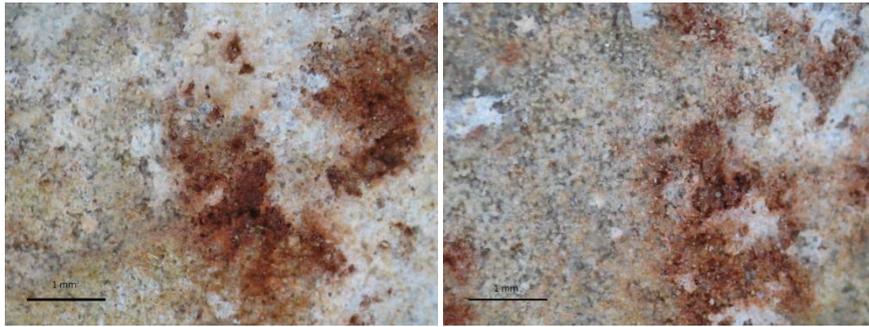


Figura 34. Imágenes de las pinturas tomadas con la microcámara en la cueva El Reno (Guadalajara).

Bretaña. Francia

La campaña arqueológica en la Bretaña, Francia, en abril de 2014, incluyó diferentes yacimientos arqueológicos de especial relevancia, que se estudiaron con espectroscopía Raman portátil y en algunos casos tomando muestras para su análisis en el laboratorio con el microscopio HR-800. Se tomaron microfotografías de los puntos analizados *in situ* y de aquellos puntos donde se hicieron extracciones. La relación de yacimientos estudiados se describe a continuación de forma cronológica:

- Túmulo de Barnenez. Plouezoc'h . Cámaras H y A.
- Dolmen de Goërem, Gâvres.
- Túmulo Mont-Saint-Michel. Carnac.
- Mané-Rutual.
- Mané-Kerioned.
- Dissignac. Saint-Nazaire.

En el laboratorio se estudiaron dos estelas etiquetadas como:

- Estela L'Hirondelle
- Estela Bury

Túmulo de Barnenez. Plouezoc'h, Finistère. Cámaras H y A

El *cairn* de Barnenez constituye un túmulo de piedras del Neolítico formando una construcción que contiene diferentes cámaras que albergan dólmenes de especial interés arqueológico, Fig. 35.



Figura 35. Imagen del *cairn* de Barnenez, Bretaña, Francia.

Cada una de las entradas a las cámaras están catalogadas con letras de la A a la H (en el artículo publicado del anexo se muestran los planos de situación de las cámaras) ^[52]. Según el criterio de los arqueólogos se estudió, por este orden, la cámara H con el equipo portátil, Fig. 36, y se tomaron muestras en la entrada a la cámara A. Los registros en la cámara H se etiquetaron como MD01 a MD07, Fig. 37. La zona de muestreo se centró en los puntos donde se preveía la existencia de un posible pigmento, en el interior del grabado de las figuras que adornan los dólmenes de esta cámara, Fig. 37.



Figura 36. Imagen del equipo Raman portátil en la cámara H de Barnenez, Bretaña, Francia.

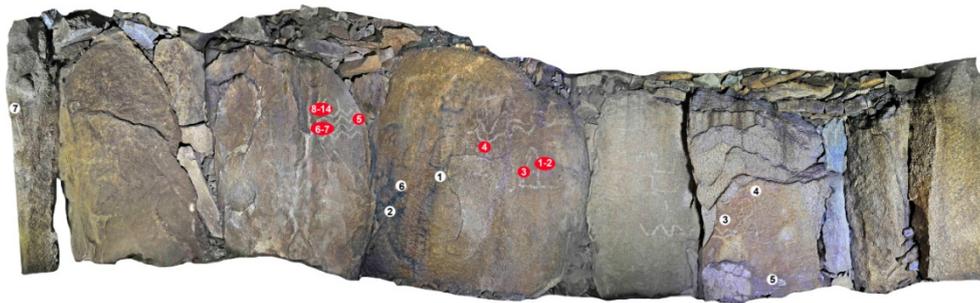


Figura 37. Interior de la cámara H del túmulo de Barnenez. Los círculos rojos se corresponden con los puntos de pigmentos analizados *in situ* por μ -ER portátil. Los círculos blancos corresponden con los puntos de donde se extrajeron micromuestras de pigmento. (Imagen: P. Bueno y R. de Balbín-Behrmann).



Figura 38. Entrada a la cámara A del túmulo de Barnenez. Los círculos blancos señalan los lugares de extracción de micromuestras de pigmento (Imagen: P. Bueno y R. de Balbín-Behrmann).

Las condiciones de ausencia de luz en el interior de la cámara H hicieron necesario el uso de lámparas, si bien a la hora de registrar los espectros se trabajó a oscuras.

En la cámara A se tomaron muestras de un pigmento a la entrada de la misma con las mismas precauciones descritas en los apartados anteriores, Fig. 38.

Dolmen de Goërem, Gâvres, Morbihan

El dolmen de Goërem en Gâvres está en el interior de un túmulo, al final del corredor de entrada y de muy difícil acceso tanto para el equipo instrumental como para las personas.

En su interior se tomaron micromuestras siguiendo el protocolo establecido para una posible datación por radiocarbono, Fig. 39.



Figura 39. Fotografía del dolmen de Goërem con los puntos de los que extrajeron micromuestras. (Autores: P. Bueno y R. de Balbín-Behrmann)

Túmulo de Mont-Saint-Michel. Carnac

Los análisis efectuados en el Mont-Saint-Michel, en Carnac, se llevaron a cabo con el espectrómetro Raman portátil y se tomaron algunas muestras para estudiarlas en laboratorio, Figs. 40 y 41.



Figura 40. Fotografía del montaje del microscopio Raman 785H en la cámara del Mont-Saint-Michel.



Figura 41. Zonas de extracción de muestras (puntos numerados en blanco) y estudio *in situ* con el microscopio Raman 785H (puntos numerados en rojo de la última fotografía) en los dólmenes del interior del túmulo del Mont-Saint-Michel. (Autores: P. Bueno y R. de Balbín-Behrmann).

Mané-Rutual

Accesible al público en general se encuentra este dolmen que ha sufrido un evidente vandalismo. No obstante todavía es posible distinguir zonas de pigmento rojo en su interior. Se extrajo una muestra de pintura roja siguiendo el criterio de los arqueólogos, Fig. 42.



Figura 42. Ortostatos de la cámara de Mané-Rutual (Locmariaquer, Morbihan, France). Punto (círculo blanco 1) de donde se extrajo una muestra. (Foto: P. Bueno y R. de Balbín-Behrmann).

Mané-Kerioned

Al igual que en los dólmenes anteriores se estudió un grabado donde se sospechaba que pudiera existir pigmento en su interior, Fig. 43. Se tomaron muestras para su estudio en laboratorio por μ -ER.



Figura 43. Ortostato del dolmen de Mané Kerioned B (Carnac, Morbihan, Francia). El círculo blanco 1 marca el punto donde se hizo la extracción de una micromuestra. (Foto: P. Bueno y R. de Balbín-Behrmann).

Dissignac. Saint-Nazaire

Se trata de un túmulo en cuyo interior se estudiaron por μ -ER portátil las zonas donde se sospechaba la existencia de pigmentos dentro de los grabados, Fig. 44.

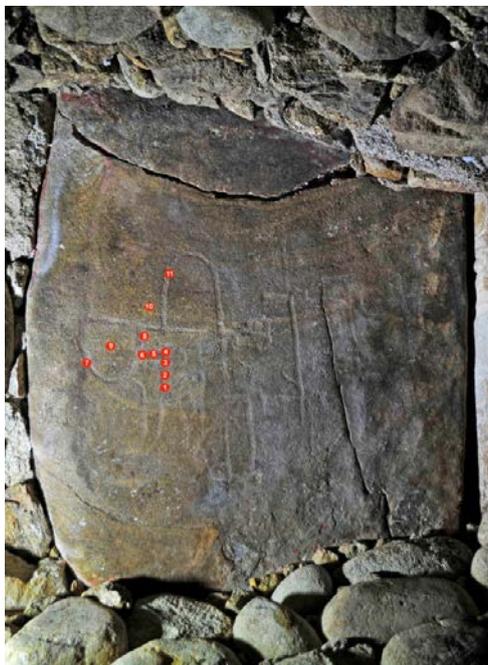


Figura 44. Ortostato en el interior del túmulo de Dissignac con grabados. Los puntos rojos, 1-11, señalan las zonas de análisis μ -ER *in situ* (Foto: P. Bueno y R. de Balbín-Behrmann).

Estela L'Hirondelle

La estela L'Hirondelle pertenece a un yacimiento con el mismo nombre que corrobora la presencia de elementos decorados al aire libre fuera del área de la cuenca mediterránea. Esta pieza muestra dos zonas pintadas, una en rojo y otra en amarillo. Se trajo al laboratorio por un equipo de arqueólogos franceses y se le practicaron análisis con el espectrómetro portátil en un primer momento. Sin embargo, los resultados de los espectros por μ -ER portátil no fueron concluyentes y hubo que tomar dos muestras de la zona pigmentada para su análisis con el espectrómetro HR-800. La extracción se hizo en las condiciones habituales. En la Fig. 45 se muestran las zonas de extracción.

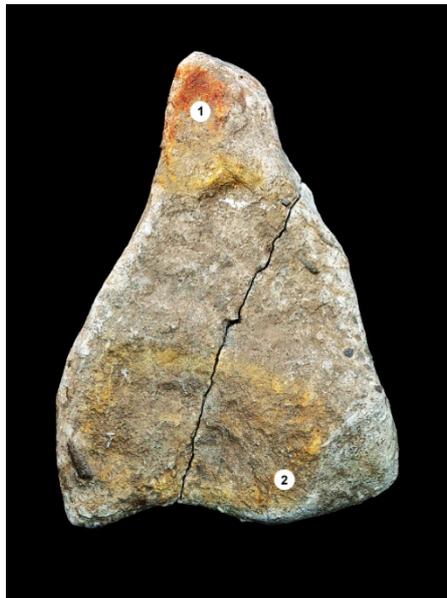


Figura 45. Estela de la excavación megalítica de L'Hirondelle (Bois de Fourgon, Avrillé, Vendée, Francia). Los puntos (1, 2) señalan las extracciones de las micromuestras de pintura. (Foto: P. Bueno y R. de Balbín-Behrmann).

Estela de Bury

Se trata de una estela neolítica encontrada en la zona de Saint-Claude, Bury, Oise, Francia. De ella se extrajeron varias micromuestras para su estudio en laboratorio, Fig. 46.

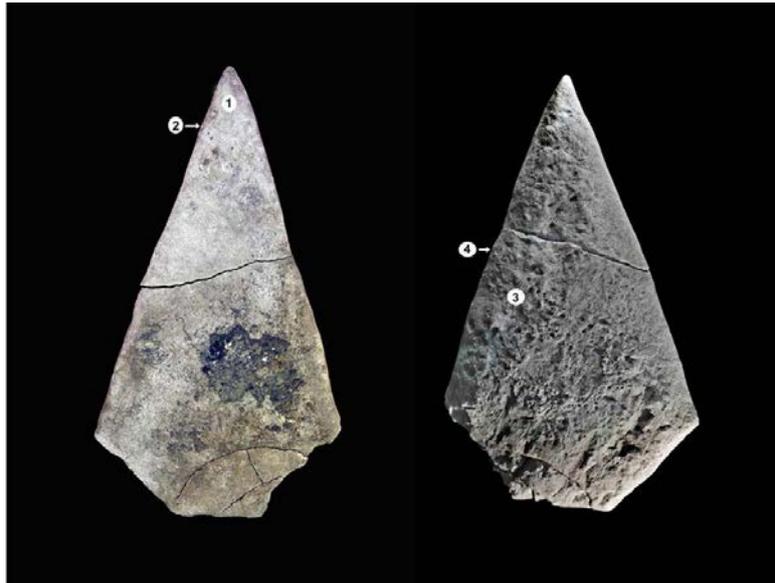


Figura 46. Estela de Bury, Saint-Claude, Bury, Oise, Francia. Los puntos 1-2 (izquierda) son del anverso de la estela y los puntos 3 y 4 (derecha) del reverso, y corresponden a localizaciones donde se han hecho extracciones. (Foto: R. de Balbín-Behrmann).

Galb Budarga y Tuama Budarga, Sahara suboriental, África

Se estudian dos series de muestras bien diferenciadas de los abrigos Galb Budarga y Tuama Budarga. El análisis espectroscópico de las muestras de las pinturas rupestres se realizó en el laboratorio. Las muestras se presentan como trozos de sustrato y pigmento o de pigmento únicamente, de tamaño variable, oscilando entre los 1 y 5 cm de lado. Las muestras fueron extraídas de sus yacimientos por el arqueólogo responsable del estudio arqueológico, Andoni Sáenz de Buruaga (Universidad del País Vasco, UPV/EHU), y se depositaron perfectamente preservadas y aisladas en el laboratorio.

Se estudian siete muestras etiquetadas de la siguiente forma:

Cueva Galb Budarga

- GB-1. Material sedimentario
- GB-2. Pigmento blanco

Cueva Tuama Budarga

- TB-1. Pigmento naranja pálido
- TB-2. Pigmento granate
- TB-3. Pigmento rojo
- TB-4. Pigmento rojizo
- TB-5. Pigmento naranja intenso

Galb Budarga

En la Fig. 47 se muestra el panel de donde se extrajeron las muestras de sustrato y pigmento blanco que conforma la pictografía. Todas las muestras se estudiaron por ambas caras.



Figura 47. Pictografía de color blanco encontrada en el abrigo Galb Budarga, Sahara Suboccidental, África. La escala que se inserta tiene una longitud de 30 cm. (Foto: Andoni Sáenz de Buruaga).

Tuama Budarga

En el abrigo Tuama Budarga se distinguen 5 pigmentos coloreados en diferentes tonalidades que van desde el naranja hasta el granate, Fig. 48. Las muestras llegaron al laboratorio perfectamente preservadas en bolsas con cierre hermético y envueltas en papel de aluminio. Todas ellas se estudiaron por ambas caras.

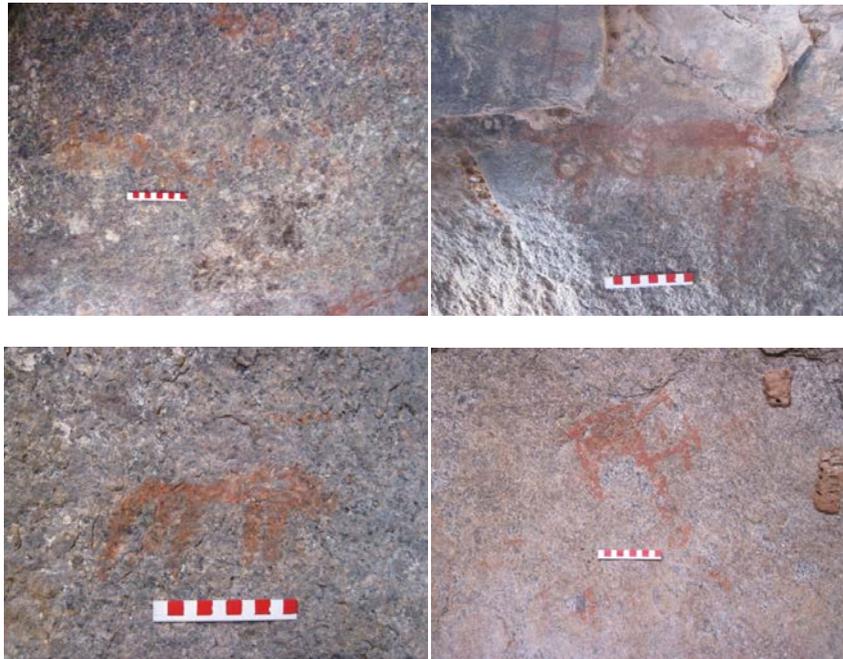


Figura 48. Imágenes de las pictografías encontradas en el abrigo Tuama Budarga, Sahara Suboccidental, África. Las escalas que se insertan tienen una longitud de 10 cm. (Fotos: Andoni Sáenz de Buruaga).

Cueva del Arco y cueva Blanca de La Pulsera. Cucurpe. México

Se han estudiado muestras extraídas de dos cuevas con pinturas rupestres, Cueva del Arco y Cueva Blanca de la Pulsera, llevando a cabo un análisis en laboratorio con quince muestras, Figs. 49 y 50. Las muestras se enviaron al laboratorio etiquetadas y empaquetadas, preservándolas de cualquier contaminación por Ramón Viñas Vallverdú (Institut Català de Paleoecologia Humana i Evolució Social, IPHES; Universitat Rovira i Virgili, URV), investigador principal del grupo de arqueólogos responsables de los yacimientos y de las extracciones.



Figura 49. Fotografía de las pinturas encontradas en la cueva El Arco, Cucurpe, México. La escala insertada con cuadrículas en blanco y negro tiene una longitud de 10 cm. (Fotos: Ramón Viñas Vallverdú y Albert Rubio Mora).



Figura 50. Fotografías de las pictografías encontradas en la cueva Blanca de la Pulsera, Cucurpe, México. La escala insertada con cuadrículas en blanco y negro tiene una longitud de 10 cm. (Fotos: Ramón Viñas Vallverdú y Albert Rubio Mora).

Las quince muestras se etiquetaron como sigue:

Cueva del Arco

- So-arco1
- So-arco2
- So-arco3
- So-arco4
- So-arco5. Sustrato

Cueva Blanca de la Pulsera

- So-P1 (So-P1B y So-P1R)
- So-P2
- So-P3
- So-P 4
- So-P5
- So-P6
- So-P7
- So-P8
- So-P9. Sustrato
- So-P10. Sustrato

Las muestras de ambas cuevas se presentan de diferentes formas: algunas son pulverulentas, otras como granos de no más de 1 mm de diámetro y otras como trozos de sustrato y pigmento que pueden tener entre los 0,5 cm de lado hasta 1 cm de lado. Cada una de ellas se detalla en el apartado de resultados.

Abrigos Taorengaole y Elesenhutele, Región Autónoma de Mongolia Interior, China, Asia

Las muestras de China corresponden a dos yacimientos distintos. Todas las muestras se enviaron al laboratorio por correo desde China, perfectamente empaquetadas y etiquetadas desde su origen por los investigadores de los yacimientos Prof. Dr. Nai'ang Wang (College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou, China) y el estudiante de dicha universidad Jinlong Chang (actualmente en la Duke University, Durham, NC, USA), tal y como se especifica en las Tablas 3 y 4. En las figuras 51 y 52 se muestran los yacimientos de donde se hicieron las extracciones. Estos yacimientos se caracterizan por pictografías de manos humanas pintadas en negativo como las mostradas en la Fig. 51.

Tabla 3. Muestras extraídas de pictografías de manos humanas en el yacimiento Taorengaole.

Muestra	Color	Comentarios	Peso (mg)
1-1	Rojo	Primera mano	42,7
1-2	Rojo	Primera mano	10,0
2R	Rojo	Segunda mano	104,5
2*	--	Sustrato	72,7
4G	Verde	Cuarta mano	77,1

Tabla 4. Muestras extraídas de pictografías de manos en el yacimiento Elesenhutele.

Muestra	Color	Comentarios	Peso (mg)
E1	Rojo	Primera mano	42,7
E2	Verde oscuro o negro	Segunda mano	10,0
EX	--	Sustrato	104,5
EE	Rojo	De un yacimiento contiguo, a unos 20 m de distancia	72,7



Figura 51. Imagen de uno de los paneles pictóricos encontrados en el yacimiento de Taorengaole, China. El diámetro de la tapa de objetivo incluido es de 7,5 mm. (Fotos: Nai'ang Wang)



Figura 52. Imágenes de las pinturas halladas en el yacimiento Elesenhutele, China. (Fotos: Nai'ang Wang)

Según los responsables de los yacimientos, las pinturas se encuentran sobre rocas graníticas.

Láminas delgado-pulidas

Dos de las muestras de pigmentos de pinturas rupestres se sometieron al tratamiento de láminas delgado-pulidas. El criterio de elección se basó en el tamaño de la muestra y en los resultados Raman previos obtenidos sin tratamiento de la muestra alguno. Resulta muy interesante desde el punto de vista químico y arqueológico poder identificar mediante análisis de la sección la composición de las capas de las muestras para valorar la posibilidad de datación AMS ¹⁴C.

Los registros de los espectros Raman se hicieron por capas, desde la más interna a la más externa, intentando conseguir la mayor parte de espectros posibles de cada una para determinar con seguridad la composición principal de cada capa. Dadas las condiciones idóneas de la superficie pulida de la muestra fue posible trabajar con el objetivo de 100x aumentos en todos los casos. Con ello se obtuvo un mapa de composición de la muestra en sección, una microestratigrafía Raman.

Hematites de referencia

El estudio espectroscópico de hematites puro se ha hecho a partir del suministrado por la casa comercial Strem Chemicals con estas especificaciones: CAS # [1317-60-8] FW: 159.69. Iron (III) oxide, red (hematite) (99.8%-Fe). 250 g. LOT #B8702094 93-2617. Los espectros se registraron en el microscopio Raman HR-800, utilizando la platina Linkam THMS 600 descrita anteriormente en el apartado *Técnicas Instrumentales*. En el interior de esta platina reposa el portaobjetos circular de cuarzo que contiene la muestra.

La hematites pura estaba en forma de polvo muy fino. En un principio se dispuso una pequeña cantidad de este polvo sobre el soporte; sin embargo fue prácticamente imposible obtener buenos espectros. Como el tamaño de grano del polvo de hematites era menor de una micra, se producía una gran dispersión de luz y resultaba casi imposible encontrar un microcristal de hematites en su superficie donde focalizar. Se optó entonces por preparar una pastilla de hematites con ese polvo, prensando una cantidad de 0,1149 g en una prensa hidráulica de las usadas normalmente para preparar pastillas de KBr en espectroscopía IR de sólidos. Un fragmento de esa pastilla de aproximadamente 0,5 cm de diámetro es la que se utilizó para hacer el estudio.

Se hicieron varias pruebas con un fragmento de pastilla para observar el buen funcionamiento de la célula de calentamiento y el comportamiento de la hematites; para ello se hicieron espectros a temperatura ambiente y subiendo bruscamente la temperatura con el fin de ver hasta qué punto se veían afectadas las condiciones impuestas al equipo, como filtros, acumulaciones y tiempo de exposición, a diferentes temperaturas. Se anotaron las variables de operación de la platina y el microscopio Raman más adecuadas para el estudio a distintas temperaturas obteniendo los mejores espectros posibles. Una vez establecidas las condiciones y tomadas las debidas precauciones los experimentos se desarrollaron de forma continua a lo largo de todo un día y su noche. Se trabajó desde la temperatura ambiente, 25°C, hasta los 600°C en saltos de 50°C tanto para el calentamiento como para el proceso de enfriamiento. A cada temperatura programada, se dejó estabilizar la muestra durante 10 min, “meseta de temperatura”, para procurar el equilibrio térmico de la muestra. De esta manera, los espectros se realizaron a la temperatura que mide la sonda de la platina, y en el mismo punto de la muestra todas las veces.

Las condiciones en las que se registraron los espectros fueron prácticamente iguales en todos los casos. Se usó el objetivo de 50xLWD, ya que la platina THMS 600 impide el uso del objetivo 100x. Se fijó un tiempo medio de integración entre los 5 y 10 segundos, con un promedio de 36 acumulaciones en todos los espectros.

3.3. Herramientas de cálculo

Para el tratamiento de los espectros Raman obtenidos y la descomposición de bandas a que fueron sometidos se utilizó el programa GRAMS/AI v. 7.00 (Thermo Electron Corporation, Salem, NH, EEUU). Dentro del programa se hizo uso para el análisis de curvas la herramienta "*curve fitting*". También se usó el programa SpectraCalc, Galactic Industries Corp., v. C2.23, para hacer el ajuste de curvas de la parte del análisis termodinámico. La descomposición de bandas se hizo en las siguientes condiciones:

- Función de línea base: ninguna. No se aplicó ninguna función de línea base en el programa de ajuste de curvas porque previamente se había hecho una corrección línea base lineal de los espectros mediante otra de opción de tratamiento de espectros del propio programa y del programa SpectraCalc.
- Función de picos: lorentziana. Cabía la posibilidad de usar una función de Gauss, una función compuesta Gauss-Lorentz o lorentziana pura y finalmente se optó por este último tipo de función, ya que se ajusta mejor al perfil experimental de las bandas Raman de sólidos^[53,54]. El máximo de iteraciones para ajustar al perfil del espectro fue de 35 después de observar que daba un buen resultado y no mejoraba significativamente al aumentar este límite.

Para la elaboración de las figuras se importaron los espectros al programa OriginPro 8 (OriginLab® Northampton, USA).

Ocasionalmente aparece en algunos espectros un perfil sinusoidal asociado a una fuerte radiación de fluorescencia de fondo espectral^[31,32,35,38,39,40,55]. Este perfil sinusoidal aparece como un patrón característico inherente a cada microscopio Raman por lo que es posible corregir esta interferencia tomando como referencia el espectro de luz blanca, el cual se sustrae del espectro de la muestra, corrigiéndose finalmente la línea base^[56]. Las interferencias de la radiación de fluorescencia en los componentes ópticos del microscopio Raman son probablemente el origen de las señales de fondo sinusoidales. Algunos de los espectros que aparecen en esta tesis han sido corregidos con este método.

4. RESULTADOS

Los resultados del estudio espectroscópico realizado en esta tesis abarcan dos partes bien diferenciadas: el análisis de los materiales presentes en los paneles pictóricos rupestres y el estudio de las alteraciones de la hematites de referencia con la temperatura.

4.1. Análisis de pinturas rupestres en yacimientos prehistóricos

Se llevaron a cabo análisis espectroscópicos de todas las muestras de los yacimientos arqueológicos enumerados en el apartado anterior.

Europa

Abrigo Remacha, Las Hoces del río Duratón, Segovia. España

Del panel pictórico encontrado en el abrigo Remacha se estudian por μ -ER en el laboratorio las muestras de pigmentos y de sustrato rocoso, Fig. 53.

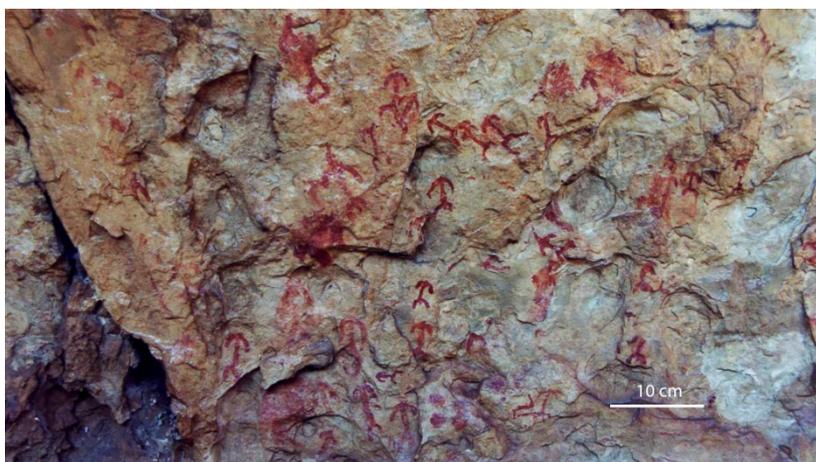


Figura 53. Grupo de antropomorfos del panel de pinturas del abrigo Remacha (Segovia).
(Foto: Luz Cardito Rollán e Ildefonso Ramírez)

Pigmentos

Pigmentos rojos, RV-01, RV-02 y RV-04

Las muestras de pigmento rojo se presentan en un polvo fino en tan poca cantidad que su manipulación es extremadamente delicada. Tienen una coloración terrosa y se observan al microscopio pequeños cristales. En todos los espectros de muestra roja aparece la huella identificativa de hematites y el doblete de picos a ~ 610 y 660 cm^{-1} , Tabla 5 y Fig. 54. Las partículas de hematites de estas muestras tienen un grano muy fino, menor de $1\ \mu\text{m}$. No se encontraron otros óxidos o hidróxidos de hierro. Esta particularidad, que se da también en otros pigmentos prehistóricos, sugiere una técnica depurada de elaboración del pigmento. Uno de los procesos propuestos incluye etapas sucesivas de molturación, decantación y desecación según lo ha sugerido Eiselt y otros^[57].

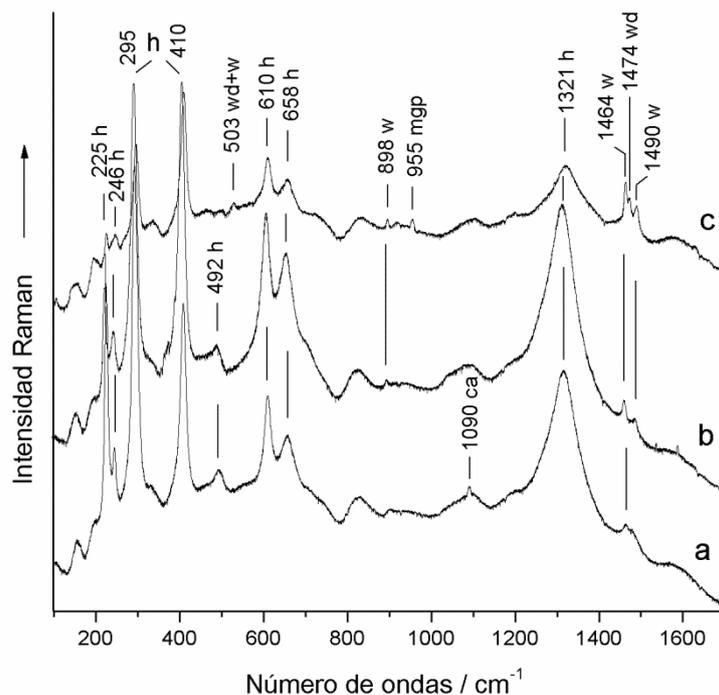


Figura 54. Espectros de los pigmentos rojos usados en las pictografías del abrigo Remacha: a) RV-04, b) RV-02 y c) RV-01. Etiquetas: ca, calcita; h, hematites; mgp, fosfato de magnesio; w, whewellita; wd, weddellita.

Aunque la hematites es el componente más abundante en las muestras rojas, también es posible observar la presencia de whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), weddellita [$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$, $x \leq 0,5$], así como dolomita y calcita, Fig. 54 y Tabla 5. Costras de whewellita y weddellita se encuentran frecuentemente en la superficie de las rocas, monumentos y paredes como resultado del metabolismo de ciertos microorganismos como líquenes y hongos, bacterias y microbios que cubren las capas más superficiales de las rocas expuestas al aire libre^[58-60]. No obstante, a menudo se encuentran costras de estas formas hidratadas de oxalato cálcico en las paredes de abrigos rocosos al aire libre con paneles de pinturas rupestres^[25,32,39,44,61,62]. Estos oxalatos pueden permanecer en la roca hasta 45 000 años^[63]. Son muy insolubles, no son fotodegradables y solo los ácidos fuertes pueden alterarlos. Las bandas Raman de estos compuestos que se observan en la región que va desde los 1460 a 1490 cm^{-1} se asignan a los modos de vibración de tensión simétrica de los grupos carbonilo en el anión de oxalato,^[64-66] Fig. 54 y Tabla 5. La whewellita muestra un doblete a ~ 1464 y 1490 cm^{-1} en esta zona, y la weddellita una única banda a $\sim 1477 \text{ cm}^{-1}$. Tres bandas más débiles se aprecian en la zona de los 900 cm^{-1} ; dos de ellas a ~ 898 y $\sim 908 \text{ cm}^{-1}$ se asignan al modo de tensión C-C de la whewellita y weddellita respectivamente^[65-67]. La otra banda muy débil a 955 cm^{-1} (Fig. 54c), se podría asignar a un tipo de fosfato de magnesio: baricita, bobierrita, isokita o whitlockita. La presencia de bobierrita y whitlockita (asociadas a la apatita) podría insinuar la presencia de restos de huesos calcinados en la receta pictórica^[38].

Pigmento negro-azulado, RV-03

Un examen microscópico del pigmento negro-azulado, Fig. 55 (muestra RV-03), revela que la mayor parte de su composición está plagada de micropartículas negras cuyos espectros son similares a los que se muestran en la Fig. 56 b.



Figura 55.- Pequeño antropomorfo bícromo, denominado “Chamán”, del abrigo Remacha.
(Foto: Luz Cardito Rollán e Ildefonso Ramírez)

Las bandas intensas y anchas D1 (carbono con hibridación sp^3) y G (carbono con hibridación sp^2) del carbón amorfo a 1344 y 1594 cm^{-1} respectivamente predominan en el espectro de estas micropartículas ^[40,68,69]. La ausencia de bandas en la zona de $950\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ indica que no se ha usado negro de huesos o marfil como pigmento negro, en cuyo caso aparecería la banda de tensión del grupo fosfato en esta región ^[64,70]. Por tanto, los artistas prehistóricos debieron usar carbón de origen vegetal, que aparece como principal componente de esta pictografía ^[39,71]. No obstante, también se observan micropartículas de color violeta cuyo espectro en la Fig. 56a muestra restos de carbón amorfo y whewellita (bandas débiles a 1489 , 1463 y 896 cm^{-1}). Una banda intensa y bien definida a 1027 cm^{-1} y otras bandas menos intensas a 1170 , 676 , 634 y 493 cm^{-1} asoman sobre la intensa radiación de fluorescencia y se asignan a los modos de vibración del anión sulfato SO_4^{2-} de la paracoquimbita ^[72-74], $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, con simetría T_d . La intensa banda a 1027 cm^{-1} se asigna al modo de tensión simétrica ν_1 , perteneciente a la representación irreducible o especie de simetría A_1 del grupo T_d ; la banda débil a 1170 cm^{-1} al modo triplemente degenerado ν_3 (especie de simetría T_2), las bandas 676 y 634 cm^{-1} al modo ν_4 (especie de simetría T_2) y la banda a 493 cm^{-1} al modo ν_2 (especie de simetría E) ^[72, 75].

Esta ha sido la primera vez que la paracoquimbita se descubre en una pintura rupestre. Existen tres hipótesis que podrían explicar su presencia en el pigmento negro-azulado:

- Menas naturales de paracoquimbita alrededor del abrigo Remacha. Los depósitos de paracoquimbita en España están localizados principalmente en dos zonas bien diferenciadas, Murcia y Huelva, alejadas de Segovia. No obstante la paracoquimbita puede sufrir una transición de fase desde otro mineral de hierro como la pirita. Los depósitos de pirita están ampliamente diseminados en España: Huelva, Sevilla, Lugo, Cantabria, Guipúzcoa, Teruel, Murcia, Jaén... y algunos otros pero ninguno cercano al yacimiento.
- Formación de paracoquimbita "in situ". Este sulfato de hierro también se ha encontrado en frescos en las paredes de casas pompeyanas^[76]. Su presencia se asoció a un proceso de descomposición de la hematites presente en la pintura original a consecuencia del SO₂ atmosférico fruto de la polución. Se propone entonces una síntesis que incluye un equilibrio químico con Fe₂O₃ y CaCO₃, los cuales están presentes en el abrigo Remacha. No obstante, el Parque Natural de Las Hoces del Río Duratón y su entorno no padecen contaminación ambiental por lo que estas reacciones no parecen las más propicias en esas circunstancias. Además el hecho de que la hematites aparece como uno de los primeros pasos en el proceso debería ser razón suficiente para haber encontrado restos de paracoquimbita en los pigmentos rojos donde la hematites abunda. Sin embargo no se han encontrado restos de paracoquimbita en las muestras rojas. Del mismo modo y en sentido contrario tampoco se han encontrado restos de hematites en el pigmento negro-azulado que contiene la paracoquimbita. Por otra parte, las muestras del pigmento negro-azulado se extrajeron a una distancia considerable de la zona roja de la figura bicolor.
- Existe un método para sintetizar paracoquimbita desde una solución acuosa de sulfato de hierro, Fe₂(SO₄)₃·H₂O, añadiendo ácido sulfúrico, de donde cristaliza una mezcla de paracoquimbita y romboclasa^[72]. Para que esto sucediera en el panel de las pinturas deberían aflorar aguas muy ácidas a través de la superficie de las rocas donde reaccionarían con otros sulfatos de hierro presentes. Esta hipótesis sería consistente si existieran evidencias de estos sulfatos férricos primarios en las muestras o en el sustrato pero no se ha hallado ninguno de ellos. Otra transición de fase estable para la paracoquimbita involucra a sulfatos de hierro (ferricopiapita, romboclasa o kornelita) en un ambiente de relativa humedad y temperatura^[77]. De nuevo ninguno de estos compuestos se ha evidenciado en los análisis.
- Transporte de pigmentos desde otros lugares. Esta no sería la primera vez que los pigmentos encontrados en cuevas o abrigos no se identifican con las menas naturales del entorno^[35]. La existencia de redes o contactos de intercambio en la prehistoria entre grupos alejados es algo bien establecido en Arqueología. Se han encontrado conchas marinas en yacimientos del interior de la península ibérica, útiles hallados en yacimientos de la costa bretona y elaborados con minerales que solo se dan en los Alpes, etc. La hipótesis de grupos nómadas llevando consigo pigmentos de otros lugares podría explicar la presencia de paracoquimbita en esta pictografía, aunque no haya depósitos de este mineral cerca del abrigo, así como la ausencia de paracoquimbita en las muestras de pigmento rojo donde la hematites es el componente principal.

Así pues, la paracoquimbita puede asociarse a la composición o receta pictórica original de materiales usados para preparar la pintura ya que la aparición de bandas de paracoquimbita en la muestra de color negro-azulado es recurrente en casi todos los espectros Raman que se le hicieron. Whewellita y weddellita también están presentes en esta muestra, Fig. 56.

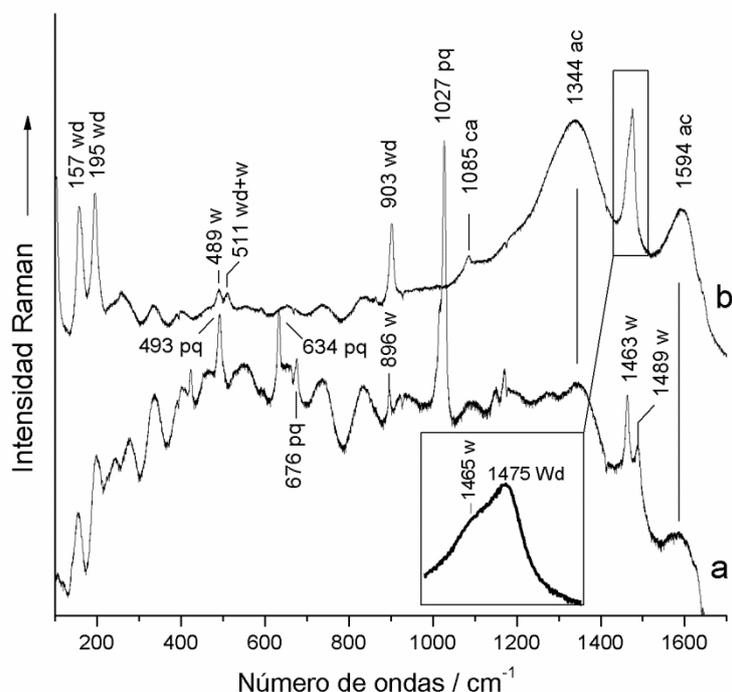


Figura 56. Espectros Raman de la muestra negro-azulada RV-03 del abrigo Remacha. a) Espectro representativo de las micropartículas violetas; b) espectro representativo de las micropartículas negras. Etiquetas: ac, carbón amorfo; ca, calcita; pq, paracoquimbita; w, whewellita; wd, weddellita.

Sustrato y acreciones

Una intensa radiación de fluorescencia se observó al irradiar con el láser las muestras RV-05 y RV-06. No obstante se pudieron distinguir bandas de weddellita, whewellita, dolomita, calcita y yeso, Fig. 57 y Tabla 5. Los espectros EDX de estas muestras, Fig. 58, presentan señales de Ca, O, Mg, C y S en concordancia con el contenido en oxalatos cálcicos, dolomita, calcita y yeso detectados mediante μ -ER. No obstante, las señales de Si, Al, K y Fe sugieren la presencia de minerales arcillosos que podrían ser la causa de la radiación de fluorescencia observada en los espectros Raman.

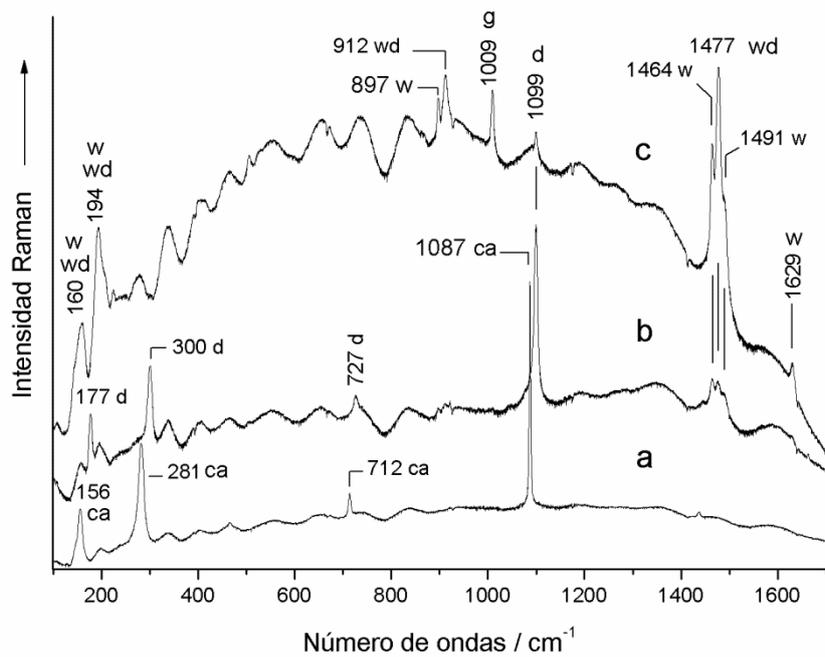


Figura 57. Espectro Raman del sustrato del abrigo Remacha: a) muestra RV-06; b) muestra RV-05. Etiquetas: d, dolomita; g, yeso; w, whewellita; wd, weddellita.

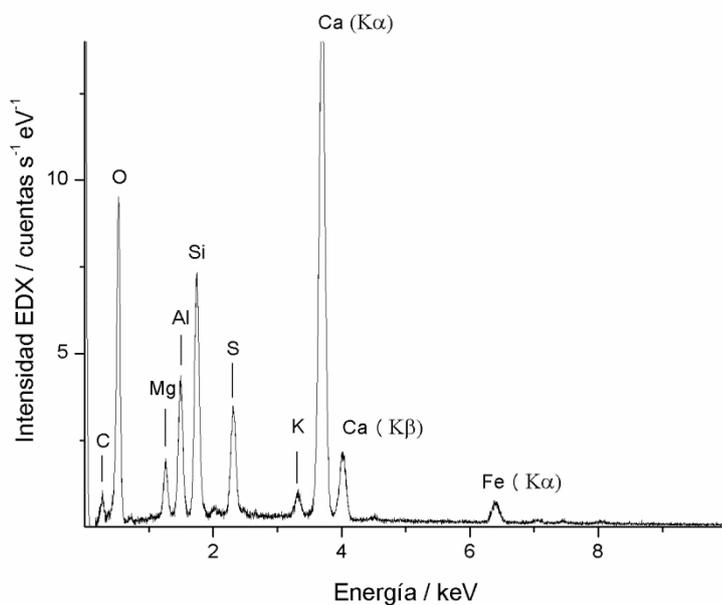


Figura 58. Espectro EDX de la muestra RV-05 del abrigo Remacha.

Es bien conocido que la arcilla provoca este efecto al ser excitada con una fuente de energía láser [78,79]. Estudios geológicos [3,80] corroboran la presencia de arcillas en el Parque de las

Hoces del Duratón. En las imágenes SEM de las muestras de sustrato se aprecian microcristales con la típica morfología de los minerales arcillosos, Fig. 59.

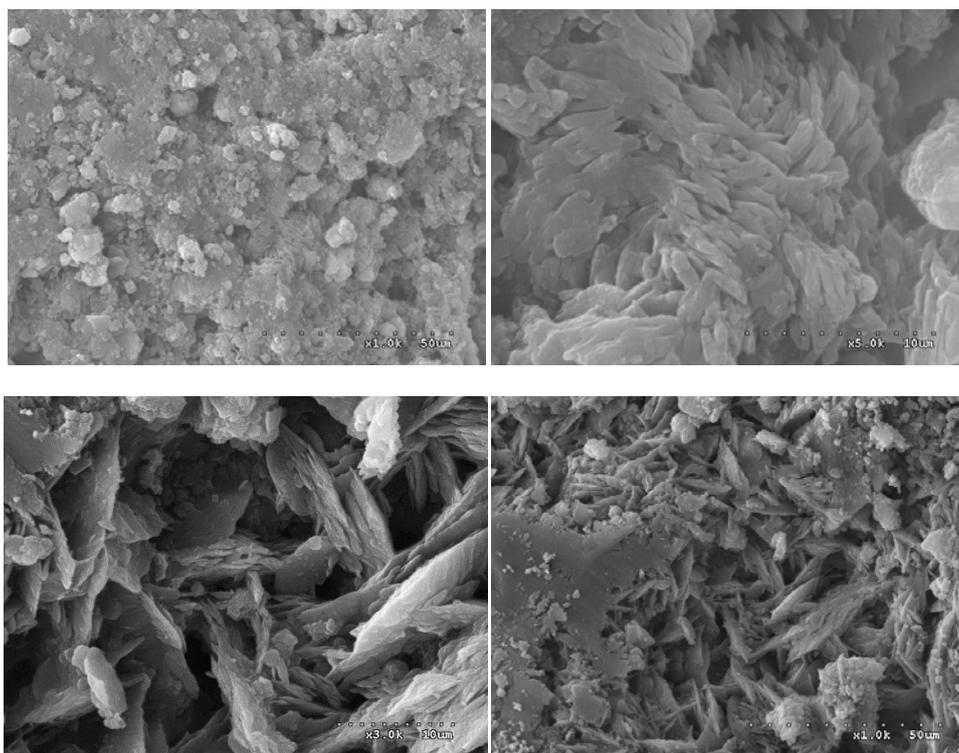


Figura 59. Imágenes SEM de la muestra de sustrato RV-05 del abrigo Remacha.

El yeso se detecta frecuentemente en este tipo de estudios en las paredes de arena o limos con pinturas que sufren descamación y agrietamiento. La lluvia y la humedad de los suelos disuelven los sulfatos que penetran en los poros de la roca y cristalizan formando yeso por evaporación cuando alcanzan la superficie de la roca [38-40]. Este podría ser el origen de la descamación que se observa en algunas áreas del panel del abrigo Remacha. La recomendación para prevenir este deterioro pasa por la protección del panel de la lluvia y la humedad.

La banda ancha y débil a 1629 cm^{-1} , Fig. 57, corresponde con la vibración de tensión antisimétrica del grupo carbonilo del anión del oxalato de la whewellita y la weddellita [59,65,66]. Capas de estos oxalatos cubren las pictografías en casi todo el panel.

Unas acreciones negras en la superficie de la pared del abrigo hacen sospechar la presencia de colonias de líquenes como la *Verrucaria nigrescens* [38]. Estas colonias podrían haber dejado los oxalatos cálcicos como resultado de su actividad metabólica [44,58,67,81-84]. Este proceso natural descarta la posibilidad de que se hayan añadido intencionalmente oxalatos como parte de la receta pictórica o el uso de algún compuesto orgánico que aglutine los pigmentos al sustrato [85]. Las capas con whewellita y weddellita son muy útiles, como se dijo anteriormente, para hacer datación por radiocarbono (AMS ^{14}C) [48,50]. Por otra parte la presencia de esas gruesas capas de oxalatos cubriendo las figuras, y difíciles de improvisar, apoyan la antigüedad de las mismas, y su probable origen prehistórico.

Tabla 5. Bandas Raman representativas de los pigmentos y el sustrato encontrados en el abrigo Remacha. Los máximos de las bandas Raman se expresan en cm^{-1} . Los números de ondas entre paréntesis se observan ocasionalmente.

Componente	Muestras					
	RV-01	RV-02	RV-03	RV-04	RV-05	RV-06
	Rojo	Rojo	Negro	Rojo	Sustrato	Sustrato
Calcita	--	(160m)	(163w)	(157w)	--	--
Dolomita	(177m)	--	--	--	--	--
Whew+wed.	--	--	(157w)	--	--	--
Whewellita	197vw	194w	195w	194m	194s	--
Cuarzo- α	--	--	(206m)	--	--	--
Hematites	227m	225m	--	225s	--	--
Hematites	248w	246w	--	245w	--	--
Calcita	--	--	(281s)	--	284m	--
Hematites	296vs	295s	--	292vvs	--	--
Dolomita	300s	--	--	--	--	--
Cuarzo- α	--	--	(355vw)	--	--	--
Hematites	410vvs	410vs	--	409vs	--	--
AMB*	12	14	--	14	--	--
Cuarzo- α	--	--	(466vs)	--	--	--
Hematites	492w	--	--	--	--	--
Paracoquimbita	--	--	493m	--	--	--
Whewellita	--	--	(489vww)	--	--	--
Weddellita	--	--	(506vww)	(503w)	--	--
Whewellita	--	--	(511vww)	--	--	--
Hematites	611s	610m	--	613m	--	--
Paracoquimbita	--	--	634m	--	--	--
Hematites	658m	657w	--	660m	--	--
Calcita	--	--	(712w)	--	715vw	--
Dolomita	727m	--	--	--	--	--
Whewellita	(898vww)	(896vw)	--	896s	897w	--
Weddellita	--	908m	903m	910s	912m	911m
Yeso	--	--	--	--	1008m	--
Paracoquimbita	--	--	1027 vvs	--	--	--
Calcita	--	--	(1086vs)	(1090w)	1089s	1088m
Dolomita	1099vvs	--	--	1099vw	--	1099m
Hematites	1318s	1321s	--	1325m	--	--
Carbón amorfo	--	--	1344s	--	(1349s)	--
Whewellita	1464w	1463w	1463s	1464vw	1464s	1464m
Weddellita	1476w	1474vs	1477s	1476vvs	1464s	1477vs
Whewellita	1489vw	1490w	--	1489vs	--	1490w
Carbón amorfo	--	--	--	--	(1585s)	--
Carbón amorfo	--	--	1594m	--	--	--
Whew+wed.	--	--	--	1629m	(1630vww)	(1629vww)

Entre paréntesis los números de ondas observados ocasionalmente

Intensidad de las señales: vvs, intensísima; vs, muy intensa; s, intensa; m, media; w, débil vw, muy débil; vww, muy, muy débil.

*AMB: anchura media de banda en el máximo de las bandas Raman previas.

Cueva de El Reno, Guadalajara, España

En la cueva de El Reno se ha llevado a cabo un primer análisis *in situ* en 20 puntos de los paneles pictóricos empleando μ -ER con el fin de averiguar los materiales presentes (pigmentos, sustrato, acreciones, etc.) en las pinturas prehistóricas que se ubican en las paredes de su interior. La cueva se ha formado dentro de un macizo calcáreo, Fig. 33. Asimismo se han tomado tres micromuestras de diferentes pictografías para su posterior estudio con el microscopio Raman de laboratorio. Las muestras, extraídas de trazos de coloraciones rojas y amarillas, se etiquetaron como R-01, R-02 y R-03.

Estudio con microscopio portátil InnoRam 785H

Los espectros obtenidos en el análisis *in situ* revelan la presencia de carbonatos cálcicos, CaCO_3 , en dos de sus variables polimórficas, calcita y aragonito, sobre los pigmentos, y en algunos espectros, además, se aprecian bandas de un óxido de hierro: hematites, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Asimismo se detecta en algunos puntos anatasa, TiO_2 , una de las formas cristalinas del óxido de titanio. En algunos de los puntos estudiados de las pinturas se observa una intensa radiación de fluorescencia que enmascara las señales Raman e impide o dificulta la detección de los materiales presentes. Es probable que este efecto se deba a la presencia de minerales arcillosos en dichos puntos. En el espectro R-0012 aparecen señales de hematites y una clara banda de carbonato cálcico a 1086 cm^{-1} , Figs. 60 a 63.

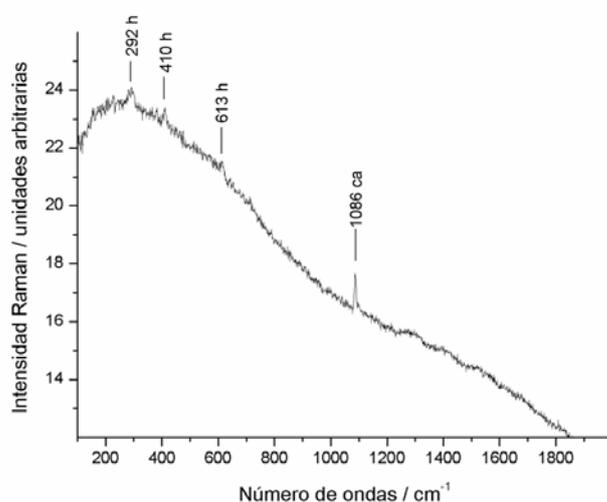


Figura 60. Espectro Raman *in situ* del punto R-0012 de la cueva de El Reno. Etiquetas: h, hematites; ca, calcita.

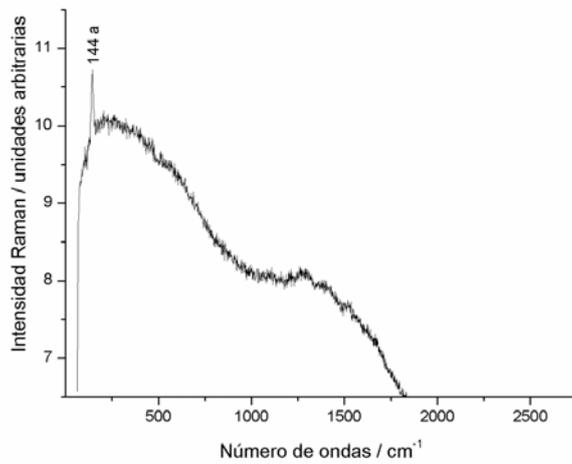


Figura 61. Espectro Raman *in situ* del punto R-001 de la cueva de El Reno. Etiqueta: a, anatasa.

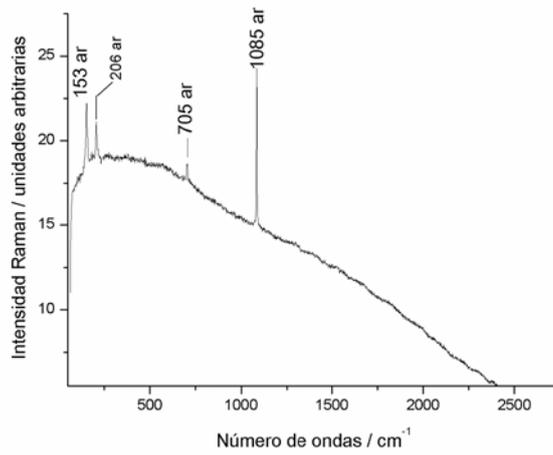


Figura 62. Espectro Raman *in situ* del punto R-004 de la cueva de El Reno. Etiqueta: Ar, aragonito

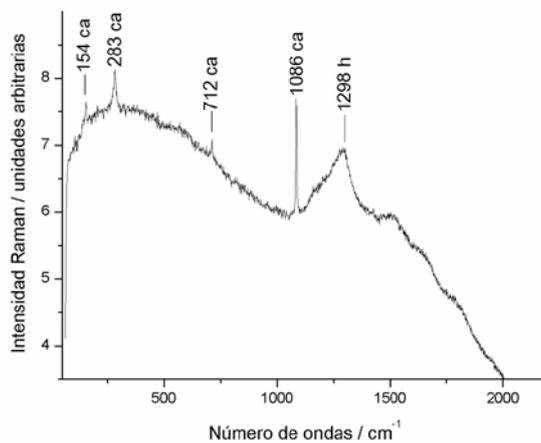


Figura 63. Espectro Raman *in situ* del punto R-007 de la cueva de El Reno. Etiquetas: ca, calcita; h, hematites.

Se han obtenido microfotografías con el microscopio portátil X-Loupe de los puntos donde se han efectuado los análisis. Las imágenes obtenidas permiten observar la disposición microscópica de los distintos materiales presentes y su posible superposición, Fig. 64.

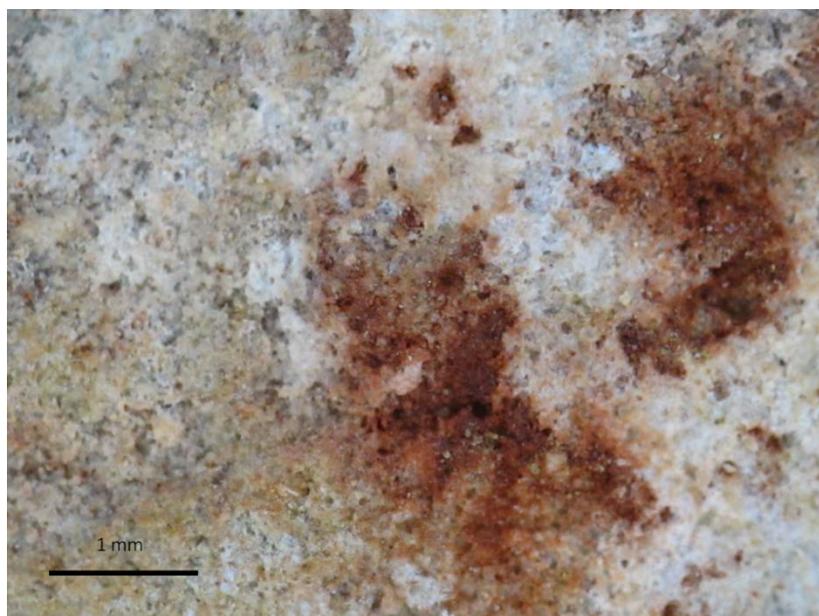


Figura 64. Imagen de las pinturas tomada con el microscopio portátil X-Loupe en la cueva El Reno.

Estudio μ -ER en el laboratorio

Tres muestras pulverulentas de peso $\leq 0,5$ g etiquetadas como R-01, R-02 y R-03 se estudiaron en condiciones óptimas de laboratorio. Las muestras R-01 y R-02 son de pigmentos rojos y la muestra R-03 es de pigmento amarillo o naranja claro. Algunos de los espectros mostraron una intensa fluorescencia como era de esperar a causa de los componentes arcillosos de la marga presente en las paredes de la cueva; no obstante se pudieron obtener buenos espectros con bandas Raman perfectamente identificables. El compuesto fundamental de los pigmentos es el óxido de hierro hematites que está presente en todos los especímenes así como calcita y cuarzo- α . No se encontraron oxalatos cálcicos. Algo de esperar, ya que sin luz, en la oscuridad de la cueva, no prosperan las colonias de líquenes que los producen.

Muestra R-01

El espectro de hematites en la muestra roja R-01 es recurrente así como los de carbonato cálcico. La huella de hematites está claramente presente en prácticamente todos los espectros de esta muestra. Las bandas a 222, 241, 280, 405, 606, 653 y 1306 cm^{-1} que se muestran en la Fig. 65b son típicas de la hematites que aparece en los pigmentos rupestres. En el espectro R-01-4, Fig. 65a, aparecen bandas de un hidróxido de hierro, goethita (α -FeOOH) a 118, 203, 241, 299, 393 y 553 cm^{-1} y que con desplazamientos de número de ondas aceptables, coinciden con las estudiadas por De Faria et al. ^[25,86] y las que aparecen en las bases de datos espectroscópicos ^[87].

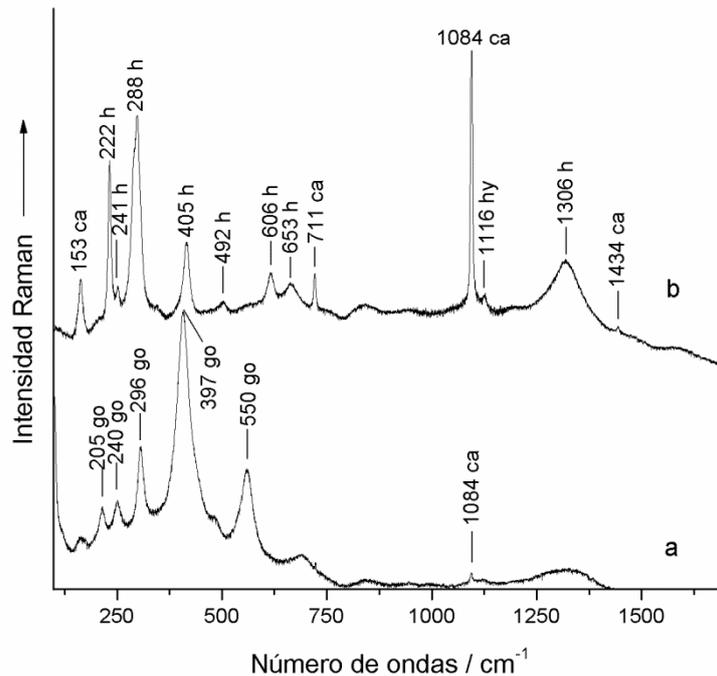


Figura 65. Espectros de la muestra R-01 de la cueva de El Reno: a) Espectro R-01-4 donde se observan bandas de goethita (go) y calcita (ca); b) espectro R-01-6 donde se observan bandas de hematites (h), calcita (ca) e hidromagnesita (hy).

La calcita (CaCO_3) muestra dos bandas, una intensa a 1089 cm^{-1} y otra a 716 cm^{-1} más débil. Se observa la aparición de otra banda a 1116 cm^{-1} junto a la banda más intensa de calcita, Fig. 65b. Esta banda se encuentra en la región propia de las vibraciones de tensión del grupo carbonato. Un posible candidato es la hidromagnesita ($\text{Mg}_5[(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cuya banda más intensa aparece a 1118 cm^{-1} según las bases de datos^[87], acompañada de otras bandas, pero son tan débiles que prácticamente no se ven ($169, 202, 245, 267, 725$ y 755 cm^{-1}). Otro estudio^[88] sitúa esa misma banda a 1121 cm^{-1} , así como otras bandas que también se asignan al grupo carbonato CO_3^{2-} , en la hidromagnesita: $708, 716, 728$ y 758 cm^{-1} .

Muestra R-02

La muestra roja R-02 emite también algo de radiación de fluorescencia de fondo aunque no obstante es posible ver con claridad bandas Raman. Hematites y calcita son los principales compuestos de esta muestra. Considerando la huella espectral Raman típica de la hematites merecen especial atención los espectros R-02-3 y R-02-4, en la Fig. 66ab respectivamente. En el espectro R-02-3 no se observan bandas de hematites propiamente pues tiene un perfil distinto, intermedio entre la goethita y la hematites con bandas a $212, 280, 392, 594, 647, 1082, 1291$ y 1585 cm^{-1} . Esta última banda a 1585 cm^{-1} no se aprecia en la Fig. 66, pero sí en la Fig. 67.

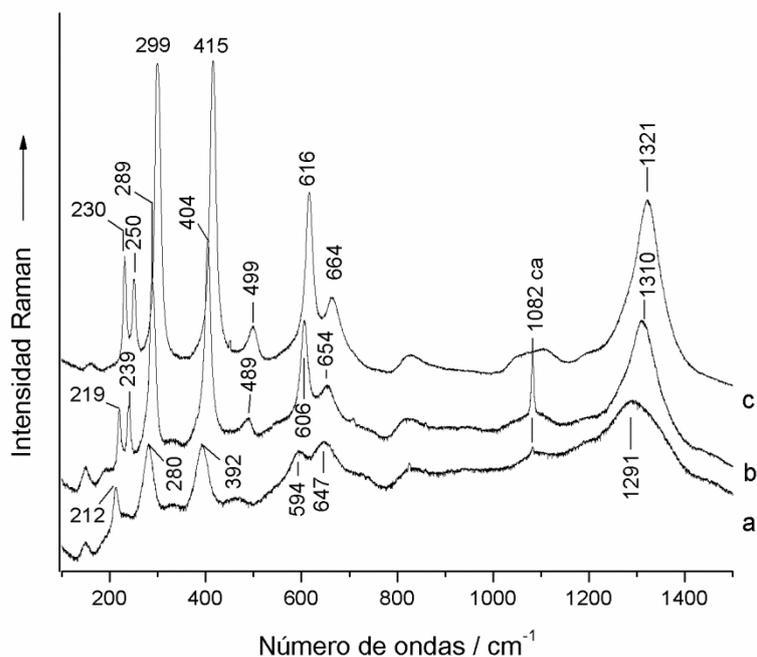


Figura 66. Espectros Raman de la muestra R-02 de la cueva de El Reno: a) espectro R-02-3; b) espectro R-02-4 c); espectro R-02-10.

No obstante sí puede distinguirse la banda característica de la goethita a 392 cm^{-1} y otras bandas que podrían asignarse a la hematites, con algún pequeño desplazamiento en número de ondas, pero cuyo perfil típico aparece en el espectro. Los óxidos o hidróxidos de hierro como la goethita no suelen encontrarse en estado puro en la naturaleza pero puede identificarse su presencia por dos bandas a ~ 300 y $\sim 390\text{ cm}^{-1}$ ^[89]. En el espectro R-02-3 existen dos bandas intensas a 280 y 392 cm^{-1} . A pesar de que la banda a 280 cm^{-1} está considerablemente lejos (20 cm^{-1}) de la de 300 cm^{-1} de la goethita, este comportamiento también se observa en el proceso de cambio de fase de goethita a hematites^[90]. Al mismo tiempo las dos bandas de hematites a 610 y 658 cm^{-1} aparecen con un desplazamiento a menor número de ondas a 594 y 647 cm^{-1} . La banda ancha de hematites que se asigna a la interacción de dos fonones^[86] a $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ y la banda ancha D1 de carbón amorfo esperada a $\sim 1355\text{ cm}^{-1}$ aparecen solapadas y englobadas en una muy ancha, asimétrica y poco definida con un máximo a 1291 cm^{-1} . La correspondiente banda G del carbón amorfo^[68] aparece a 1585 cm^{-1} , Fig. 67. Ambos espectros, R-02-3 y R-02-4, tienen una banda de calcita a 1082 cm^{-1} que puede servir como prueba de que no existe un error instrumental en los desplazamientos observados en el número de ondas de las bandas, Fig. 66ab. Algunos estudios muestran que, con el calentamiento, la goethita se transforma en hematites^[23, 25-27]. En estos estudios de descomposición térmica de goethita, De Faria y otros^[25] muestran que los mayores cambios espectrales ocurren en el intervalo de 250 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde se observa desplazamiento y ensanchamiento de bandas. La banda de mayor intensidad de la goethita, a 392 cm^{-1} , se desplaza a mayores números de ondas hasta que alcanza la característica banda de hematites a $412 \pm 5\text{ cm}^{-1}$. Al mismo tiempo, aparecen a esa temperatura dos bandas entre 500 y 700 cm^{-1} . Viendo estos resultados se especula sobre una transición de fase goethita-protohematites-hematites, Fig. 68.

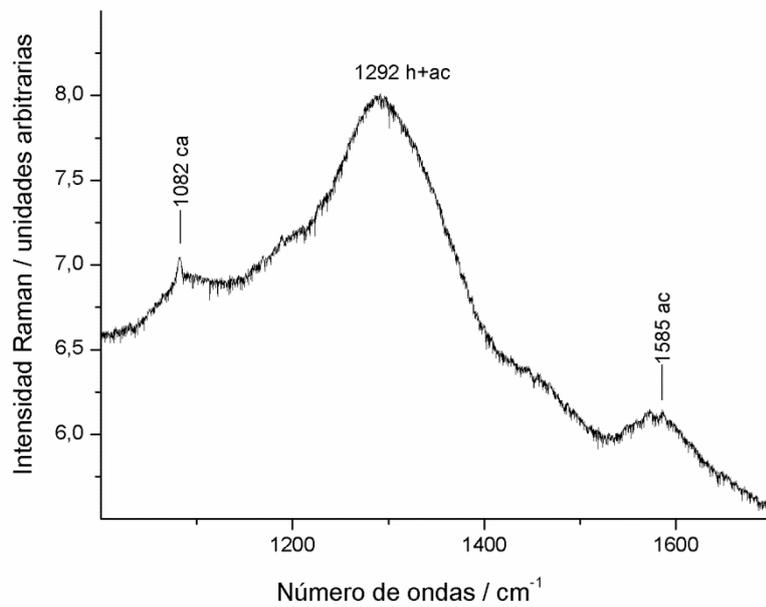


Figura 67. Espectro Raman de la muestra R-02-3 de la cueva de El Reno en la zona desde los 1000 a 1700 cm^{-1} . ca, calcita; h, hematites; ac, carbón amorfo.

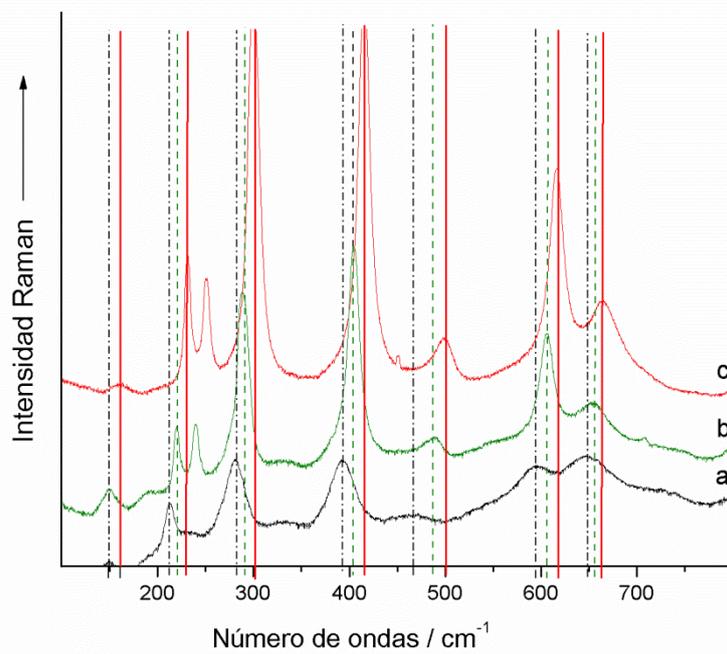


Figura 68. Desplazamientos de las bandas Raman en los espectros de la muestra R-02 de la cueva de El Reno: a) R-02-3; b) R-02-4 y c) R-02-10.

En trabajos anteriores^[86] se ha investigado el efecto del láser sobre espectros de óxidos y oxihidróxidos de hierro. En ese trabajo la potencia láser de la línea a 632,8 nm se mantuvo por debajo de 700 μW con el fin de evitar una degradación de la muestra, pero la alteración de la misma en el espectro se observó para potencias láser efectivas de 7000 μW (7 mW). La transformación de magnetita en hematites se observa por encima de 7 mW y todos los hidróxidos de hierro muestran picos característicos de hematites bajo potencias láser elevadas (desde los 100 a 500 mW). La potencia láser elevada afecta a la goethita provocando claramente una fase de hematites. El espectro R-02-3 se registró con una potencia láser efectiva en la línea a 632,8 nm de 1510 μW y el espectro R-03-4 con una potencia láser efectiva de 808 μW y usando el objetivo 100x del microscopio. Después de registrar el espectro se observó con el microscopio la superficie de la muestra irradiada sin encontrar cambios físicos de ningún tipo. De hecho, el espectro R-01-4 muestra unas bandas claras de goethita habiendo sido registrado con una potencia láser efectiva de 808 μW sin que se aprecie deterioro en la muestra ni desplazamiento de las bandas, Fig. 65a. Por otra parte, es conocido que procedimientos mecánicos como la molturación pueden transformar la goethita en hematites. La transformación completa se puede observar después de 70 horas de molturación mientras que 1 hora de la misma no tiene efectos en la goethita^[25].

La aparición del protohematites está relacionada solo con la descomposición de goethita cristalina^[91]. La protohematites tiene bandas adicionales a los siete modos de vibración conocidos de la hematites. La hematites tiene la estructura cristalina del corindón y su grupo espacial es el D_{3d}^6 ; las bandas extras parece que se deben a una simetría menor, quizás del tipo C_{3v}^6 . Esta presunción está sustentada por los estudios de DRX en los que solo se encuentra una estructura de hematites- α en todos los productos de descomposición térmica. Las bandas adicionales de la protohematites aparecen a 222, 233, 245, 292, 342, 392, 408, 440, 480, 520, 580, 608 y 665 cm^{-1} ^[85]. Por encima de los 300 °C se distingue perfectamente el típico espectro de hematites mal cristalizada y solo por encima de los 900 °C aparece el espectro puro de hematites^[25,90-92].

El espectro R-02-4 bien podría deberse a una fase tardía en la descomposición de la goethita, Fig. 66b. Este espectro tiene bandas de hematites con una desviación notable hacia menores números de ondas: 219, 239, 289, 404, 489, 606, 654, 1310 cm^{-1} y una banda de calcita a 1082 cm^{-1} . Comparado con espectros obtenidos en estudios previos de calentamiento de goethita^[25,86,91,92], este espectro podría corresponder a una estructura cristalina de transición entre la goethita y la hematites en el intervalo de temperatura entre los 260 y 350 °C. Estas temperaturas se pueden alcanzar fácilmente en hogueras al aire libre o similares^[25,86,91-93]. El espectro R-02-4 podría considerarse como una fase avanzada de protohematites próxima a hematites.

Se ha considerado también la posibilidad de que el tamaño de grano intervenga en el cambio del perfil Raman de la hematites pero, como se explica en la literatura^[94], parece más involucrado en la intensidad de las bandas. A bajas temperaturas la influencia del tamaño de grano no tiene efecto en la transición de fase goethita-hematites^[90]. En el espectro R-02-10 se observa una hematites bien cristalizada que se ha tomado como referencia de la misma muestra. Bandas a 230, 250, 299, 415, 498, 616, 664, 1321 cm^{-1} son coherentes con los siete fonones esperados para la hematites. La banda débil y ancha a 664 cm^{-1} se ha atribuido a un

desorden cristalino o a dopaje de la muestra^[90]. La Fig. 68 muestra el desplazamiento del número de ondas Raman de los espectros de la muestra R-02 en la región que va desde los 100 cm^{-1} a los 800 cm^{-1} . Respecto a la hematites, como producto final, no se puede diferenciar entre la de origen natural de aquella fruto del calentamiento de goethita por espectroscopía Raman^[25]. Pero no solo el calentamiento puede propiciar la transformación de goethita en hematites; como se ha mencionado antes, la molturación puede ser una causa y el envejecimiento por causas meteorológicas también pueden producirlo. En cualquier caso el espectro R-02-3 es una prueba de un primer estadio de transición. La Tabla 6 compara la información del espectro R-02-10 de hematites con los espectros R-02-3 y R-02-4. La hipótesis del calentamiento de goethita también podría verse reforzada por la aparición de la banda de carbón amorfo en la muestra R-02-3, Fig. 67. La ausencia de señales en la región entre los 960 y los 970 cm^{-1} indica que no se han usado huesos o marfil quemado.

Tabla 6. Comparativa de bandas Raman para muestras de El Reno

Muestra R-02-3	Muestra R-02-4	Muestra R-02-10
212	219	230
–	239	250
280	289	299s
392s	–	–
–	404s	415s
–	–	498
594	606	616
647	654	664
1291	1310	1321

s; bandas más intensas

Sin embargo, el hecho de que el comportamiento de las bandas Raman de estos espectros pudiera inducir a pensar en un proceso de calentamiento del pigmento como parte de la receta pictórica, no era causa suficiente para asumir ese argumento; además no se podía perder de vista que estaban muy en el límite de la potencia láser que afecta a la goethita. Para comprobar hasta qué punto la potencia láser provocó esos cambios en el pigmento se desarrolló un ensayo en el laboratorio. Se compró goethita comercial, de la marca Sigma Aldrich, Co., USA, cuyas especificaciones son: goethite HFeO_2 , 30-63% Fe, Lot. #BCBL9290V, CAS 20344-49-4, y se registraron espectros en las mismas condiciones aplicadas para la muestra R-02-4 del pigmento encontrado en la cueva de El Reno. El resultado fue una evidente transformación en algunos de los espectros hechos sobre la goethita comercial. Por tanto no se puede afirmar que los espectros de transición goethita-hematites fueran fruto del calentamiento del pigmento previo a su uso sobre el panel rocoso; lo más probable, a la vista del experimento, es que se debiera a una excesiva potencia láser sobre la muestra.

Muestra R-03

La muestra R-03 tiene los mismos componentes que las otras dos muestras. Hematites y calcita están presentes, así como cuarzo- α y carbón amorfo. En el espectro R-03-5 la hematites se presenta con sus bandas características a 228, 298, 412, 612, 661 y 1321 cm^{-1} . Se observa también cuarzo- α (banda a 467 cm^{-1}) y carbón amorfo con una banda clara a 1584 cm^{-1} y otra oculta bajo la envolvente de la banda ancha a 1321 cm^{-1} de la hematites. La Fig. 69 es representativa de la muestra R-03.

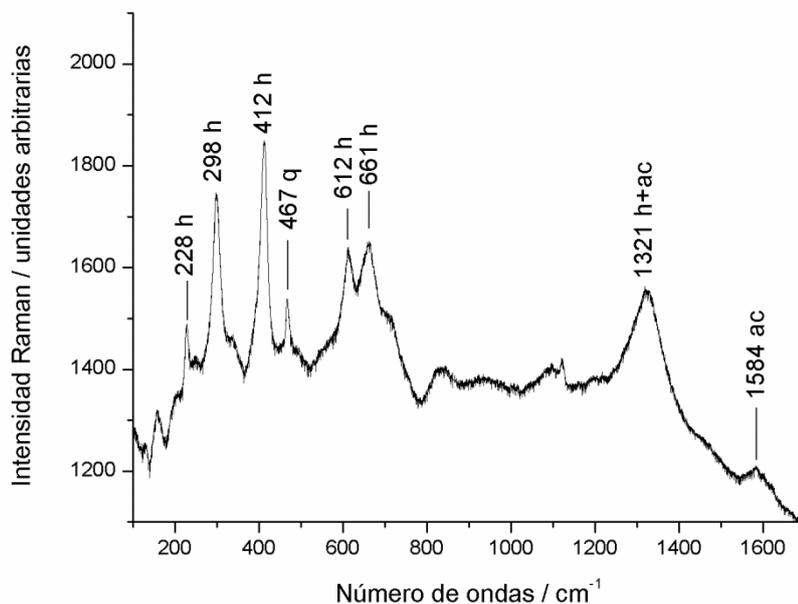


Figura 69. Espectro Raman de la muestra R-03-5 de la cueva de El Reno donde se observa hematites (h), cuarzo- α (q) y carbón amorfo (ac).

En la Tabla 7 se presentan los números de ondas a los que aparecen las bandas de los diferentes compuestos encontrados en el yacimiento de El Reno, tanto en los espectros registrados *in situ* como los que se obtuvieron analizando las muestras en el laboratorio.

Tabla 7. Bandas Raman representativas de los pigmentos y el sustrato encontrados en la cueva de El Reno. Los máximos de las bandas Raman se expresan en cm^{-1} .

Componente	Muestras			
	R-00 (<i>In situ</i>)	R-01 Rojo	R-02 Rojo	R-03 Naranja
Anatasa	144m	--	--	--
Aragonito	153s	--	--	--
Calcita	154m	153s	--	--
Goethita	--	205m	212m	--
Aragonito	206m	--	--	--
Hematites	--	222s	230s	228s
Goethita	--	240m	--	--
Hematites	--	241s	--	--
Calcita	283s	--	--	--
Hematites	292w	288s	289s	--
Goethita	--	296s	--	--
Hematites	--	--	299s	298s
Goethita	--	397vvs	392s	--
Hematites	410w	405s	415s	412s
Hematites	492w	492vw	499m	--
Cuarzo- α	--	--	--	497s
Goethita	--	550s	594m	--
Hematites	613w	606m	616s	612s
Hematites	--	653w	664w	661w
Aragonito	705w	--	--	--
Calcita	712w	711m	--	--
Aragonito	1085vs	--	--	--
Calcita	1086vs	1084vvs	1082s	--
Hidroxiapatita	--	1116vww	--	--
Hematites	1298s	1306s	1321s	1321
Hematites+carbón amorfo	--	--	1292s	1321s
Calcita	--	1434vww	--	--
Carbón amorfo	--	--	1585m	1584w

Intensidad de las señales: vvs, intensísima; vs, muy intensa; s, intensa; m, media; w, débil; vw, muy débil; vww, debilísima.

Bretaña. Francia

Se estudiaron ocho yacimientos megalíticos mediante μ -ER y auxiliados por SEM/EDX y XPS. En la Fig. 70 se muestran dos microfotografías representativas de micromuestras de pintura negra y roja de la cámara H del túmulo de Barnenez.

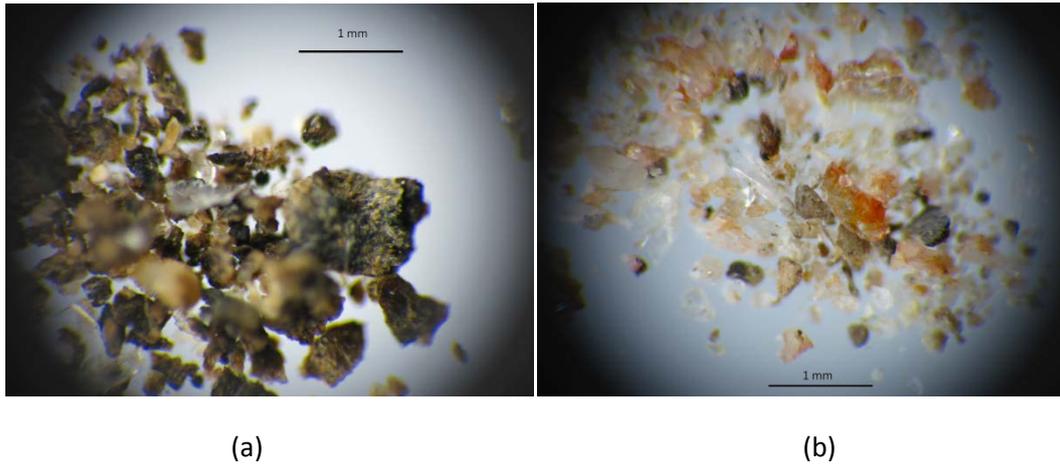


Figura 70. Microfotografías representativas de pintura negra (a) y roja (b) de la cámara H del túmulo de Barnenez.

Túmulo de Barnenez

Los estudios preliminares hechos a unas muestras de la cámara H mostraron que los principales componentes de los ortostatos de las cámaras H y A sobre los que se han representado las pictografías son de naturaleza granítica; así, se ha detectado en estos soportes rocosos, además de cuarzo- α , micas como la muscovita ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$) y flogopita ($KMg_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$) y un feldespato, la albita ($NaAlSi_3O_8$). Asimismo se han encontrado cristales de berilo ($Be_3Al_2(SiO_3)_6$), un mineral común en las pegmatitas graníticas. En la Fig. 71abcdf se muestran los espectros del sustrato de los ortostatos de la cámara H, entre otros.

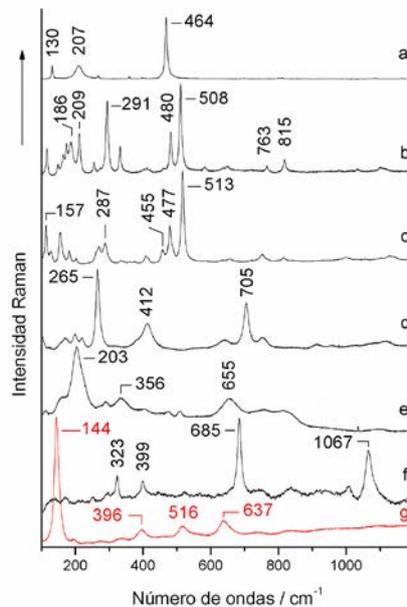


Figura 71. Espectros representativos de los ortostatos graníticos con decoraciones de los monumentos de Barnenez, Mont-Saint-Michel, Dissignac, Mané Rutual, Mané Kerioned B, Galería de Goërem y la estela de Bury: a, cuarzo- α ; b, baja albita; c, microclina; d, muscovita; e, flogopita; f, berilo; g, anatasa.

Los espectros Raman de las muestras de pintura negra 1, 2 y 6, extraídas de la cámara H, Fig. 73, contienen bandas anchas en la zona espectral entre los 450 y 800 cm^{-1} , donde se encuentran las vibraciones de tensión típicas de los grupos Mn-O y Mn-OH. Es conocido que del manganeso existen múltiples estados de oxidación y que además se presentan muchas veces compuestos como oxihidróxidos de manganeso que no se rigen por estequiometría ninguna ^[95]. La señal a 643 cm^{-1} evidencia un óxido (Mn_xO_y) u oxihidróxido de manganeso ($\text{Mn}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$) cuya identificación resulta compleja ^[96-99] debido a que los óxidos y oxihidróxidos de manganeso constituyen una familia muy extensa caracterizada, además, por una pobre actividad en Raman, razón por la cual dan señales espectrales poco claras. En general, los minerales de manganeso suelen ser poco cristalinos y muy heterogéneos, hasta el punto de que se pueden encontrar diferentes compuestos de manganeso a escala microscópica ^[99] en un mismo mineral. Cabe señalar que los óxidos e hidróxidos de manganeso pueden sufrir transformaciones térmicas cuando están sometidos a una intensa radiación láser ^[98,100-102], dando lugar a diferentes estados de oxidación y otras modificaciones en compuestos no estequiométricos ^[103]. Además, cambios en el perfil de los espectros Raman de estos minerales están directamente relacionados con el tamaño del cristal ^[104]; así, variaciones en los números de ondas de las bandas Raman de criptomelano ^[105], usado en arte rupestre, están relacionados con las variaciones de este mineral.

Con todas estas consideraciones la banda encontrada a 643 cm^{-1} podría pertenecer a alguno de los compuestos de manganeso cuyas bandas aparecen en Raman en esa zona del espectro: bixbyíta ($\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_3$), hausmannita ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$), pirocroíta ($\text{Mn}^{2+}(\text{OH})_2$) ^[9,106], todoroquita ($(\text{Na,Ca,K,Ba,Sr})_{1-x}(\text{Mn,Mg,Al})_6\text{O}_{12}\cdot 3\text{-}4\text{H}_2\text{O}$) ^[106,107], manganosita (MnO) o criptomelanita ($\text{K}(\text{Mn}^{4+}_7\text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}$) ^[108]. Concretamente la banda mostrada en la Fig. 73a, con un máximo a 643 cm^{-1} , es frecuente en estos tipos de compuestos. Un estudio de los pigmentos magdalenenses de las Grottes de la Garenne (Francia) asignó esta banda a la criptomelanita, en desacuerdo con datos Raman y UV para este mineral ^[101]. También se podía asignar a la todoroquita ^[106,107], pirocroíta ^[9,106] y manganosita ^[109]. Un ajuste múltiple de curvas lorentzianas de una banda similar observada en unos dibujos negros de un yacimiento de arte rupestre de Eritrea sugería la presencia de bixbyíta y hausmannita ^[99]. De hecho, la notable anchura media de la banda a 643 cm^{-1} denotaba un material mal cristalizado cuya asignación resultaba muy difícil. Además, la asimetría de las bandas sugiere que existen varias componentes para describir el perfil del espectro. Es posible que coexistan diferentes óxidos o hidróxidos de manganeso formando una mezcla a escala microscópica. En el espectro de la Figura 73b aparece una banda recurrente para las muestras 1, 2 y 6 a 678 cm^{-1} que podría apoyar la presencia de bixbyíta ^[102,107,109] en el pigmento negro.

La wüstita, un óxido de hierro no estequiométrico (Fe_xO , $0,84 \leq x \leq 0,95$), muestra el mismo tipo de banda ancha a 643 cm^{-1} . Sin embargo hay que tener en cuenta que los análisis EDX, Fig. 72, indican un contenido muy bajo en hierro, mucho menor que en manganeso. En definitiva, no se puede establecer una asignación concluyente de esta banda a un determinado óxido de manganeso. Existe además la presencia significativa de silicio, aluminio y magnesio, como era de esperar por los minerales detectados en la roca granítica del sustrato; asimismo se pudieron apreciar señales de oxígeno, calcio, manganeso, hierro y cobre. El hierro puede pertenecer a la hematites de la muestra y el cobre, muy probablemente, al soporte utilizado para analizar las muestras por EDX. El hecho de encontrar manganeso en el análisis elemental

corroborar los espectros Raman donde se identifican bandas de óxidos u oxihidróxidos de manganeso como parte del pigmento negro^[98]. Los óxidos u oxihidróxidos de manganeso ya se conocían en pintura rupestre en otros yacimientos^[108,110-112], en particular en Francia.

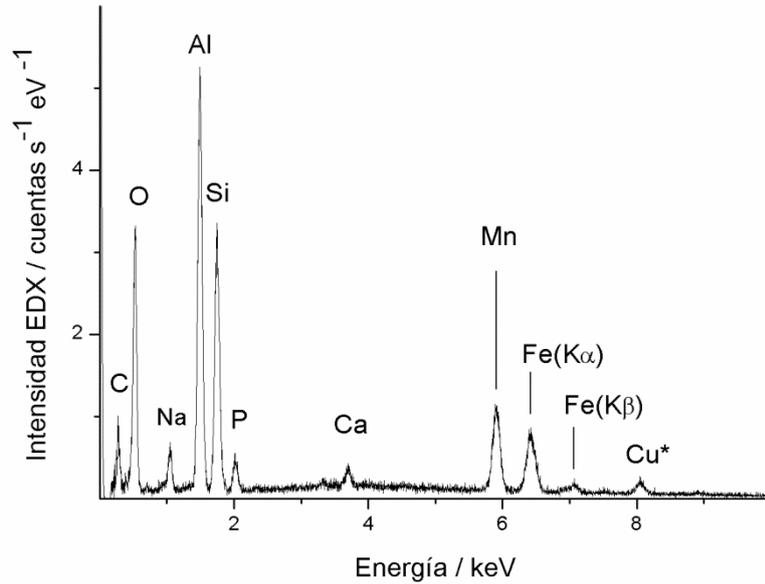


Figura 72. Espectro EDX representativo de las muestras 1,2 y 6 del túmulo de Barnenez.

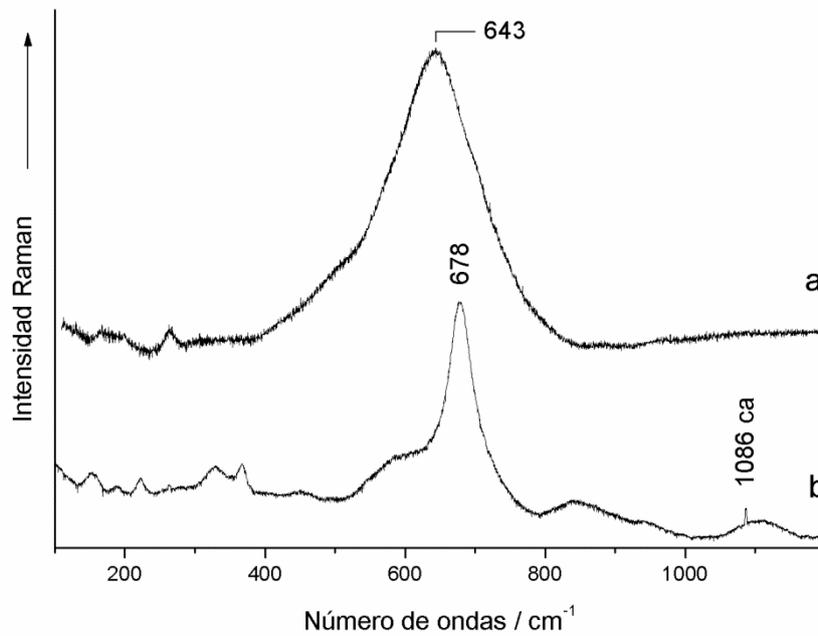


Figura 73. Espectros Raman representativos de las muestras 1, 2 y 6 del pigmento usado en la cámara H del túmulo de Barnenez. Los espectros (a) y (b) sugieren la presencia de óxidos u oxihidróxidos de manganeso.

También se aprecian bandas de calcita en estas muestras, Fig. 73b y 75a. En la Fig. 74 se observa un espectro Raman con una intensa señal de calcita y un fuerte fondo sinusoidal que se ha corregido siguiendo el método de corrección espectral más arriba descrito utilizando como patrón de corrección un espectro, obtenido con el mismo equipo Raman, de luz blanca de una fuente fría de luz halógena. El resultado es un espectro limpio, Fig. 74c, donde se aprecian muy bien las bandas de calcita^[55].

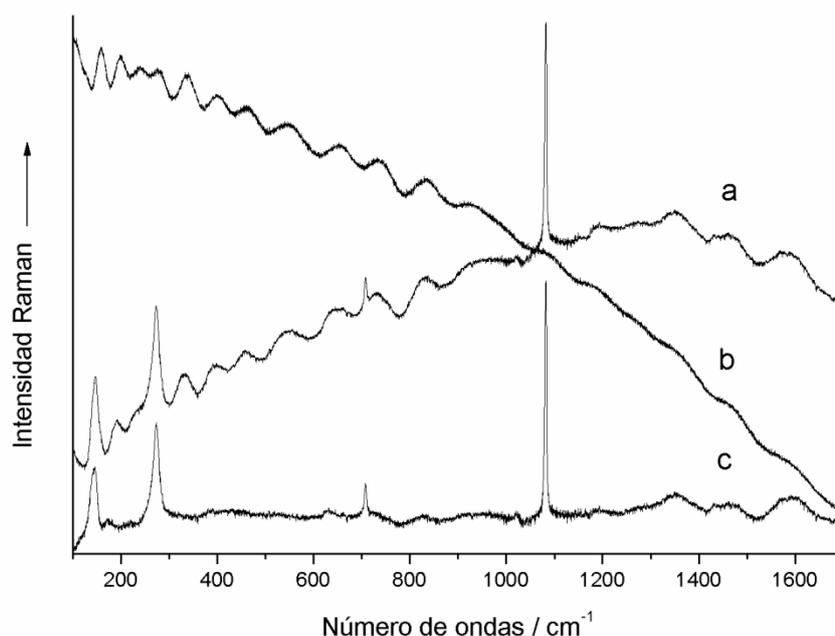


Figura 74. Espectros μ -ER obtenidos en el laboratorio con el microscopio Raman Jobin Yvon LabRam-IR HR-800 usando un objetivo de 100 \times . (a) Espectro Raman de calcita original de la muestra 2 del pigmento negro de la cámara H del túmulo de Barnenez. (b) Espectro de luz blanca obtenido de una fuente fría de luz halógena (Euromex LE.5210) con un máximo de temperatura de 3100 K. (c) Espectro obtenido después del tratamiento de corrección del fondo sinusoidal.

Asimismo, en esas muestras fue posible encontrar hematites, aunque en menor cantidad, y carbón amorfo que aparece como el componente más abundante en el pigmento, Fig. 75Abc y 75B.

Mediante XPS también se detectó carbono perteneciente al carbón amorfo y a los carbonatos presentes en la muestra, Fig. 76. Estos resultados inducen a pensar en el uso de una receta pictórica que contiene diferentes componentes para elaborar el pigmento negro. Igualmente se encontró carbón amorfo, como fase dominante, en la pintura negra usada en otro ortostato de la misma cámara, muestra 5.

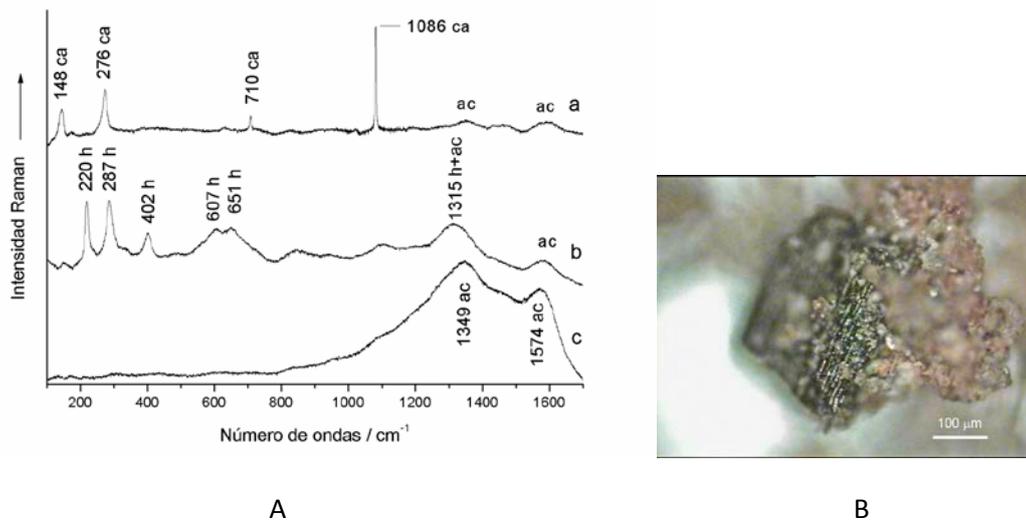


Figura 75. (A) Espectros Raman representativos de las muestras 1, 2 y 6 del túmulo de Barnenez. a) Calcita, b) hematites, c) carbón amorfo. (B) Microfotografía de una partícula encontrada en la muestra 5 de la cámara H de Barnenez. Se observa una micropartícula de carbón vegetal.

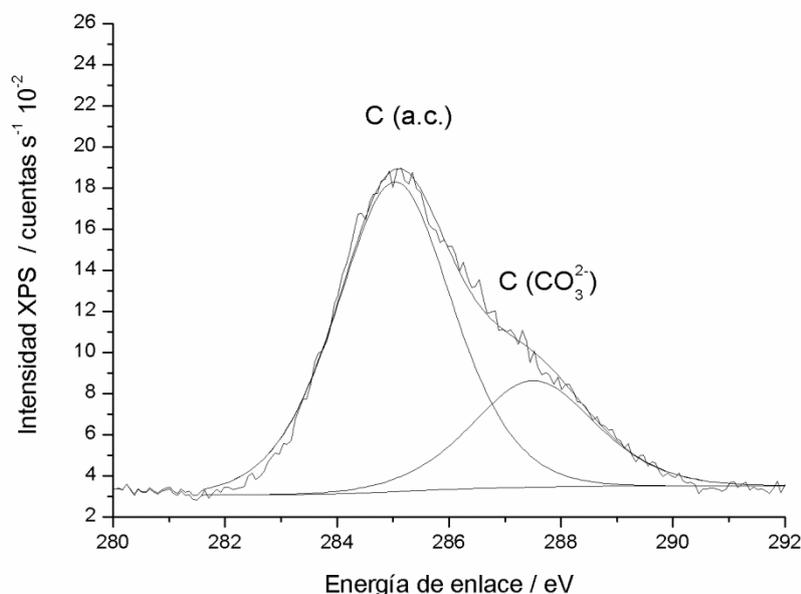


Figura 76. Espectro XPS representativo de las muestras 2 y 6 de pintura de la cámara H del túmulo de Barnenez. Expansión de la región espectral C 1s. El ajuste de curvas al perfil espectral permite diferenciar los picos C 1s de carbón amorfo, C (a.c.) y del anión carbonato, C (CO₃²⁻).

Por otra parte el principal componente de las muestras 3 y 4 es la hematites, Fig. 77a, así como yeso, carbón amorfo y calcita, Figs. 77c y 77d. Todos estos componentes podrían formar parte de una receta pictórica para elaborar el pigmento. En la Fig. 77d se aprecian bandas identificadas como cuarzo- α , albita^[113] y muscovita. Las bandas de hematites suelen aparecer hacia 228, 247, 293, 299, 412, 498 y 610 cm⁻¹, así como la de 660 cm⁻¹, presente en muchas de las muestras de hematites, y la banda ancha a 1320 cm⁻¹, debida a la interacción de dos fonones^[86]. La orientación de los microcristales de hematites respecto del eje óptico del

microscopio y rayo láser, así como el tamaño de grano pueden provocar un considerable desplazamiento de las bandas observadas respecto a lo calculado teóricamente. En algunos casos, y bajo determinadas circunstancias, se han llegado a observar desplazamientos de hasta 20 cm^{-1} [54].

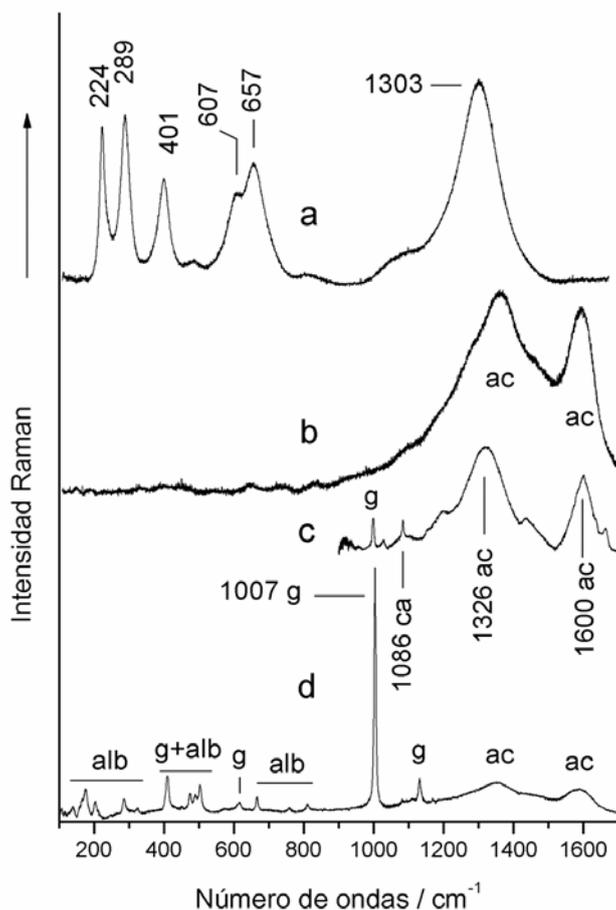


Figura 77. Espectros Raman representativos de la pintura roja (muestras 3 y 4) y de la pintura negra (muestra 5) de la cámara H del túmulo de Barnenez: a, hematites; b, carbón amorfo; c, calcita, yeso y carbón amorfo; d, yeso; carbón amorfo y albita. Etiquetas: a.c., carbón amorfo; alb, albita; ca, calcita; g, yeso.

Por otra parte, los espectros EDX de las muestras de pintura roja 3 y 4 de la cámara H del túmulo indican un significativo contenido en hierro, como puede verse en la Fig. 78. La presencia de hierro está de acuerdo con las bandas Raman de hematites observadas. Asimismo, los elementos silicio, aluminio, potasio, magnesio y sodio pueden adscribirse al sustrato granítico de las pinturas. Otro tanto sucede con el titanio; es frecuente encontrar anatasa, una de las formas cristalinas del óxido de titanio, TiO_2 , en este tipo de rocas. La señal de fósforo es muy débil, podría ser debida tanto a trazas de fosfatos de origen natural, como a restos de material óseo, hidroxiapatita, usado en la preparación de la pintura, como ya se ha detectado en otros yacimientos [35,38].

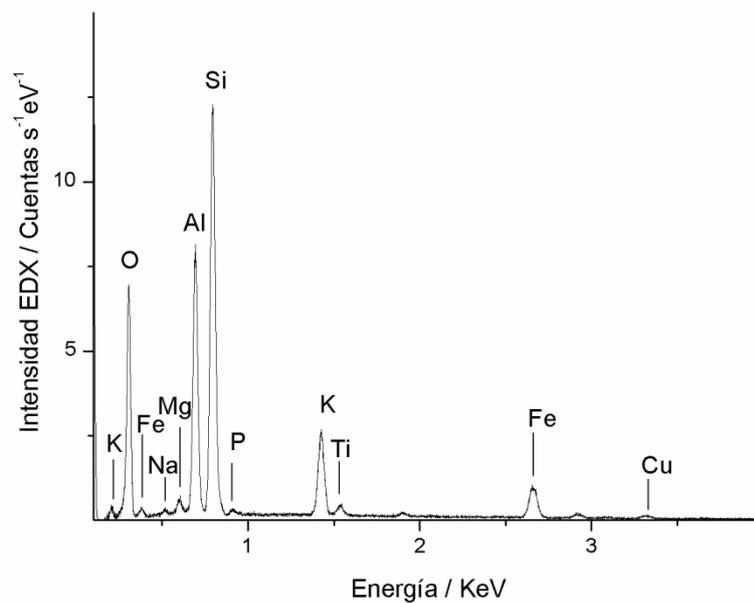


Figura 78. Espectro EDX representativo de las muestras de pintura roja 3 y 4 de la cámara H de Barnenez. El pico de Cu corresponde al material del contenedor que soporta las muestras. Todos los picos mostrados son de tipo $K\alpha$.

En las muestras 1, 2, 3 y 6 se encontraron compuestos no esperados para un yacimiento de pintura rupestre. En dichas muestras se detectaron micropartículas cuyo espectro Raman, Fig. 79a, corresponde al de un polímero sintético, poliestireno. Asimismo, en algunas micropartículas aparece el espectro de un compuesto orgánico saturado con bandas por debajo de 3000 cm^{-1} , Fig. 79b. Así, se observan bandas de grupos metilo en la región de 2900 cm^{-1} y otras correspondientes a vibraciones de esqueleto C-C de cadenas lineales a menores números de ondas. Pero no ha sido posible identificar este espectro con el de ningún compuesto común natural o sintético. Por último, los espectros de unas micropartículas de color azulado presente en las muestras 1, 2, 3 y 6, Fig. 79c, indican que se trata de un pigmento sintético polimórfico, azul de ftalocianina de cobre- ϵ ^[114-116].

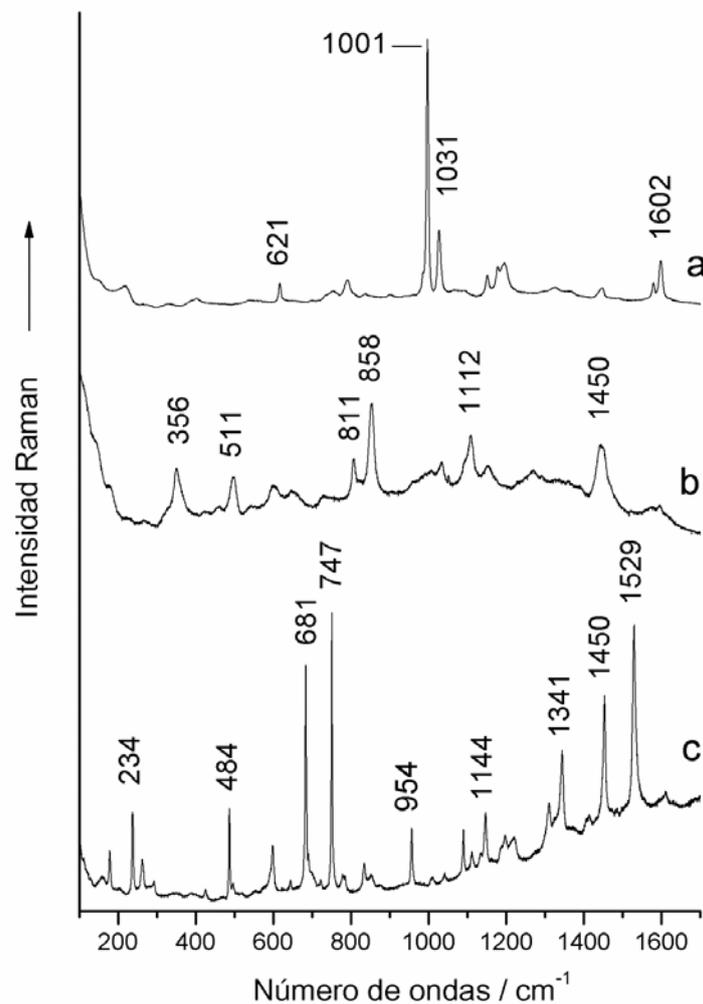


Figura 79. Espectros Raman de los contaminantes presentes en las muestras de las pinturas de la cámara H del túmulo de Barnenez: a) poliestireno, muestra 3; b) compuesto orgánico saturado, muestra 2; c) azul de ftalocianina de cobre- ϵ , muestra 6.

La relación de intensidades entre las bandas a 484 y 172 cm^{-1} indica que el pigmento corresponde a la estructura cristalina del azul de ftalocianina de cobre- ϵ ^[117]. Tanto el poliestireno como la ftalocianina de cobre son compuestos de síntesis relativamente moderna: el primero se empezó a producir en 1931 y el segundo en 1935. Sin duda se pueden considerar una contaminación externa, probablemente debida al uso de bolígrafos o marcadores para los calcos de las pictografías del panel. Las cámaras del túmulo se descubrieron en la década de 1950; los primeros calcos y fotografías de las pinturas de la cámara H se hicieron en 1956 y 1958 respectivamente. Una segunda serie de registros de calcos y fotos se hicieron en 1968 y por último entre 1968 y 1971 se usaron láminas transparentes y bolígrafos marcadores nuevamente. Desde entonces la cámara ha permanecido cerrada hasta 2014, cuando se empezaron los trabajos de restauración e investigación. Descartada la contaminación en la toma de muestras, debido al estricto protocolo de extracción que se mencionó en el apartado *Procedimiento experimental*, su presencia se atribuye, pues, a técnicas inapropiadas para

realizar calcos o reproducciones de las pictografías aplicando materiales modernos sobre paneles pictóricos prehistóricos.

Los estudios por μ -ER *in situ* de las pinturas de la cámara H del túmulo de Barnenez proporcionaron espectros en los que aparecía una intensa radiación de fluorescencia que enmascaraba las señales del pigmento. En el mejor de los casos, se obtenían espectros que indicaban la presencia de material orgánico sobre la superficie de los ortostatos, tanto en zonas con motivos pictóricos como sin ellos. Microfotografías de estas superficies, Fig. 80, revelaron la presencia de colonias de hongos que cubrían los ortostatos de la cámara, provocando la radiación de fluorescencia al ser irradiados con el láser del microscopio portátil e impidiendo la detección de radiación Raman procedente de los pigmentos subyacentes y dando lugar en algunos casos a espectros como el de la Fig. 81h. Solo de forma excepcional, se pudieron detectar bandas de cuarzo- α y albita procedentes de la roca usada en los ortostatos.

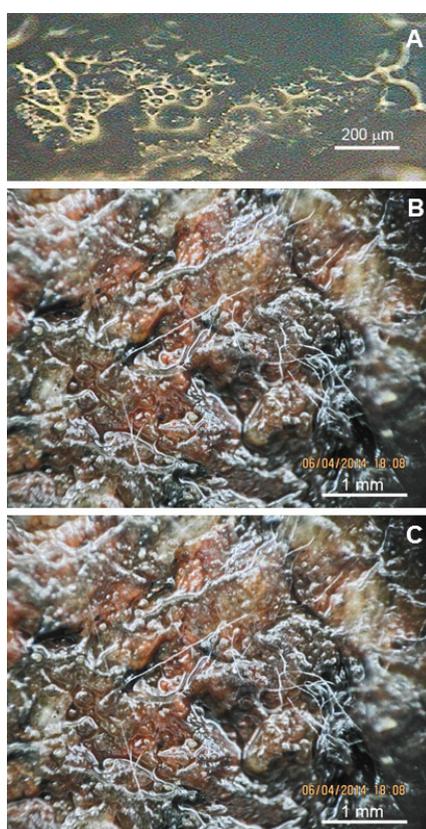


Figura 80. Microfotografías de colonias de hongos encontradas en la superficie de: A, cámara H del túmulo de Banenez; B y C, dolmen 3 del túmulo del Mont-Saint-Michel.

A la entrada de la cámara A se encontraban diferentes pictografías de las que se extrajeron dos muestras en los puntos 1 y 2, Fig. 38. Los espectros μ -ER de estas muestras, Fig. 81a, indican que el pigmento usado en ambas localizaciones contenía el pigmento goethita. Solo en la localización 1 se encontraron trazas adicionales de hematites, Tabla 7.

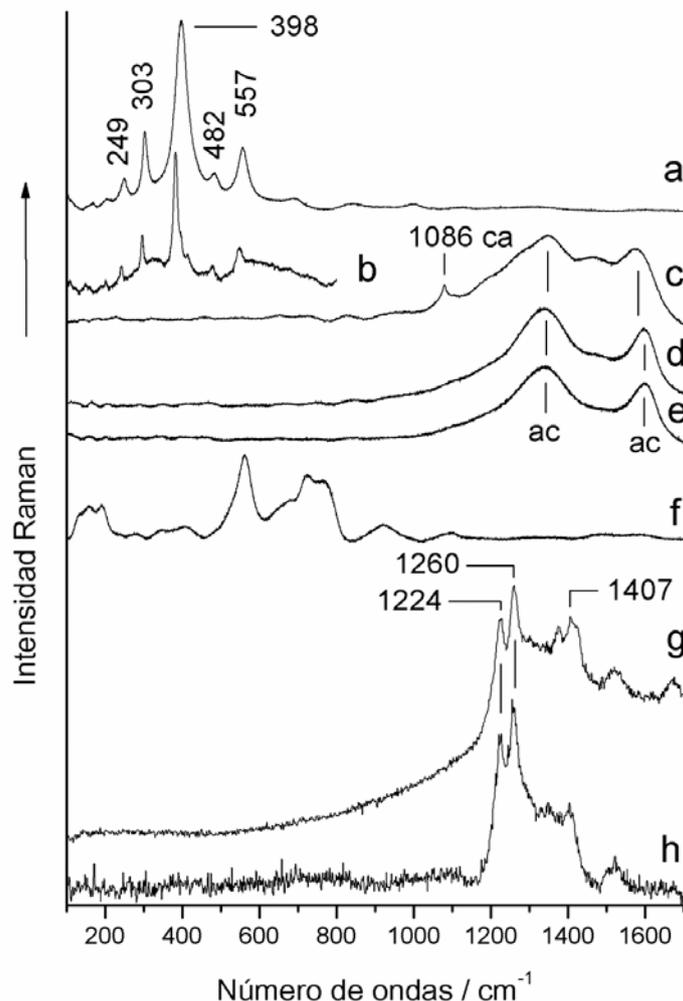


Figura 81. Espectros μ -ER representativos de: a, goethita perteneciente a la muestra del punto 2 del túmulo de Barnenez (cámara A); b, goethita de la muestra tomada del punto 2 de la estela de L'Hirondelle; c, carbón amorfo de las muestras de pintura de la estela de Bury con trazas de calcita; d, carbón amorfo de las muestras de pigmento 1-4 de la Galería de Goërem; e, carbón amorfo de las muestra de los dólmenes 2 y 3 del túmulo del Mont-Saint-Michel; f, celadonita propia del sustrato granítico del Mont-Saint-Michel. Espectro μ -RS *in situ* representativo de los hongos que cubren las pinturas de (g) Dissignac y (h) el túmulo de Barnenez (cámara H).

Se hicieron análisis por XPS de las muestras de la cámara H del túmulo de Barnenez, obteniéndose los resultados de la Tabla 8. Las dos primeras filas muestran la composición de las muestras 6 y 2 respectivamente. Para la muestra 6 existe un mayor porcentaje de carbono, hecho coherente con los espectros Raman que evidencian la presencia de carbón amorfo, y tanto en esta muestra como en la muestra 2 hay un pequeño porcentaje de manganeso que apoya la presencia de un compuesto de manganeso en la receta pictórica del pigmento negro. Se observa también que en ambas muestras aparece hierro, así como una importante cantidad de oxígeno, circunstancia concordante con los espectros Raman, que muestran un perfil de hematites. Los otros elementos encontrados formarían parte del sustrato granítico.

Tabla 8. Composición atómica de la superficie pintada de las muestras extraídas de los diferentes monumentos megalíticos por XPS. Abreviaturas: BCH, túmulo de Barnenez, cámara H; GG, galería de Goërem; MR, Mané Rutual; sp., espécimen.

Elemento / %	C	O	N	Al	Si	Ca	Fe	P	S	F	Mn	K	Na
BCH, sp. 6	49,7	28,0	5,7	8,3	3,2	1,1	0,4	1,1	0,9	1,5	0,2	0,0	0,0
BCH, sp. 2	34,0	41,9	2,5	10,9	7,5	0,3	0,2	1,6	0,7	0,0	0,3	0,0	0,0
GG, sp. 2	11,5	48,6	1,0	12,2	23,1	1,2	0,7	0,7	0,0	0,0	0,0	0,8	0,3
MR, sp. 1	42,9	31,6	3,6	4,7	8,8	0,9	0,6	2,5	1,2	3,1	0,0	0,0	0,0

Galería de Goërem

Los espectros Raman de las muestras 1 a 4 de las pictografías del ortostato P2 de la galería de Goërem, Fig. 39, indican el uso de carbón amorfo como pigmento, Fig. 81d. Asimismo, tanto en espectros Raman de estas muestras, como en los de la muestra 5 de roca, se puso en evidencia la presencia de cuarzo- α , albita, muscovita y anatasa en el ortostato granítico, Fig. 82abdg. Por otro lado, la muestra 2, al ser la de mayor tamaño, pudo ser objeto de un estudio por espectroscopía XPS de su superficie pintada sin necesidad de someterla al proceso habitual de molturación previa. Los espectros XPS obtenidos indican un cierto contenido de Na y K, que están ausentes en las muestras de los demás yacimientos, Tabla 8, lo que puede atribuirse a que este monumento está próximo a una playa de la costa bretona.

Túmulo del Mont-Saint-Michel

Se estudiaron restos de pintura sobre ortostatos decorados en los dólmenes 1, 2 y 3 del túmulo. Para ello se extrajeron muestras cuya localización se indica en los planos del artículo ya publicado^[52] y en la Fig. 36. Las condiciones favorables del habitáculo y localización de las pinturas en el dolmen 3 se aprovecharon para hacer un estudio adicional mediante el microscopio Raman portátil, Fig. 35. Los espectros μ -ER obtenidos de las muestras extraídas y correspondientes a un ortostato del techo del dolmen 1, Fig. 41, mostraron que se usó hematites como pigmento, Fig. 82d. Por otra parte, se encontró carbón amorfo en la muestra correspondiente al dolmen 2 así como en las muestras 1 a 4 del dolmen 3, Fig. 81e. En la muestra 2 correspondiente al dolmen 3, junto a las partículas de carbón amorfo aparecen partículas de hematites, Fig. 82b, por lo que ambos pigmentos deberían formar parte de la receta pictórica empleada. En los ortostatos decorados de los tres dólmenes se detectan los componentes habituales de estas rocas graníticas: cuarzo- α , albita y muscovita. Sin embargo, en todos ellos se observa la presencia de unas partículas verdosas de estructura laminar cuyos espectros Raman, Fig. 81f, podrían asignarse al mineral celadonita ($K(Mg,Fe^{2+})Fe^{3+}(Si_4O_{10})(OH)_2$). Las micas celadonita y muscovita mezcladas en un sistema de capas se describen generalmente como soluciones sólidas que podrían dar lugar a las anchas bandas Raman observadas en estos espectros^[118-119]. Como en el caso del túmulo de Barnenez, el estudio *in situ* de las pinturas del dolmen 3 mediante el microscopio Raman portátil se vio dificultado por las colonias de hongos que cubrían las pinturas, como puede verse en las microfotografías de las Figs. 80BC, produciendo una fuerte radiación de fluorescencia que enmascaraba las señales Raman. Los espectros Raman de los hongos que se conseguían en

aquellos casos en que no lo impedía el fondo espectral de fluorescencia son comparables con los obtenidos en los túmulos de Barnenez y Dissignac, Fig. 81gh.

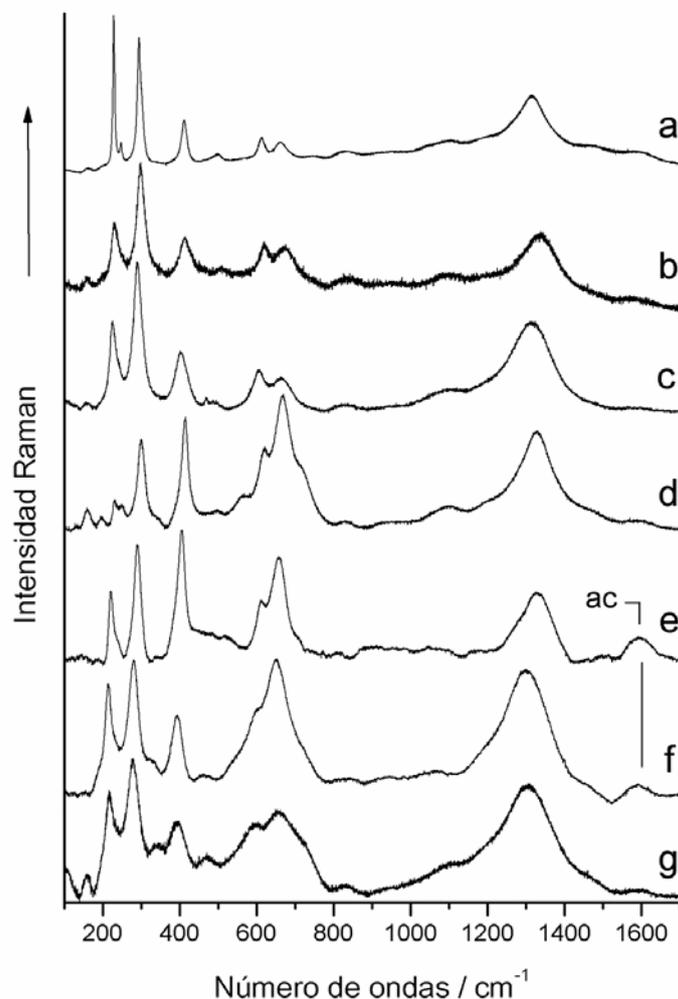


Figura 82. Espectros Raman representativos de hematites correspondientes a: a, estela de Bury; b, túmulo del Mont-Saint-Michel, dolmen 3; c, dolmen de Mané Rutual; d, túmulo del Mont-Saint-Michel, dolmen 1; e, dolmen B de Mané Kerioned; f, estela de L'Hirondelle; g, túmulo de Barnenez, cámara A. Se observan bandas anchas y débiles de carbón amorfo en el espectro del dolmen B de Mané Kerioned y la estela de L'Hirondelle. Etiqueta: ac, carbón amorfo.

Túmulo de Dissignac

En el estudio mediante microscopía Raman *in situ* de las pictografías de este túmulo^[52] se encontraron las mismas dificultades que en el túmulo de Mont-Saint-Michel. Se obtuvieron perfiles espectrales similares a los de la cámara H de Barnenez en todos los puntos con aparentes restos de pintura en los grabados del ortostato. Bandas Raman de los hongos dominan en los espectros, Fig. 81g, y solamente a veces son distinguibles bandas muy débiles de cuarzo- α .

Dolmen de Mané Rutual

Al ser un yacimiento abierto, este dolmen estaba en las peores condiciones. A pesar de las agresiones y vandalismo que ha sufrido, aún son evidentes restos de pintura roja en su interior. Se extrajo una muestra de esta pintura en la zona menos dañada para su estudio en el laboratorio, Fig. 42. Los espectros Raman de esta muestra indican que su principal componente es hematites, Fig. 82c. Aparecen también en los espectros señales muy débiles de cuarzo- α procedentes de la roca sustrato.

Dolmen B de Mané Kerioned

En los surcos de los grabados encontrados en algunos ortostatos del dolmen B de Mané Kerioned se podían distinguir trazos de pintura roja de la que se extrajo una muestra, Fig. 43. Su estudio mediante μ -ER reveló que además de los espectros de los componentes usuales del sustrato granítico (cuarzo- α , albita y muscovita), Tabla 10, aparecían bandas de hematites y carbón amorfo en los espectros de la pintura, Fig. 80e. Como en el caso del dolmen 3 del túmulo de Mont-Saint-Michel parece que se usó una receta pictórica mezclando ambos componentes.

Estela de L'Hirondelle

La estela de L'Hirondelle tiene dos zonas diferenciadas de color rojo y amarillo, Fig. 10b. El estudio por μ -ER de micromuestras de ambas zonas indica que se usó hematites y goethita como pigmentos para la zona roja y amarilla respectivamente, Figs. 82f y 80b. También se pudieron detectar bandas muy débiles de carbón amorfo. La estela se construyó a partir de una roca dolomítica con algún contenido en calcita, Tabla 10.

Estela de Bury

Esta estela neolítica presenta trazos de pigmentos en su superficie, Fig. 46. Se extrajeron algunas micromuestras cuyos espectros μ -ER mostraron la presencia de carbón amorfo mezclado con calcita en los trazos pintados en negro y correspondientes a los puntos de extracción 2 y 4, Figs. 46 y 80c. En el trazo rojo correspondiente al punto de extracción 3 se detectó hematites, Fig. 82a. Asimismo, se encontraron en las muestras de la estela abundantes partículas de cuarzo- α y algunas de microclina, Fig. 77c, y anatasa, minerales, todos ellos, que podrían proceder de la roca con la que se construyó la estela.

Todos los componentes identificados en las rocas y pinturas de los ocho monumentos megalíticos franceses se reseñan en la Tabla 10.

El pigmento hematites está presente en la mayoría de las decoraciones de los monumentos megalíticos y estelas franceses estudiados, Tabla 7. En la Fig. 82 y en la Tabla 9 se recogen respectivamente espectros Raman representativos y "firmas" espectrales de este pigmento procedentes de dichas decoraciones. Se observan cambios significativos en la intensidad relativa y anchura a mitad de la altura de algunas bandas. Son especialmente importantes los cambios en las bandas que aparecen hacia 406 y 662 cm^{-1} . El ensanchamiento observado de la banda a $\sim 406 \text{ cm}^{-1}$ respecto de la anchura a mitad de la altura de esta banda en la estela de Bury, Tabla 9, indica que mientras en esta estela se ha usado hematites bien cristalizado, en los

demás casos se usó hematites con estructuras cristalinas desordenadas^[96]. La banda a 610 cm⁻¹ se ha asignado a un modo de vibración del cristal de hematites (fonón) de simetría E_g activo en Raman^[121,122], mientras que la banda a 660 cm⁻¹ se viene asignando a un fonón óptico longitudinal, LO, de simetría E_u . Aunque este fonón no debería ser activo en espectroscopía Raman por su simetría E_u , resulta observable en esta técnica debido a alteraciones de la simetría en estructuras desordenadas^[85].

Tabla 9. Bandas Raman de hematites de diferentes monumentos megalíticos y estelas franceses estudiados. Máximos de las bandas observadas en cm⁻¹. Los números de ondas entre paréntesis corresponden a la anchura a mitad de la altura (anchura media) de la banda que figura en la fila anterior.

Micromuestra de pigmento								
BTH	BTH	BTA	MSMT 1	MSMT 3	MRD	MKDB	HS	BS
1, 2, 6	3, 4	1	1	2	1	1	1	3
220 vs	224 s	217 s	230 vw	230 m	226 m	221 m	215 s	229 vs
287 vs	289 s	280 vs	300 s	299 vs	291 vs	291 s	281 vs	295 s
402 m	401 m	396 m	414 s	414 m	404 m	406 vs	394 m	412 w
(22)	(33)	(31)	(21)	(31)	(35)	(25)	(30)	(16)
607 m	607 m	600 m	620 m	620 m	607 w	612 m	600 sh	613 w
651 m	657 m	656 m	667 vs	673 m	664 w	658 s	651 vs	662 w
1315 s	1303 vs	1308 s	1329 s	1337 m	1315 s	1330 m	1301 vs	1315 m

Códigos: BTH, Barnenez, cámara H; BTA, Barnenez, cámara A; MSMT 1, Mont-Saint-Michel, dolmen 1; MSMT 3, Mont-Saint-Michel, dolmen 3; MRD, Mané Rutual; MKDB, Mané Kerioned B; HS, estela L'Hirondelle; BS, estela de Bury. Abreviaturas: vs, muy intensa; s, intensa; m, media; w, débil; sh, hombro.

Tabla 10. Componentes identificados en las rocas y en las pinturas de los ocho monumentos megalíticos franceses. Se muestran en orden de abundancia. Los resultados del análisis *in situ* y por μ -ER están en cursiva.

Megalito	Muestra	Compuestos de las rocas		Compuestos de las pinturas	
		Fase prim.	Fase secundaria	Fase primaria	Fase secundaria
Túmulo Barnenez Cámara H Ortostato C	1,2,6	Cuarzo- α	Albita, muscovita	Carbón amorfo, óxidos/oxihidróxidos manganeso (bixbyita, hausmannita, pirocroíta, todoroquita, manganosita, criptomelanita)	Calcita, hematites, contaminantes*
	3	Cuarzo- α	Albita, anatasa, muscovita, flogopita, berilo	Hematites	Yeso, carbón amorfo, calcita,
	4	Cuarzo- α	Albita, muscovita, anatasa	Hematites	Yeso, carbón amorfo, calcita
	5	Cuarzo- α	Albita, muscovita	Carbón amorfo (carbón vegetal)	--
	1, 8	<i>Albita</i>	<i>Cuarzo-α</i>	--	--
	2-4	<i>Cuarzo-α</i>	--	--	--
	5, 7	<i>Hongos</i>	--	--	--
	9, 14	<i>Cuarzo-α</i>	--	--	--
	Túmulo Barnenez Cámara A Entrada ortostato	1	Cuarzo- α	Albita, muscovita	Goethita
2		Cuarzo- α	Albita, muscovita	Goethita	--
Galería de Goërem	1-4	Cuarzo- α	Albita, muscovita, anatasa	Carbón amorfo	--
	5	Cuarzo- α	Albita, muscovita, anatasa	--	--
Túmulo del Mont- Saint-Michel Dolmen 1	1	Cuarzo- α	Albita, muscovita, celad.**	Hematites	--
Dolmen 2	1	Cuarzo- α	Albita, muscovita, celad.	Carbón amorfo	--
Dolmen 3	1	Cuarzo- α	Albita, muscovita, celad.	Carbón amorfo	--
	2	Cuarzo- α	Albita, muscovita, celad.	Carbón amorfo, hematites	--
	3,4	Cuarzo- α	Albita, muscovita, celad.	Carbón amorfo	--
	1	<i>Hongos</i>	<i>Cuarzo-α</i>	--	--
	2, 3	<i>Cuarzo-α</i>	--	--	--
	4-6	<i>Hongos</i>	--	--	--
Túmulo Dissignac	1-7, 10, 11	<i>Hongos</i>	--	--	--
	8, 9	<i>Hongos</i>	<i>Cuarzo-α</i>	--	--
Dolmen de Mané- Rutual	1	Cuarzo- α	--	Hematites	--
Dolmen de Mané- Kerioned B	1	Cuarzo- α	Albita, muscovita	Hematites	--
Estela L'Hirondelle	1	Dolomita	Calcita	Hematites	Carbón amorfo
	2	Dolomita	Calcita	Hematites	Carbón amorfo
Estela de Bury	1	Cuarzo- α	--	--	--
	2	Cuarzo- α	--	Carbón amorfo	Calcita
	3	Cuarzo- α	Microclina, anatasa	Hematites	--
	4	Cuarzo- α	--	Carbón amorfo	Calcita

* Poliestireno, azul de ftalocianina de cobre-e y un compuesto orgánico saturado (materiales para realizar calcos).

**Celad., celadonita.

Abrigos Galb Budarga y Tuama Budarga, Sahara occidental. África

Galb Budarga

De este yacimiento se estudiaron dos muestras, una, etiquetada como GB-1 que correspondía con material sedimentario, y la segunda, etiquetada como GB-2, que era de la pintura blanca encontrada en el yacimiento, Figs. 47 y 48. Ambas se estudiaron por μ -ER de laboratorio.

Muestra GB-1. Material sedimentario

Se estudia una piedra de dos tonalidades distintas, una de color marrón oscuro y otra de color ocre claro. Al microscopio con aumento de 50x se observa un material heterogéneo formado por puntos de color negro, grisáceos y ámbar.

Se encuentran evidencias de cuarzo- α , carbonatos como dolomita junto con albita, hematites y sulfatos de calcio del tipo anhidrita y yeso. En la Fig. 83 se aprecian en el mismo espectro dos de estos sulfatos: yeso y anhidrita. El yeso puede identificarse por la banda intensa a 1008 cm^{-1} y bandas asociadas de menor intensidad a 493 , 625 y 1135 cm^{-1} entre otras^[123], mientras que la anhidrita III se identifica perfectamente, como se discutirá más adelante, por su banda intensa a 1026 cm^{-1} y las bandas más débiles a 1168 , 673 y 632 cm^{-1} ^[123-125].

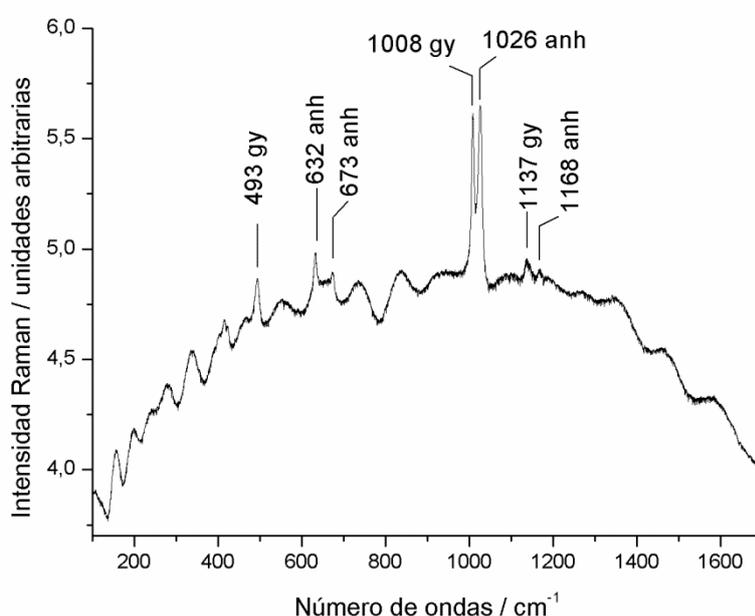


Figura 83. Espectro de material sedimentario, muestra GB-1, del abrigo Galb Budarga donde se aprecia yeso (gy) y anhidrita III (anh) sobre un fondo espectral de gran intensidad debido a radiación de fluorescencia.

Se encuentran también en esta muestra micropartículas que dan lugar a un espectro como el de la Fig. 84, que corresponde a la hidroxiapatita, $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})$. Muchas veces su fórmula química se expresa como $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, con el fin de denotar que la celdilla unidad de su estructura cristalina está ocupada por dos entidades. Teóricamente hay cuatro modos de vibración en el grupo fosfato $(\text{PO}_4)^{3-}$, ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 , de los cuales ν_1 y ν_2 son activos en Raman, mientras que los modos ν_3 y ν_4 son activos tanto en Raman como en IR. La banda de tensión simétrica ν_1 aparece aproximadamente a 960 cm^{-1} , el modo doblemente degenerado ν_2 correspondiente a la vibración de flexión, aparece alrededor de los 473 cm^{-1} , el modo de tensión asimétrica triplemente degenerado ν_3 da lugar a bandas entre 1000 y 1150 cm^{-1} y el modo doblemente degenerado ν_4 de flexión, entre los 565 y 603 cm^{-1} , Fig. 84. La hidroxiapatita al tener un grupo hidroxilo, OH, en su molécula muestra una banda a altos números de ondas,

alrededor de 3507 cm^{-1} , Fig. 85, fruto del modo de vibración de tensión O-H, que muchas veces se ve enmascarado por la presencia de moléculas de agua presentes cuyas bandas aparecen precisamente en esa zona, entre los 3000 y 3650 cm^{-1} [126].

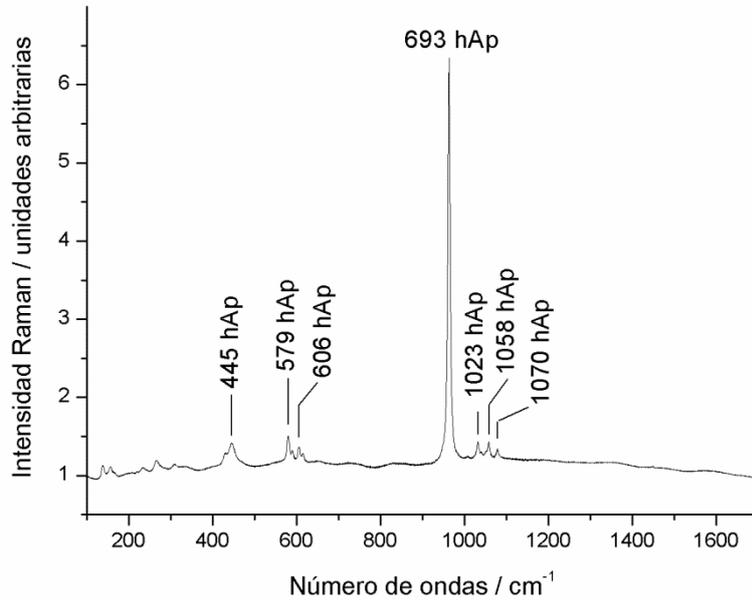


Figura 84. Espectro Raman de material sedimentario, muestra GB-1, del abrigo Galb Budarga; se aprecian bandas de hidroxiapatita (hAp).

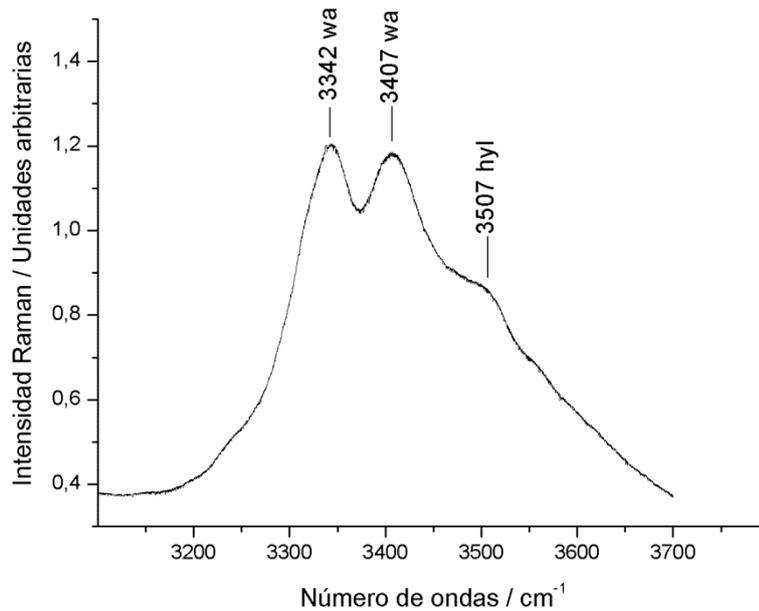


Figura 85. Espectro Raman obtenido en el mismo punto de la muestra GB-1 del abrigo Galb Budarga que el espectro anterior, Fig. 84, registrado entre los 3000 y 3700 cm^{-1} , donde se aprecian bandas de tensión O-H de agua (wa) y del grupo hidroxilo de la hidroxiapatita (hyl) como un hombro de las primeras.

La hidroxiapatita está presente en los huesos de animales y de humanos siendo su componente mayoritario. Aproximadamente en los huesos un 70% en peso lo compone la hidroxiapatita, un 22% proteínas como el colágeno y un 8% moléculas de agua. Se conoce que la composición de la hidroxiapatita biológica no es estequiométrica, apareciendo grupos como el carbonato (CO_3^{2-}), hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}), e iones como Na^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Cl^- y F^- . Además, el calcio puede disponerse de dos formas distintas en la celdilla unidad generando espectros diferentes. En el espectro de la Fig. 84 solo se observan bandas de hidroxiapatita sin bandas de carbonatos o de grupos de proteínas; sin embargo sí se observan a elevados números de ondas bandas correspondientes a los grupos hidroxilo del agua y de la hidroxiapatita^[126,127].

Muestra GB-2. Pintura blanca

Se estudia una muestra de pequeñas piedras de no más de 1 cm de diámetro de coloración blanquecina y ligeramente asalmonada. La muestra tiene una superficie rugosa y es de grosor apreciable.

El pigmento blanco resulta de especial interés dado que no es un color usual en pinturas rupestres. En prácticamente todos sus espectros Raman, Figs. 86 y 87, se observa una intensa banda alrededor de 1017 cm^{-1} , región espectral en la que aparece la banda de tensión simétrica del grupo sulfato. Además se encuentran bandas de diferente intensidad a 418, 500, 610, 628, 676, 1112, 1128 y 1158 cm^{-1} .

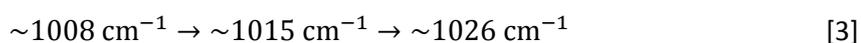
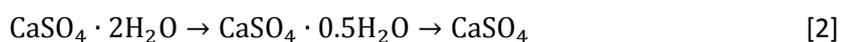
Dentro del amplio abanico de sulfatos que se encuentran en la naturaleza, aquellos cuya banda más intensa se aproxima al número de ondas encontrado en la muestra GB-2 son los que se muestran en la Tabla 11. Entre estos se incluyen el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), la anhidrita (CaSO_4), la barita (BaSO_4), la celestina (SrSO_4), la arcanita (K_2SO_4), la bieberita ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y la melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Tabla 11. Bandas Raman de diferentes sulfatos.^{[128,129]**}

Modos activos en Raman	Yeso / cm^{-1}	Bassanita **/ cm^{-1}	Anhidrita / cm^{-1}	Barita / cm^{-1}	Celestina / cm^{-1}	Arcanita / cm^{-1}	Bieberita / cm^{-1}	Melanterita / cm^{-1}
ν_2	416, 495	427, 489	419, 503	461	461	457	423, 495	457, 480
ν_4	622, 674	628, 668	630, 678	619, 648	622, 641	622	623, 667	611
ν_1	1010	1015	1017	989	1003	985	1024	992
ν_3	1143	1128	1129, 1160	1085, 1143, 1167	1111, 1160	1094, 1108, 1146	1069, 1181	1074, 1146

De todos ellos, las bandas del grupo del sistema del yeso (yeso-bassanita-anhidrita) son las que más cerca están de las bandas Raman de la muestra GB-2. Concretamente, entre los ~ 1007 y los $\sim 1025 \text{ cm}^{-1}$ ^[124,125,128,130] se puede encontrar la banda más intensa asociada a diversas fases del grupo del yeso. La anhidrita es el producto final de la deshidratación del yeso mientras que

la bassanita es el intermedio inmediato. La fórmula general de la bassanita es $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. En este primer proceso de deshidratación del yeso se pierde una molécula y media de agua de hidratación. Se conoce que esta transformación depende fundamentalmente de la temperatura mucho más que de la presión, aunque es algo más compleja pues intervienen también otros factores tales como las impurezas o la humedad^[125]. Este mineral intermedio entre el yeso y la anhidrita no es un compuesto especialmente estable y resulta raro encontrarlo abundantemente en la naturaleza. No obstante, no cabe duda, a la luz de los estudios experimentales, que existe una secuencia de deshidratación conocida. Sin embargo el desarrollo completo del proceso de deshidratación incluye más de tres tipos de fases: yeso, bassanita (de la que pueden existir diferentes presentaciones morfológicas: α , β y γ), anhidrita III (anhidrita soluble), anhidrita II (anhidrita natural o insoluble) y anhidrita I. La estabilidad de estas tres últimas fases depende de la temperatura de deshidratación; así, para la anhidrita III se necesita una temperatura superior a los 110 °C, a unos 300 °C se forma la anhidrita II y por encima de los 1180 °C es estable la variedad de la anhidrita I. Estudios varios^[124,125] de deshidratación por calentamiento de yeso muestran que la banda más intensa para el yeso, ν_1 , y que aparece aproximadamente a 1008 cm^{-1} , sufre un desplazamiento a medida que pierde agua hacia mayores números de ondas, encontrándose bassanita a $\sim 1015 \text{ cm}^{-1}$ (aunque no siempre es posible observarla pues su aparición depende de las condiciones de deshidratación) y, más aún, anhidrita, en alguna de sus formas, entre los 1017 y 1026 cm^{-1} , [2 y 3]^[127,134].



Siguiendo un estudio reciente^[125], es posible distinguir las diferentes fases del sulfato de calcio descritas más arriba mediante espectroscopía Raman. En la Tabla 11 se muestran las asignaciones de los modos de vibración de las diferentes fases del sulfato de calcio. Las bandas encontradas en la muestra GB-2 coinciden con las bandas Raman encontradas para las fases de anhidrita II y anhidrita I. Con todo, de esas dos fases, existen más coincidencias con la fase de la anhidrita II, como se muestra en **negrita** en la Tabla 12. Atendiendo a la ubicación geográfica de los abrigo, en la vertiente suroriental del Sahara occidental, de climatología seca, parece razonable encontrar un sulfato de calcio deshidratado, máxime al encontrarse en la pared de un abrigo rocoso, sometida al viento y la radiación solar. Estudios recientes de transformación del yeso en bassanita y anhidrita mediante exposición a la radiación solar^[132] muestran que el tamaño de grano y el tiempo de exposición están relacionados con el producto de deshidratación. Así, estos factores tienen una influencia capital en la aparición del intermedio bassanita, siendo más abundante en muestras de tamaño de grano entre los 1 y 2 mm. Para tamaños de grano mayores a los 2 mm se requiere menos tiempo de exposición solar para alcanzar la fase de anhidrita. Por lo tanto, el producto final, anhidrita, está más relacionado con el tiempo de exposición a la radiación solar que con el tamaño de grano. Además de anhidrita, en los espectros de la muestra de pintura blanca se detecta whewellita, Fig. 86. Asimismo, se obtienen espectros que revelan la presencia de cuarzo- α , weddellita y yeso, Fig. 87.

Tabla 12. Bandas Raman de los polimorfos del sulfato de calcio ^[127] y de la muestra de pigmento blanco GB-2.

Modos activos en Raman	Yeso / cm^{-1}	Bassanita / cm^{-1}	Anhidrita, AIII / cm^{-1}	Anhidrita, All / cm^{-1}	Anhidrita, Al / cm^{-1}	GB-2
ν_2	415, 495	428, 489	420, 490	417, 499	417, 497	418, 500
ν_4	620, 673	627, 669	630, 673	609, 628, 675	609, 628, 676	610, 628, 676
ν_1	1008	1015	1025	1017	1017	1017
ν_3	1134	1128	1167	1111, 1128, 1160	1108, 1127, 1158	1112, 1128, 1158

Están marcados en negrita los números de ondas que más se aproximan a las bandas encontradas en la muestra GB-2

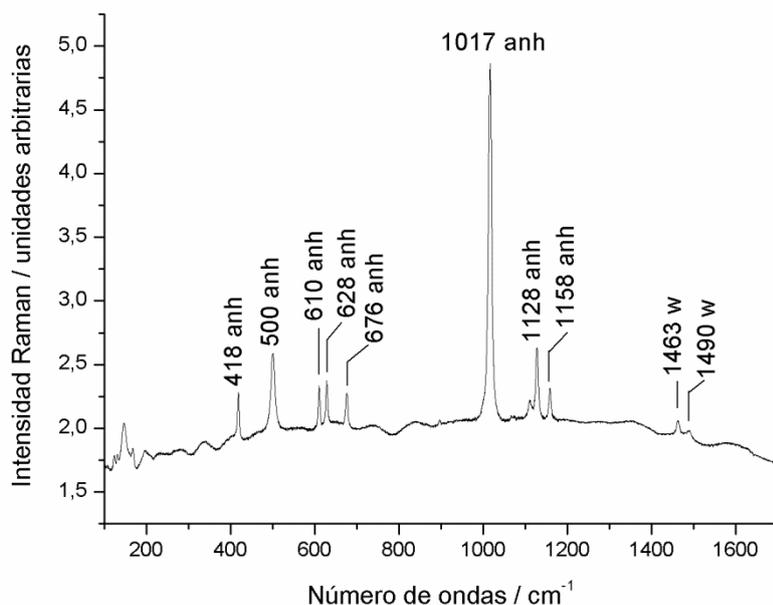


Figura 86. Espectro Raman representativo de la muestra de pintura blanca GB-2 del abrigo Galb Budarga donde se identifican anhidrita (anh) en la fase All y whewellita (w).

En la Fig. 87 se observa otro espectro Raman registrado de la misma muestra GB-2. Además de whewellita se pueden distinguir bandas a 417, 502, 608, 627, 675, 1008, 1016 y 1128 cm^{-1} . Las bandas a 1008 y 1016 cm^{-1} evidencian la existencia simultánea de, al menos, dos polimorfos del sulfato de calcio. Atendiendo a los modos de vibración mostrados en la Tabla 11, la banda a 1008 cm^{-1} podría pertenecer al yeso, mientras que la banda a 1016 cm^{-1} podría asignarse a la anhidrita en su fase II o I, al igual que la banda a 1128 cm^{-1} . Por otra parte, las bandas a 417, 502, 608, 627 y 675 cm^{-1} encajan con las correspondientes a los modos de vibración

encontrados para la anhidrita II y I. Muy probablemente existan en esta muestra varios de los polimorfos del sulfato de calcio, yeso, bassanita y/o anhidrita, siendo muy difícil su asignación única.

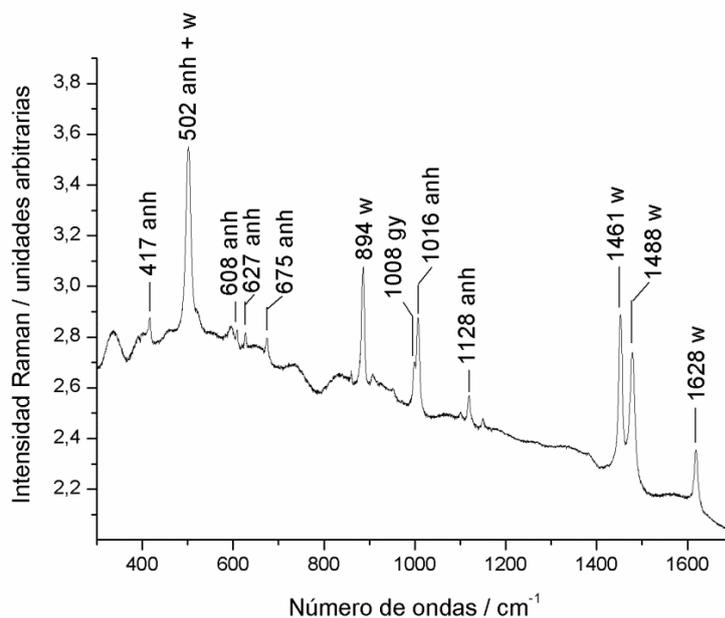


Figura 87. Espectro Raman representativo de la muestra de pintura blanca GB-2 del abrigo Galb Budarga donde se identifican anhidrita (anh), yeso (gy) y whewellita (w).

Tuama Budarga

Muestra TB-1. Pintura naranja pálido

Se estudia mediante microscopía Raman una escama de 1 cm de diámetro aproximadamente por la cara pigmentada primero, de color naranja, y por su reverso después. Con un objetivo en el microscopio de 50LWD se observan pequeños granos diferenciados rojos y grises y algunos otros cristales de diferentes tonos amarillos y ámbar. El compuesto más abundante de esta muestra es la hematites que aparece repetidas veces en los espectros obtenidos de numerosos puntos, Figs. 88 y 89. También se detectan yeso y anhidrita, albita, cuarzo- α y oxalato cálcico en forma de weddellita, Figs. 90 y 91.

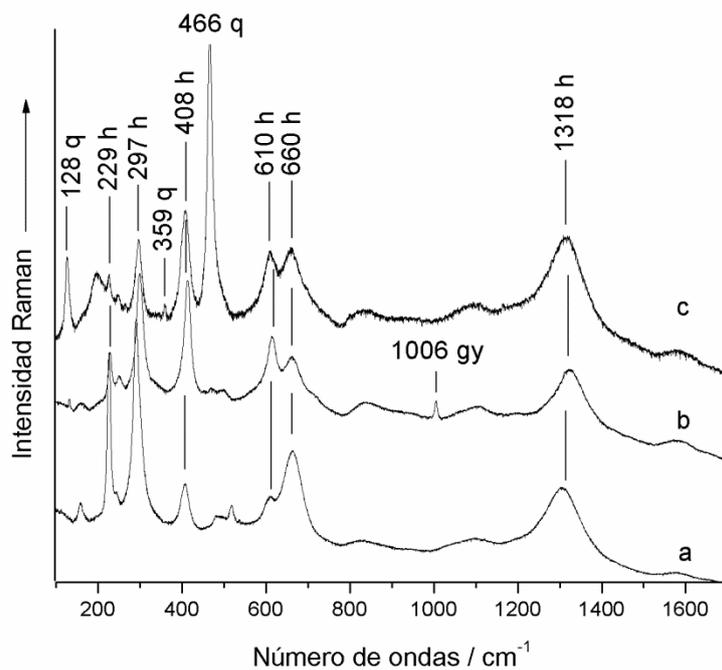


Figura 88. Espectros Raman de distintos puntos de pintura naranja pálido de la muestra TB-1 del abrigo Tuama Budarga. Espectros etiquetados como a) TB-1-10, b) TB-1-9 y c) TB-1-4. Se observan bandas de hematites (h), cuarzo- α (q) y yeso (gy).

En algún caso se observan partículas de las que se obtienen espectros como el de la Fig. 89. La ausencia de la banda a 660 cm^{-1} y la reducida anchura media de las bandas a bajo número de ondas indican que se trata de partículas de hematites muy bien cristalizadas.

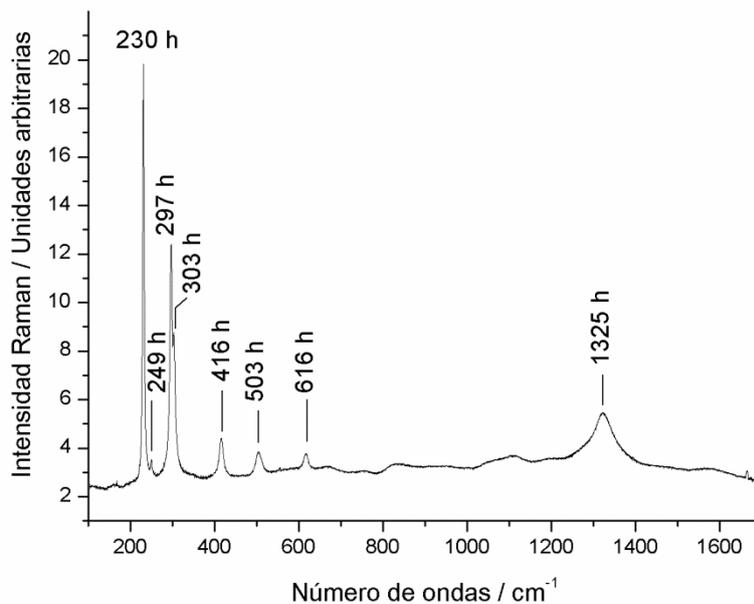


Figura 89. Espectro Raman de la muestra de pintura naranja pálido TB-1 del abrigo Tuama Budarga representativo de partículas de hematites muy bien cristalizadas.

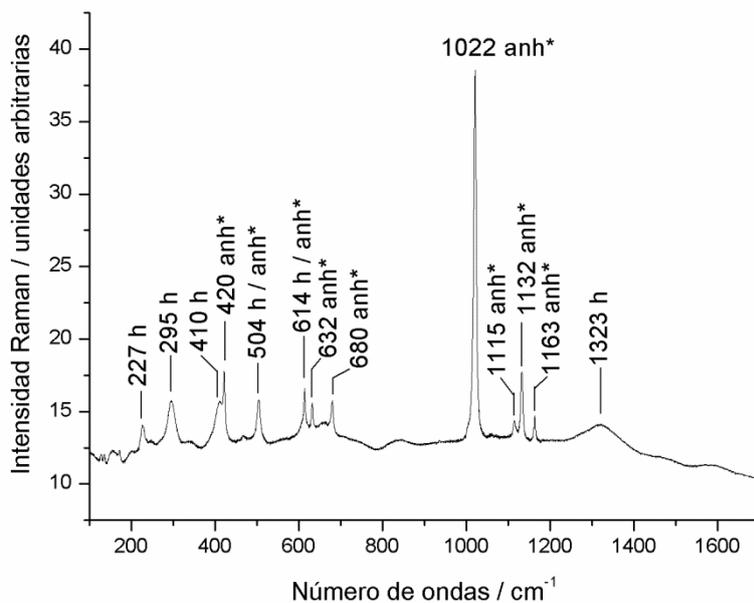


Figura 90. Espectro Raman de la muestra de pintura de pintura naranja pálido TB-1 del abrigo Tuama Budarga en el que se advierten bandas de hematites (h) y posible anhidrita (anh*).

En la Fig. 90 se observa un espectro Raman de la muestra TB-1 con bandas de hematites a 227, 295, 410, 504, 614 y 1323 cm^{-1} , algunas de ellas solapadas con las de un sulfato de calcio que podría ser anhidrita, Tabla 11. Como se puede comprobar, la asignación del tipo de sulfato de calcio deshidratado no es fácil pues no todas las bandas corresponden con la misma fase de la anhidrita. Podríamos estar ante una mezcla de distintas especies polimorfas de anhidrita. El modo de vibración ν_1 , a 1022 cm^{-1} , está más próximo al de la anhidrita III, mientras que los modos de vibración ν_2 , cuyas bandas aparecen a 420 y 504 cm^{-1} , podrían pertenecer a la anhidrita II; las bandas del modo ν_4 a 614, 632 y 680 cm^{-1} podrían ser tanto de anhidrita II como de anhidrita I, mientras que las bandas del modo ν_3 a 1115, 1132 y 1163 cm^{-1} encajan en la descripción de la anhidrita II.

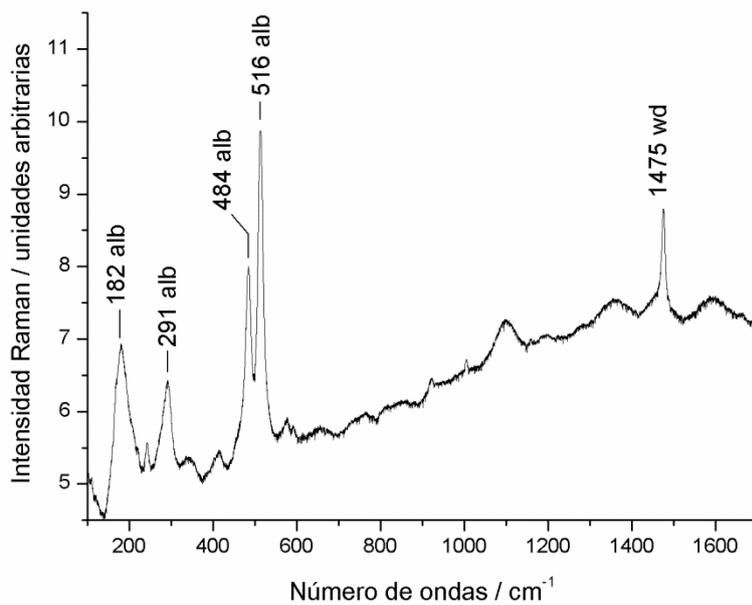


Figura 91. Espectro Raman de la muestra TB-1 donde se aprecian bandas de albita (alb) y weddellita (wd).

Muestra TB-2. Pintura granate

Se estudia mediante microscopía Raman una escama de forma triangular de 1 cm de lado aproximadamente cuyo reverso es de roca sustrato y cuyo anverso está coloreado de ocre, rojo granate y negro.

El análisis microscópico proporciona espectros que indican la existencia de abundantes partículas de hematites, y otras, menos abundantes, de carbón amorfo, whewellita y weddellita. En las Figs. 92 y 93 se observan espectros representativos de los materiales detectados en esta muestra.

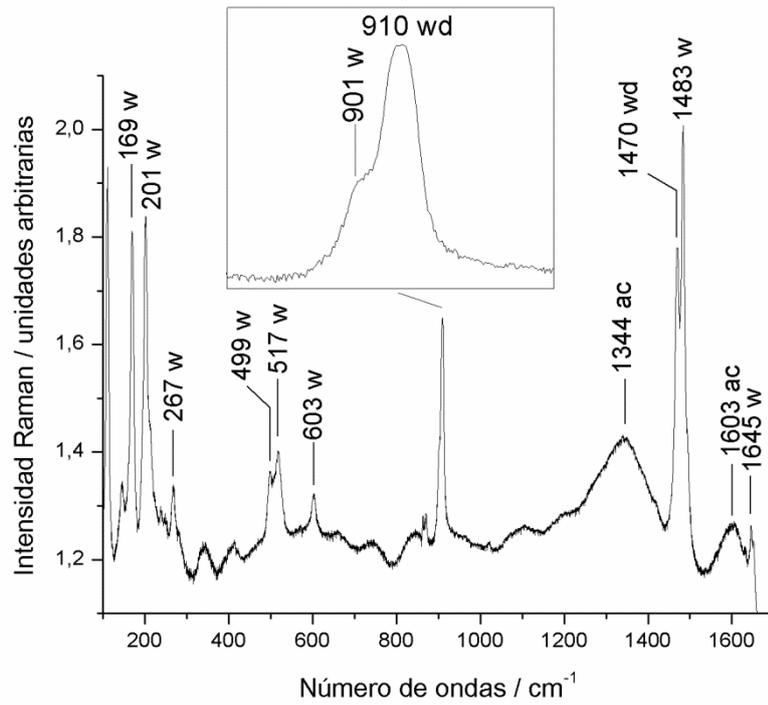


Figura 92. Espectro Raman de la muestra de pintura granate TB-2 del abrigo Tuama Budarga donde se aprecian bandas de whewellita (w), weddellita (wd) y carbón amorfo (ac).

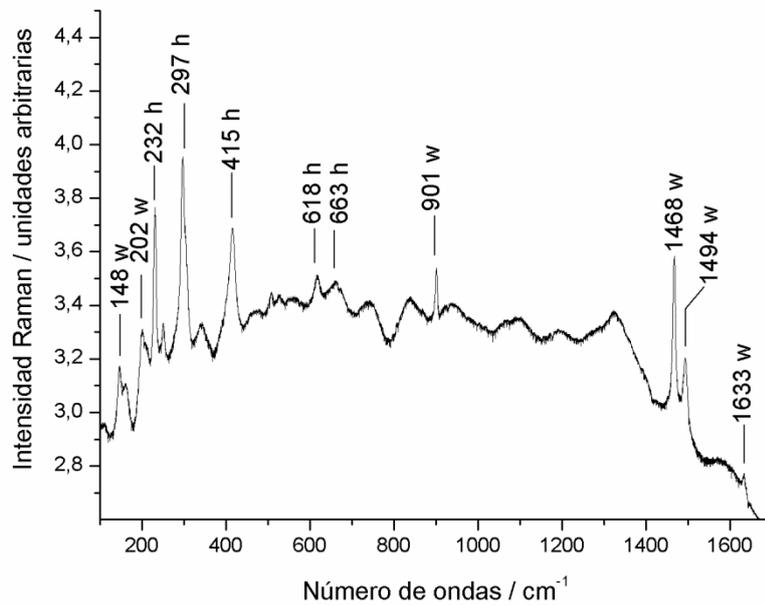


Figura 93. Espectro Raman de la muestra de pintura granate TB-2 del abrigo Tuama Budarga donde se distinguen bandas de whewellita (w) y hematites (h).

Muestra TB-3. Pintura roja

Se estudia mediante microscopía Raman una muestra de aproximadamente 1 cm de largo, con una cara claramente pigmentada donde se distinguen dos colores: rojo y ocre. Se centra el estudio fundamentalmente sobre esta cara de la muestra. Se obtienen espectros de hematites muy bien cristalizada, Fig. 94, con bandas estrechas a bajo número de ondas donde no aparece la banda a 660 cm^{-1} . También se observan en los espectros de esta muestra bandas de whewellita y yeso, Figs. 94 y 95.

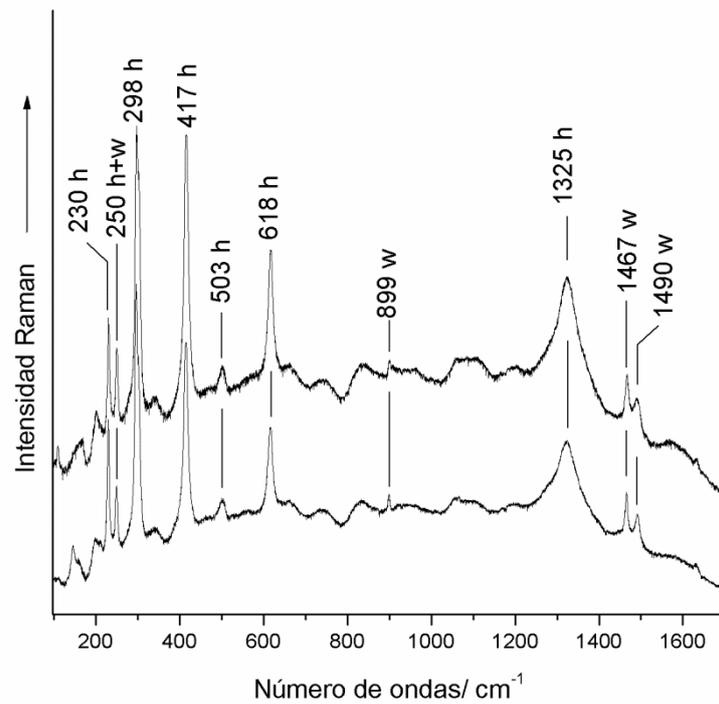


Figura 94. Espectros Raman representativos de la muestra de pintura roja TB-3 del abrigo Tuama Budarga donde se distinguen bandas de hematites bien cristalizada (h) y whewellita (w)

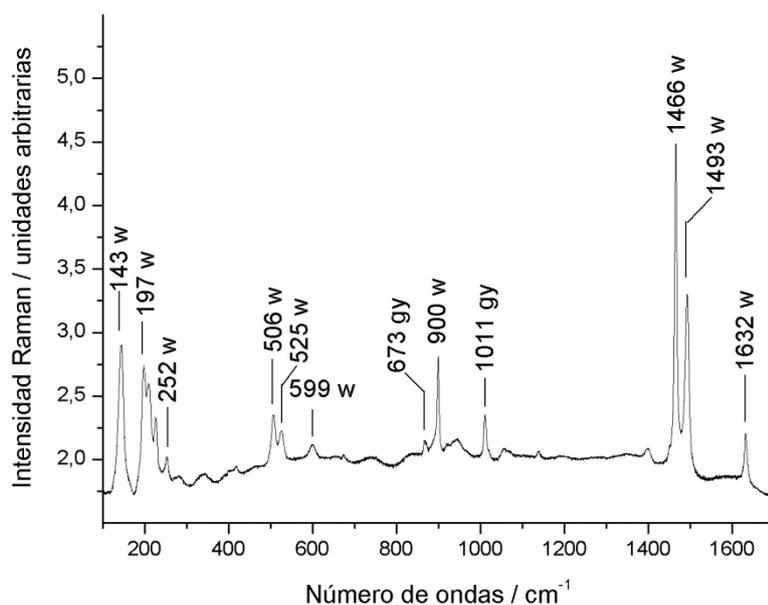


Figura 95. Espectro Raman de la muestra de pintura roja TB-3 del abrigo Tuama Budarga donde se identifican whewellita (w) y yeso (gy).

En algunas partículas oscuras de la muestra TB-3 se obtienen espectros como el de la Fig. 96. Del intenso fondo espectral de radiación de fluorescencia solo se destacan algunas bandas, como la que aparece a 673 cm^{-1} , lo que plantea dificultades en la asignación del espectro. La banda intensa a 673 cm^{-1} sugiere la presencia de algún óxido de manganeso. Como se ha discutido anteriormente al tratar sobre los resultados obtenidos en el estudio de las muestras de Francia, existe una amplia familia de óxidos de manganeso cuya identificación por espectroscopía Raman entraña muchas dificultades y no siempre es posible. Se distinguen, no obstante, tres regiones espectrales diferenciadas en los espectros Raman de los óxidos de manganeso donde suelen aparecer sus bandas: $200\text{-}450$, $450\text{-}600$ y $600\text{-}750\text{ cm}^{-1}$. El espectro de la Fig. 96 no se puede asignar a ningún mineral específico constituido por un óxido u oxihidróxido de manganeso. No obstante, dado que la presencia de manganeso en la muestra es evidente por los espectros EDX de ella obtenidos, Fig. 97, y que se observa un perfil espectral con bandas Raman en las regiones indicadas que sugieren la presencia de estos compuestos, podría interpretarse el espectro Raman observado en la muestra TB-3 como el correspondiente a una mezcla de varios de estos minerales.

Como ya se dijo anteriormente, los óxidos de manganeso son susceptibles de estas mezclas incluso a escala microscópica y así se ha observado en algunas pinturas prehistóricas^[108]. Así pues, con la información de que se dispone hasta ahora sobre espectroscopía Raman de óxidos e hidróxidos de manganeso se propone una mezcla de birnessita ($\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{K}_{0,1}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$), y nsutita ($(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})(\text{O}, \text{OH})_2$) para asignar las bandas observadas en el espectro de la muestra TB-3 de la Fig. 96, si bien los modos de vibración encontrados en la bibliografía están más próximos a los del mineral birnessita^[100,107,108]. En la Tabla 13 se comparan las bandas Raman del espectro de la Fig. 96 con las de los óxidos de

manganeso birnessita y nsutita. La presencia de hematites y óxidos de manganeso en la muestra de TB-3 sugiere el uso de una receta pictórica para preparar esta pintura roja.

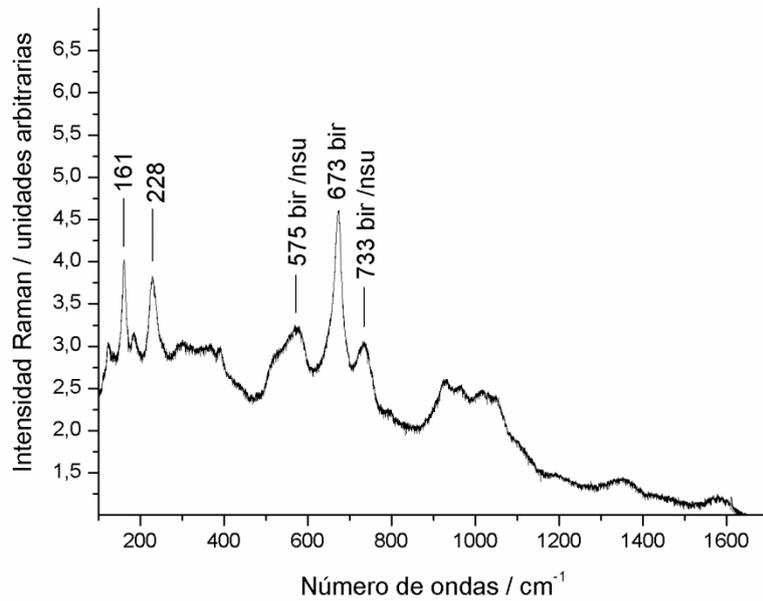


Figura 96. Espectro Raman representativo de partículas oscuras de la muestra de pintura roja TB-3 del abrigo Tuama Budarga donde la banda más intensa aparece en la zona de los óxidos de manganeso.

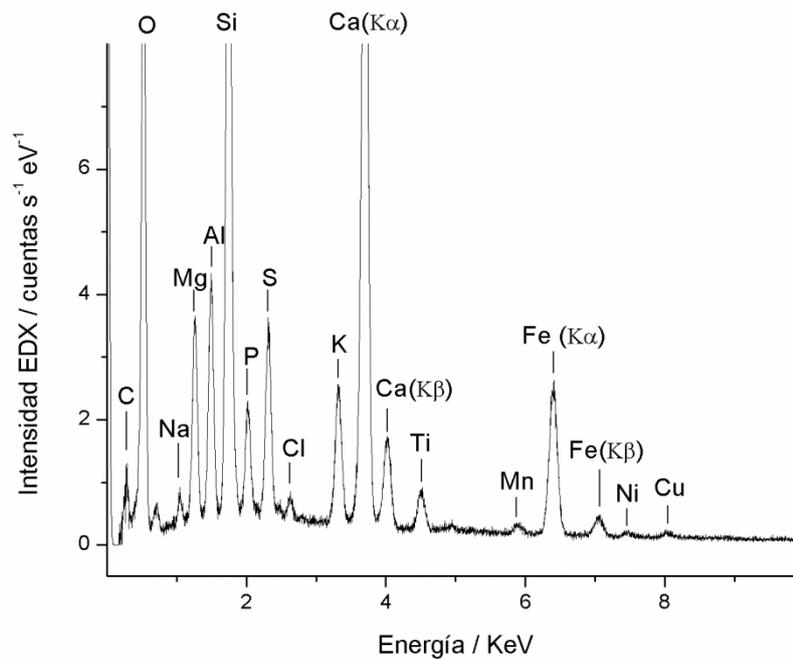


Figura 97. Espectro EDX de la muestra TB-3 del abrigo Tuama Budarga. Las débiles señales de Ni y Cu se deben al soporte metálico de las muestras.

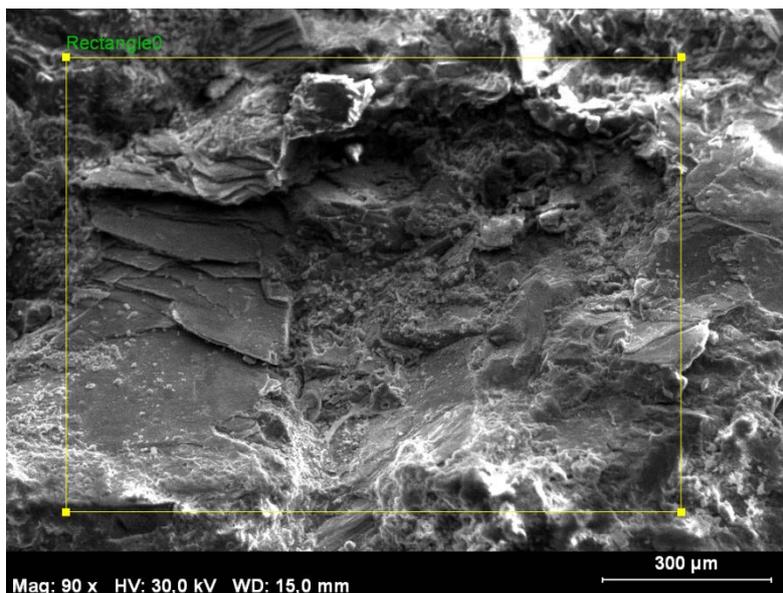


Figura 98. Imagen del microscopio electrónico de la superficie de la muestra TB-3 del abrigo Tuama Budarga.

Tabla 13. Bandas Raman de la muestra de pintura granate TB-3 del abrigo Tuama Budarga y de dos óxidos de manganeso ^[109].

Nsutita / cm^{-1}	Birnessita / cm^{-1}	Espectro TB3-3
-	-	161
		228
280	296	
	303	
382	-	
458	-	
515	506	
572	575	575
634		
	656	673
732	730	733

El tamaño de la muestra y los componentes que contiene, con abundante whewellita y pigmento, la hicieron muy buena candidata para hacer una lámina delgado-pulida ^[38,39,44]. La microestratigrafía se estudia en el laboratorio. En la Fig. 99 se observa la sección de la muestra TB-3 al microscopio petrográfico con luz polarizada. De la costra que se ve en la Fig. 99 se estudiaron las capas de la sección desde la zona más interior, es decir, la más próxima a la roca sustrato, la capa inmediatamente superior donde abunda pigmento y etiquetada como capa de pigmento rojo y la capa exterior, que supone una fina película por encima de la anterior.

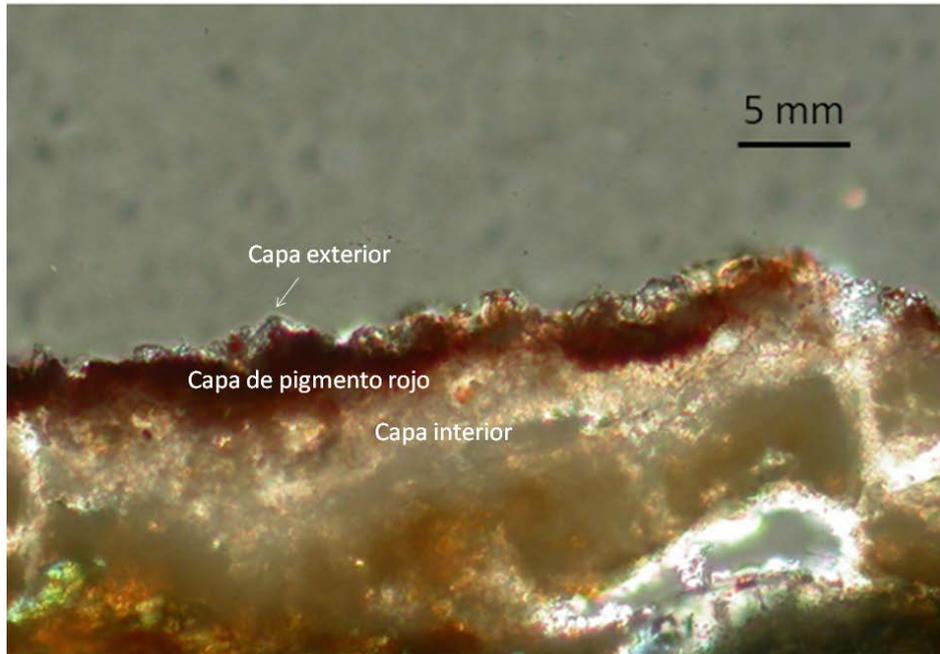


Figura 99. Microfotografía con luz polarizada de una sección transversal de la muestra de pintura roja TB-3 del abrigo Tuama Budarga.

Capa interior de la sección de la muestra TB-3

En todos los espectros obtenidos de la capa interior de la escama que se sometió al estudio microestratigráfico, la capa próxima al sustrato, se encuentran dos componentes principales: whewellita y un contaminante propio de la preparación de la lámina delgado-pulida, una resina de poliéster que se usa para fijar la muestra al portaobjetos de vidrio y pulirla posteriormente ^[44]. En la Fig. 100 se ven las bandas identificativas de whewellita y de la resina de poliéster. Esta resina ocupa huecos e irregularidades que dejan los microcristales y partículas en la lámina delgada, por ello aparece en todas las capas indistintamente e incluso en regiones del portaobjetos próximas a la lámina de muestra.

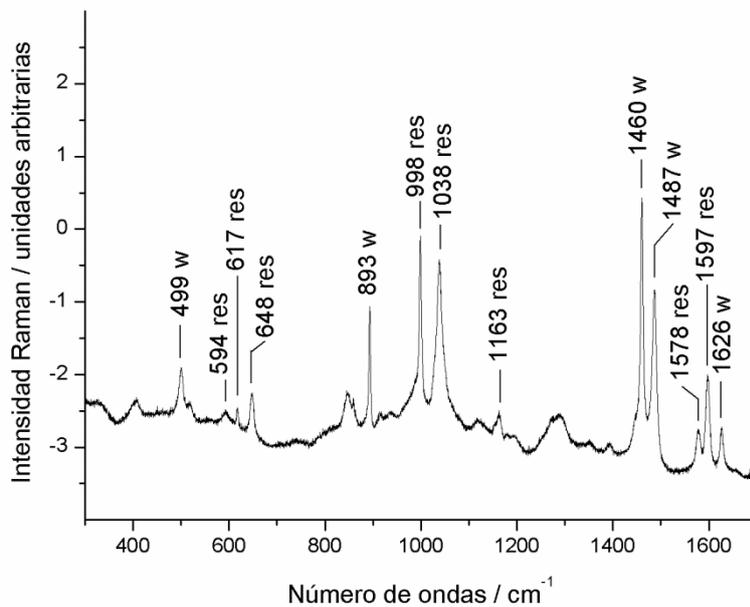


Figura 100. Espectro Raman de la capa interior de la muestra TB-3 sometida a estudio microestratigráfico del abrigo Tuama Budarga. Etiquetas: w, whewellita; res, resina de poliéster.

Capa de pigmento rojo de la muestra TB-3

Se distingue un pigmento de hematites perfectamente cristalizado como lo atestigua la Figura 101 donde se aprecian las bandas muy estrechas e intensas. También se encuentran junto con la hematites, whewellita, calcita y carbón amorfo, Fig. 102.

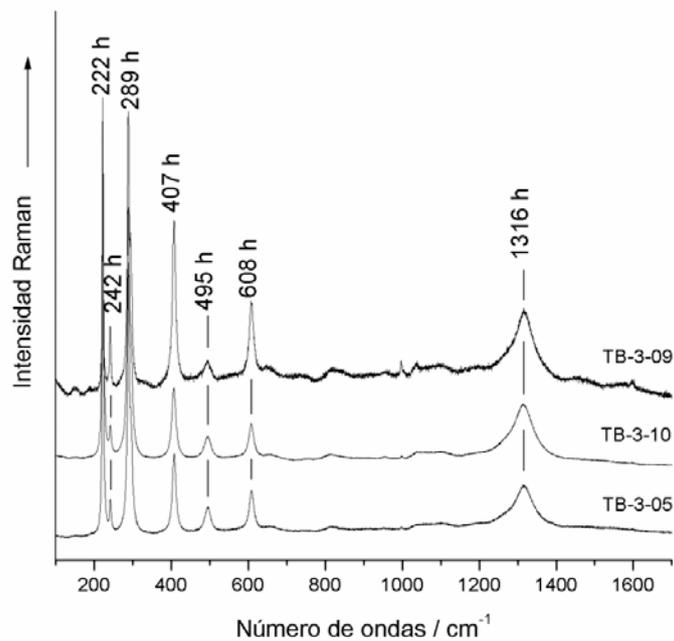


Figura 101. Espectros Raman de la zona interior pigmentada de la sección de la muestra de pintura roja TB-3 del abrigo Tuama Budarga. Etiquetas: h, hematites.

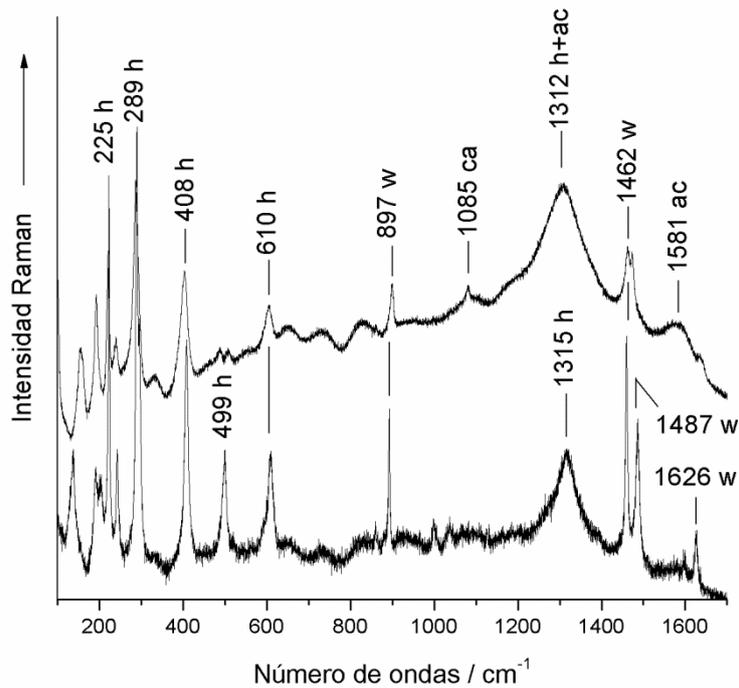


Figura 102. Espectros Raman de la zona interior pigmentada de la sección de la muestra de pintura roja TB-3 del abrigo Tuama Budarga. Etiquetas: h, hematites; w, whewellita; ca, calcita; ac, carbón amorfo.

Capa exterior de la sección de la muestra TB-3

En la capa exterior de la microestratigrafía se encuentran hematites y whewellita. En la Fig. 103 se muestra un espectro representativo de esta capa.

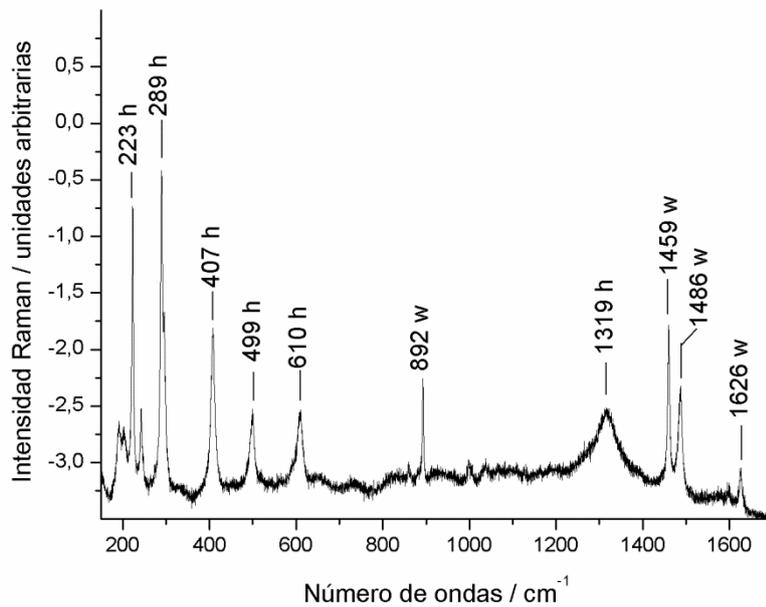


Figura 103. Espectro Raman de la capa exterior de la microestratigrafía de la muestra de pintura roja TB-3 del abrigo Tuama Budarga. Etiquetas: h, hematites; w, whewellita.

En la Fig. 104 se observa la composición principal de las capas de la microestratigrafía de la muestra TB-3. En la capa más interior hay presencia de whewellita, en la capa del pigmento se encuentran hematites, whewellita y carbón amorfo y en la capa más exterior hay hematites y whewellita. La hematites hallada en esta muestra está particularmente bien cristalizada a tenor de los espectros mostrados en las Figs. 91, 96, 97 y 98 con bandas intensas y estrechas y con la ausencia en todos ellos de la banda alrededor de los 660 cm^{-1} . La capa de pigmento rojo aparece entre dos capas de whewellita. Esto sugiere una secuencia temporal de acontecimientos sobre el panel pictórico. Colonias de líquenes y hongos colonizaron la superficie rocosa y dejaron la capa de whewellita como resto de su actividad metabólica. Sobre esta capa aplicaron la pintura los pintores del abrigo. Al cabo del tiempo, hubo nuevas colonizaciones de líquenes y hongos sobre la superficie pintada que dejaron la capa de whewellita externa. La whewellita es una forma hidratada del oxalato de calcio, tiene dos átomos de carbono por molécula y puede ser objeto de datación por radiocarbono. Así pues, esta disposición en emparedado de la capa de pintura entre dos de whewellita permitiría acotar el periodo de realización de la pictografía mediante la datación de las capas de oxalato. Se obtendrían fechas “ante quem” y “post quem” del acto pictórico ^[49,50].

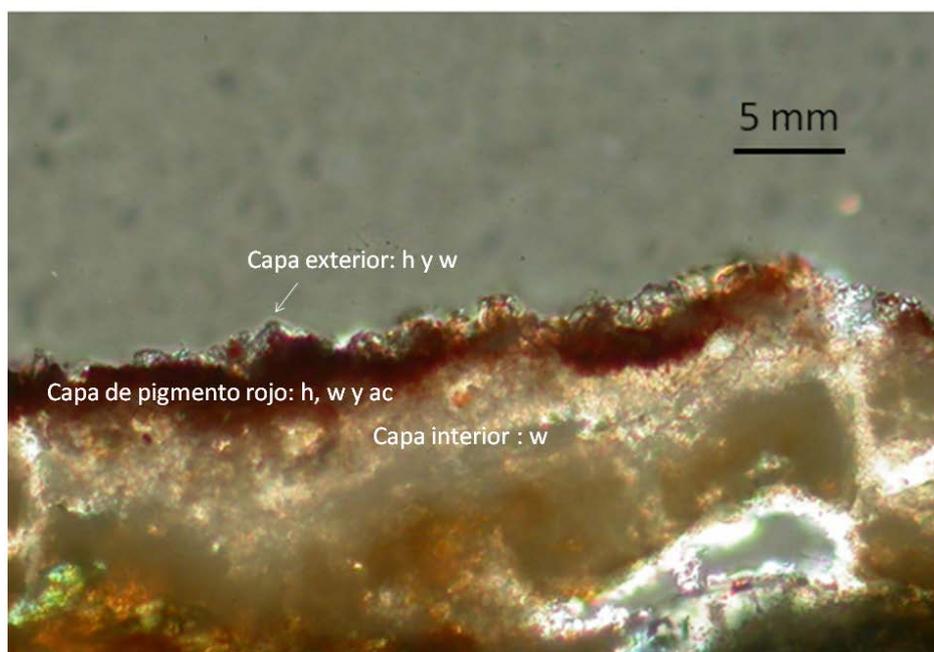


Figura 104. Microfotografía con luz polarizada de una sección transversal de la muestra de pintura roja TB-3 del abrigo Tuama Budarga donde se señalan las capas estudiadas mediante μER . Etiquetas: whewellita (w), hematites (h) y carbón amorfo (ac).

Muestra TB-4. Pintura rojiza

Se estudiaron muestras en forma de piedrecitas irregulares de no más de 1 cm de largo con dos caras bien diferenciadas, un anverso coloreado de rojo y un reverso propio del sustrato. Se

analiza principalmente el pigmento. En la roca sustrato se halla albita, mientras que en la cara pigmentada se detectan hematites, anhidrita II y yeso, Figs. 105 y 106.

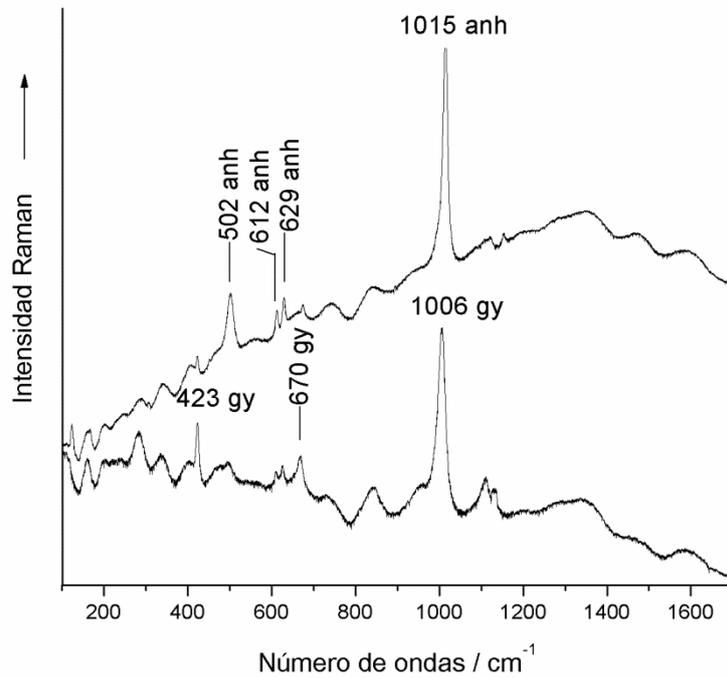


Figura 105. Espectro Raman de la muestra de pintura rojiza TB-4 del abrigo Tuama Budarga donde se identifican anhidrita II (anh) y yeso (gy).

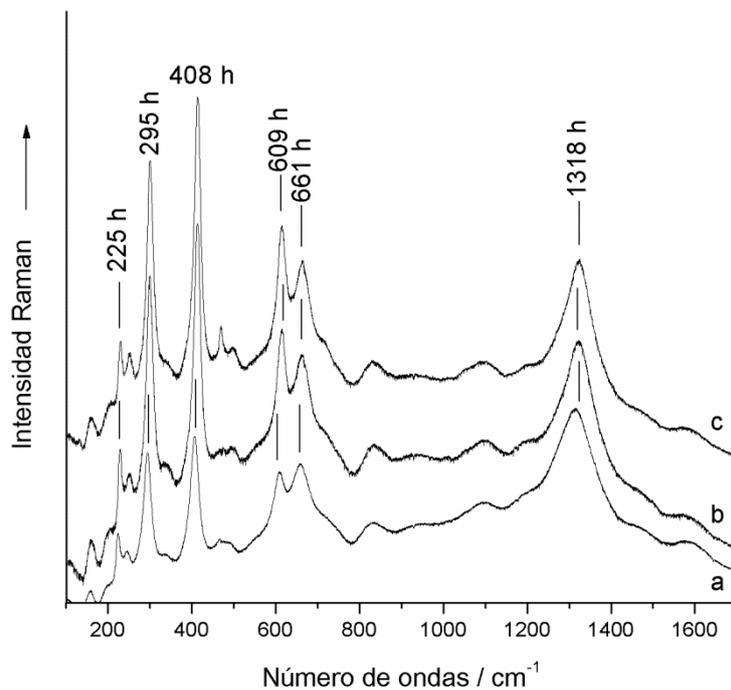


Figura 106. Espectro Raman de la muestra de pintura rojiza TB-4 del abrigo Tuama Budarga donde se observan bandas de hematites (h). Espectro a)TB4-3; b)TB4-4; c)TB4-5.

TB-5. Pintura naranja intensa

Se estudió también una muestra de color naranja intenso. Se registraron espectros de hematites de perfil similar a los encontrados en las muestras TB-2 y TB-4, Fig. 107. También se ha encontrado yeso, anhidrita II y albita. Asimismo hay un espectro que evidencia la posible existencia de un fosfato que podría ser del tipo apatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})]$ o hidroxiapatita, $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, según la discusión hecha en el apartado de la muestra de Galb Budarga, Fig. 108.

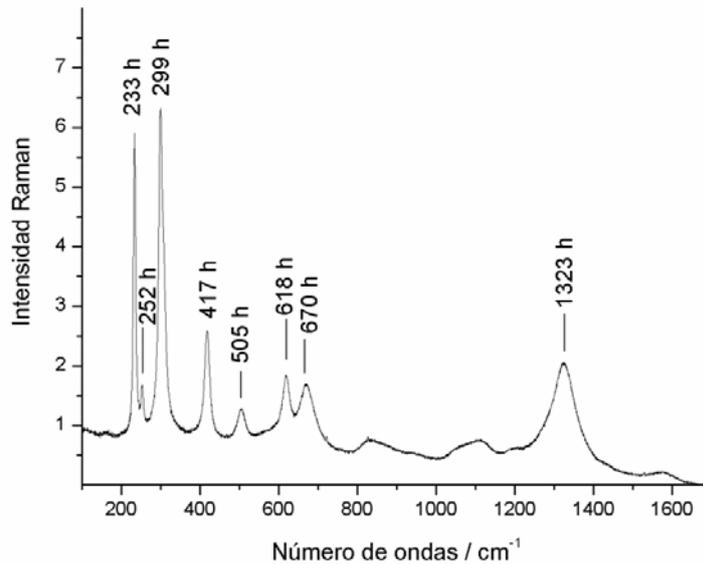


Figura 107. Espectro de hematites (h) en la muestra de pintura naranja intensa TB-5 del abrigo Tuama Budarga.

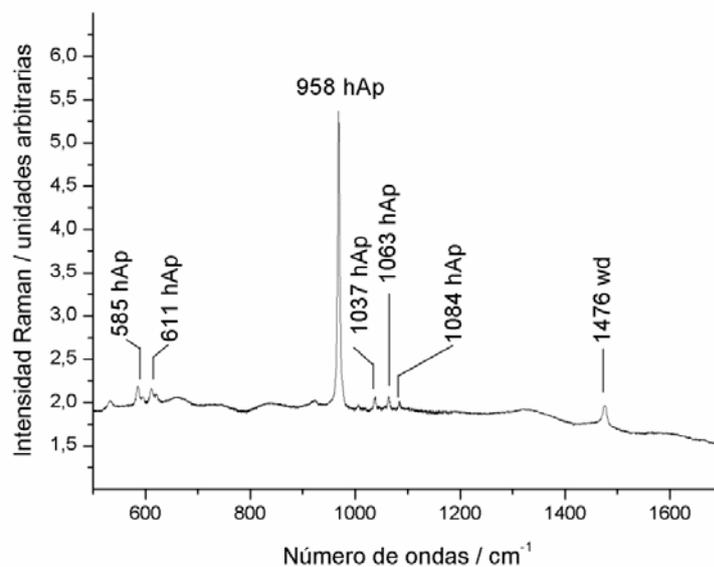


Figura 108. Espectro de la muestra de pintura naranja intensa TB-5 del abrigo Tuama Budarga donde se encuentran bandas que podrían ser de hidroxiapatita (hAp) y una banda de weddellita (wd).

Especial comentario merecen los espectros de hematites hallados en este yacimiento. En la muestra TB-1 se encuentran dos huellas de hematites diferenciadas, una con la presencia de la banda alrededor de los 660 cm⁻¹, Fig. 88, y otra sin esta banda, Fig. 89. En la muestra TB-2 la hematites aparece con la banda a 660 cm⁻¹, Fig. 93. En la muestra TB-3 no existe esa banda en ningún espectro, ni en la muestra tal como se nos facilitó, ni en el corte microestratigráfico, Figs. 94, 101 y 103. En la muestra TB-4 y TB-5 sí aparece la banda alrededor de 660 cm⁻¹, Figs. 106 y 107. Esta diferencia en la huella espectroscópica evidencia un origen o un tratamiento distinto para los pigmentos analizados en las diferentes muestras de los apartados anteriores.

En la Tabla 14 se resumen los componentes encontrados en los yacimientos africanos de las cuevas Galb Budarga y Tuama Budarga

Tabla 14. Componentes identificados en las rocas y en las pinturas de los dos yacimientos de África mediante μ -ER.

Yacimiento	Muestra	Sustrato rocoso y acreciones	Pintura
Galb Budarg	GB-1	Cuarzo- α , albita, dolomita, hematites, anhidrita II, e hidroxiapatita	yeso --
	GB-2	Whewellita	Anhidrita, yeso
Tuama Budarga	Pigmento blanco		
	TB-1	Cuarzo- α , albita, weddellita	Hematites, anhidrit yeso
	Pigmento naranja pálido		
	TB-2	Whewellita y weddellita	Hematites, carbón amorfo
	Pigmento rojo granate		
TB-3	Pigmento rojo	Whewellita, yeso, óxido/oxihidróxido de manganeso	Hematites
	TB-4	Albita	Hematites, anhidrit yeso
	Pigmento rojo		
TB-5	Albita, fosfato de calcio (apatito/hidroxiapatita)	Hematites, anhidrit yeso	
	Pigmento naranja		

Cuevas del Arco y Blanca de la Pulsera. Sonora. Baja California. México

Los espectros obtenidos en el análisis revelaron la presencia de silicatos como el cuarzo- α , sulfatos de calcio en sus tres formas polimórficas, yeso, bassanita y anhidrita I^[123-125], anatasa (TiO₂) y, en bastantes espectros además se apreciaron bandas de hematites. En algunos casos, las partículas de hematites están particularmente bien cristalizadas. Asimismo se detectan oxalatos de calcio, tanto whewellita como weddellita, en algunos de los espectros de las muestras de pigmentos coloreados de la cueva del Arco. Esto induce a pensar en capas superficiales de oxalatos^[38,39,44]. Estudios microestratigráficos de estas capas podrían indicar si es posible dar lugar a procesos de datación por radiocarbono (AMS ¹⁴C), por lo que se eligió una de estas muestras para hacer una lámina delgado pulida.

Cueva del Arco

Muestra So-arco1

Se estudió una muestra pulverulenta de pequeños granos grises-amarillentos. Al microscopio con aumento 50x se observaron estructuras cristalinas de color blanco, algunos puntos rojos y un grupo filamentoso inespecífico. En todos los espectros apareció un intenso fondo de fluorescencia posiblemente debido a materiales arcillosos presentes en la roca sustrato. No obstante fue posible distinguir hematites, un sulfato de calcio que podría ser anhidrita I y weddellita, Fig. 109.

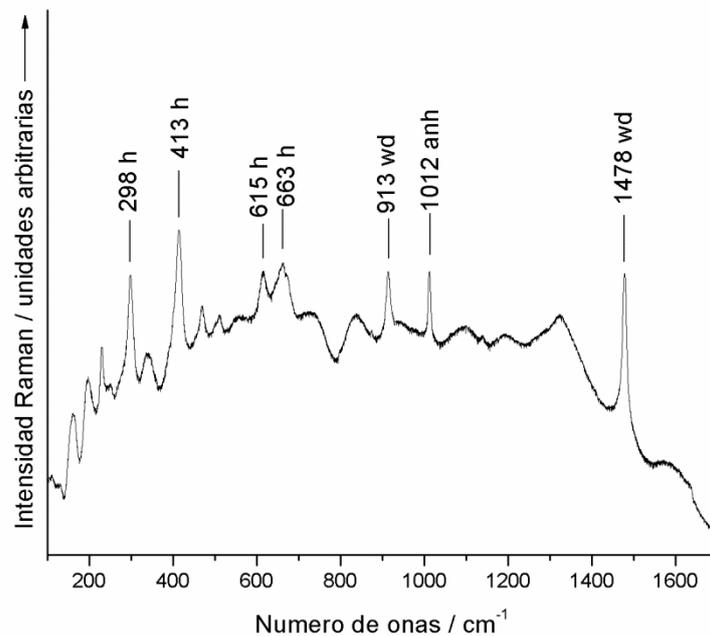


Figura 109. Espectro Raman de la muestra SO-arco1 de la cueva del Arco. Se distinguen bandas de hematites (h), anhidrita I (anh) y weddellita (wd). No se ha corregido el fondo de fluorescencia.

Muestra So-arco2

Se estudia una muestra de pequeño tamaño en un solo grano tricolor, gris oscuro, rojo y gris claro. Sigue existiendo un fuerte fondo de fluorescencia en todos los espectros pero este no impide distinguir compuestos como la weddellita y el carbón amorfo, Fig. 110.

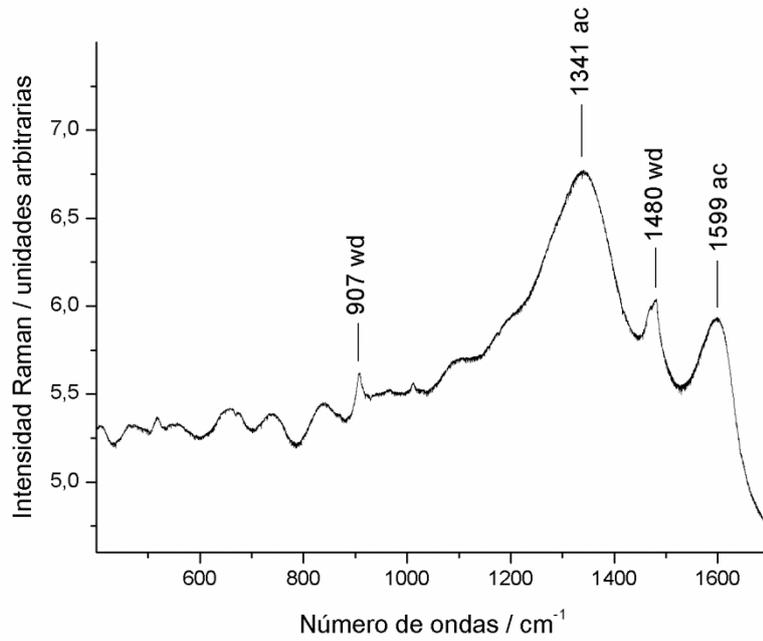


Figura 110. Espectro Raman de la muestra So-arco-2 de la cueva del Arco con bandas de carbón amorfo (ac) y weddellita (wd)

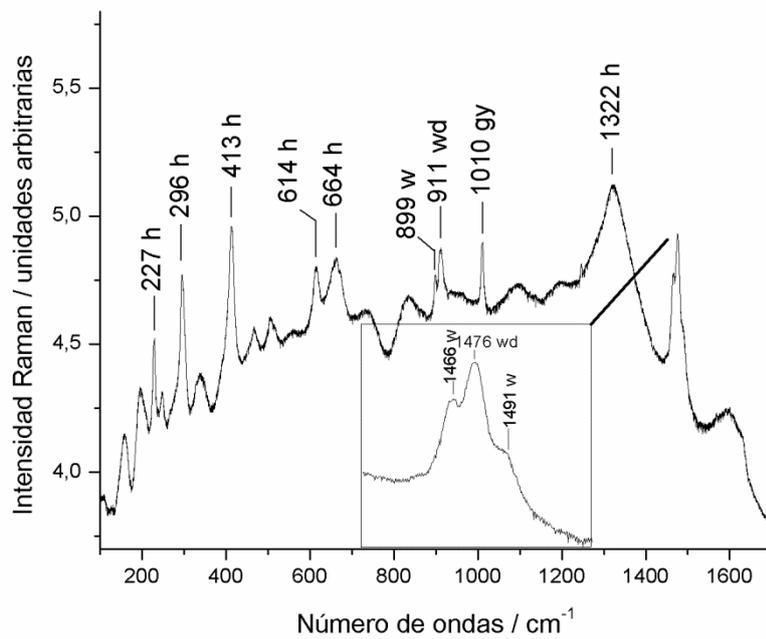


Figura 111. Espectro Raman de la muestra So-arco2 de la cueva del Arco. Sobre el fondo de fluorescencia se distinguen bandas de hematites (h), yeso (gy), whewellita (w) y weddellita (wd).

También se aprecian bandas correspondientes a hematites, yeso y ambos oxalatos cálcicos, whewellita y weddellita, Fig. 111.

So-arco3

Se estudió un trozo rocoso de aproximadamente $1 \times 0,5$ cm de lado con dos caras bien diferenciadas. La cara pigmentada era de color rojo oscuro y la parte rocosa de color blanco y gris. En la cara correspondiente al sustrato se encontró yeso y whewellita, con sus bandas características, Fig. 112.

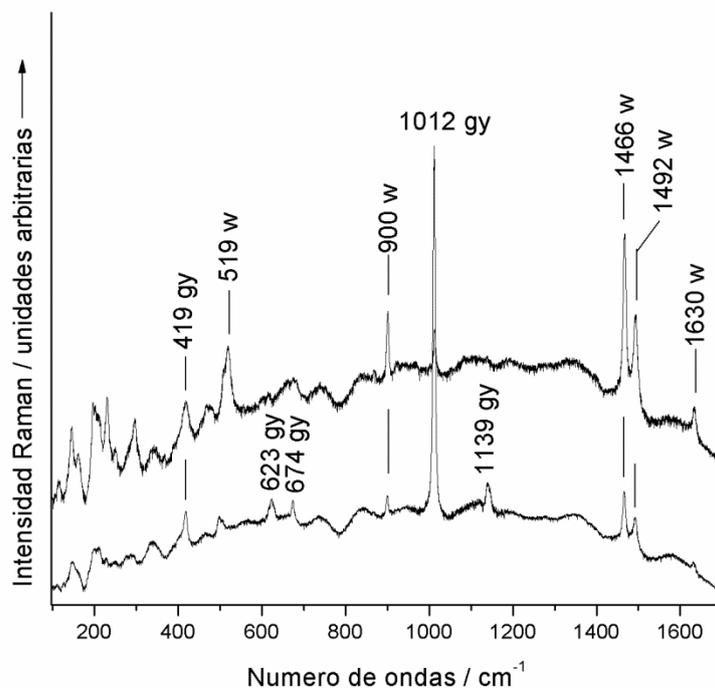


Figura 112. Espectros Raman encontrados en la cara rocosa de la muestra So-arco3 de la cueva del Arco. Etiquetas: yeso (gy) y whewellita (w).

En la parte pigmentada se encontraron hematites y whewellita, Fig. 113. Esta muestra se consideró idónea para hacer un estudio de una lámina delgado-pulida ya que podría tener capas de hematites y oxalato cálcico superpuestas.

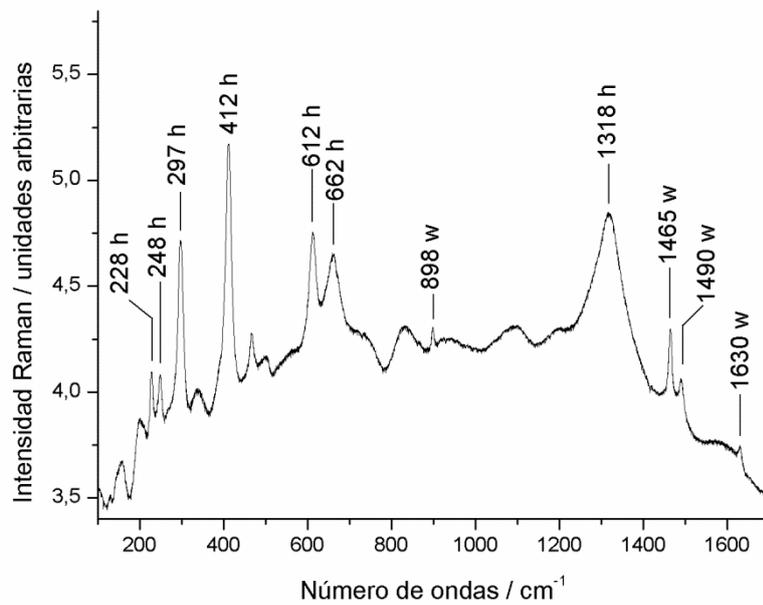


Figura 113. Espectro Raman de la cara pigmentada de la muestra So-arco3 de la cueva del Arco donde se distinguen bandas de hematites (h) y whewellita (w).

También se halló un óxido de titanio, TiO_2 , anatasa, acompañado de una banda que aparece en la zona esperada para la tensión simétrica del grupo sulfato, SO_4^{2-} , en los sulfatos de calcio a 1011 cm^{-1} , si bien no es posible establecer qué tipo de sulfato es, ya que no aparecen más bandas que puedan ayudar a su identificación. Podría tratarse de yeso o bassanita, Fig. 114.

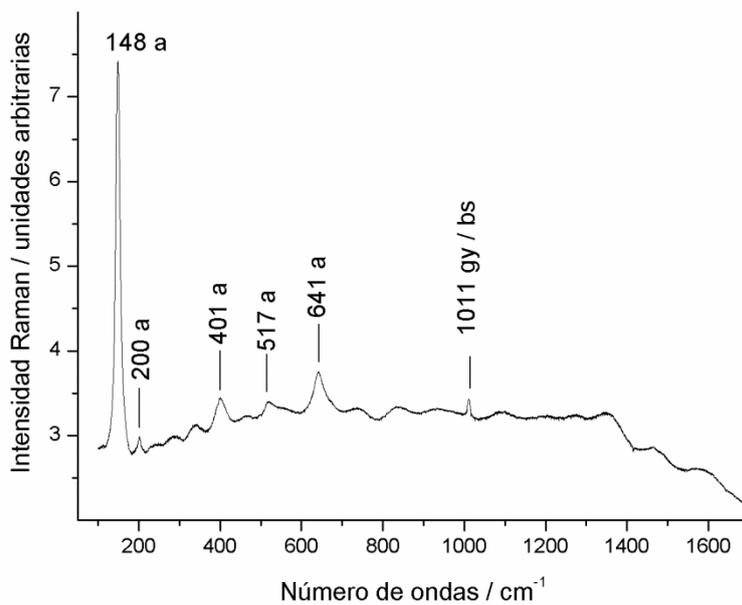


Figura 114. Espectro Raman de la muestra So-arco3 de la cueva del Arco en su cara pigmentada donde se aprecian bandas de anatasa, TiO_2 , (a) y yeso (gy) o bassanita (bs).

Las características físicas de la muestra So-Arco3 (por su tamaño) y el resultado preliminar de los análisis con microespectroscopía Raman, encontrándose en su composición oxalatos cálcicos y claras muestras de pigmento, aconsejaron el estudio de su corte en sección para investigar su posible microestratificación, Fig. 115.

Microestratigrafía de la muestra So-Arco3

Se preparó una sección transversal de la pintura de la muestra So-Arco3 en forma de lámina delgado-pulida. En la Fig. 110 puede verse una imagen microscópica de la misma con un objetivo 10x. Al igual que en el caso de la muestra del abrigo Tuama Budarga, se caracterizaron por μ -ER las capas de la muestra desde la zona más interior, próxima al sustrato, hasta la fina capa más externa.

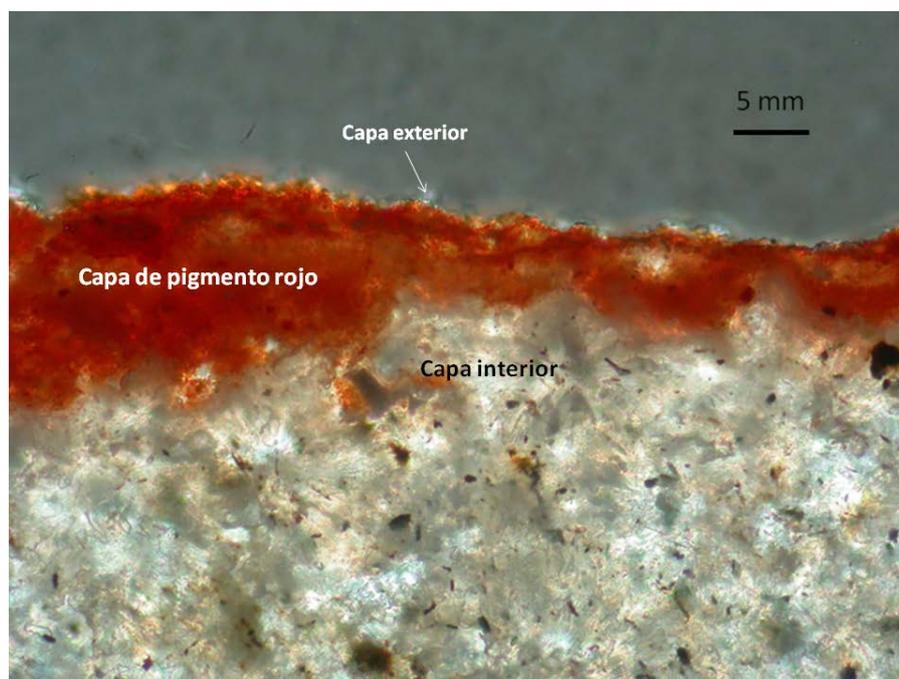


Figura 115. Microfotografía con luz polarizada de una sección transversal de la muestra So-Arco3 de la Cueva del Arco

Capa interior

En la capa interior de la sección de la muestra So-Arco3 se ha encontrado microclina (un feldespato), propia de la roca sustrato, con bandas identificadas a 159, 285, 456, 475 y 515 cm^{-1} ^[113]. También se distingue una banda a 1009 cm^{-1} de yeso por encima de un fuerte fondo de fluorescencia, Fig. 116.

En otros puntos de la misma zona, en la capa interior de la muestra en sección, se distinguen micropartículas de hematites y carbón amorfo, Fig. 117.

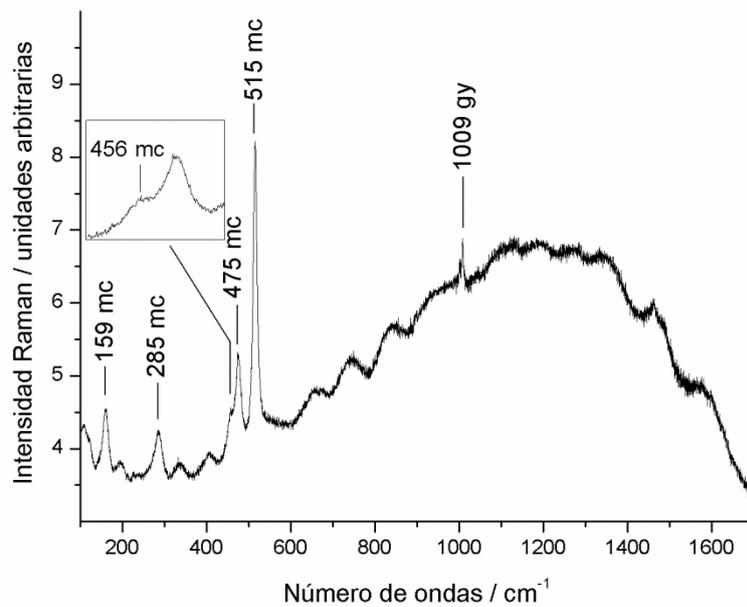


Figura 116. Espectro Raman de la muestra So-Arco3 de la capa interior de la cueva del Arco. Etiquetas: mc, microclina; gy, yeso. El espectro ha sido corregido aplicándole una línea base.

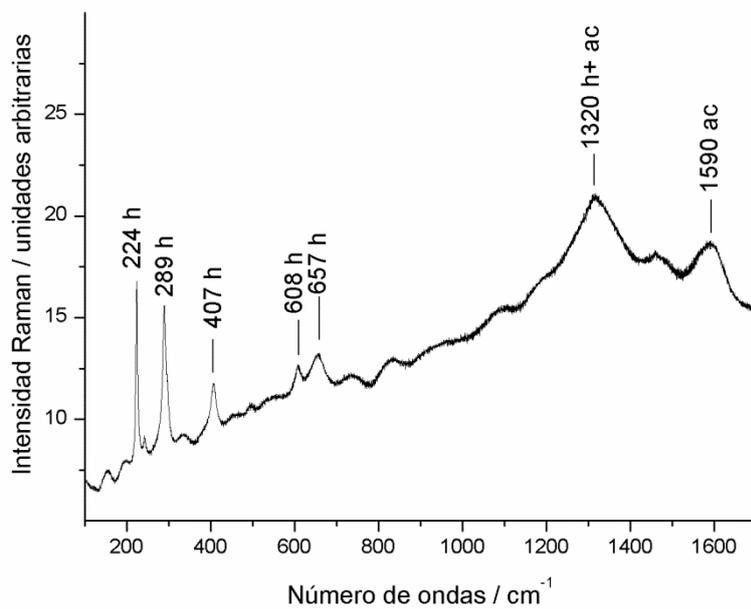


Figura 117. Espectro Raman de la capa interior de la sección de la muestra So-Arco3 de la cueva del Arco. Etiquetas: h, hematites; ac, carbón amorfo.

Capa de pigmento rojo

En la zona de la lámina delgado-pulida pigmentada de rojo se encuentra abundante hematites así como whewellita, yeso y cuarzo- α , Figs. 118 y 119.

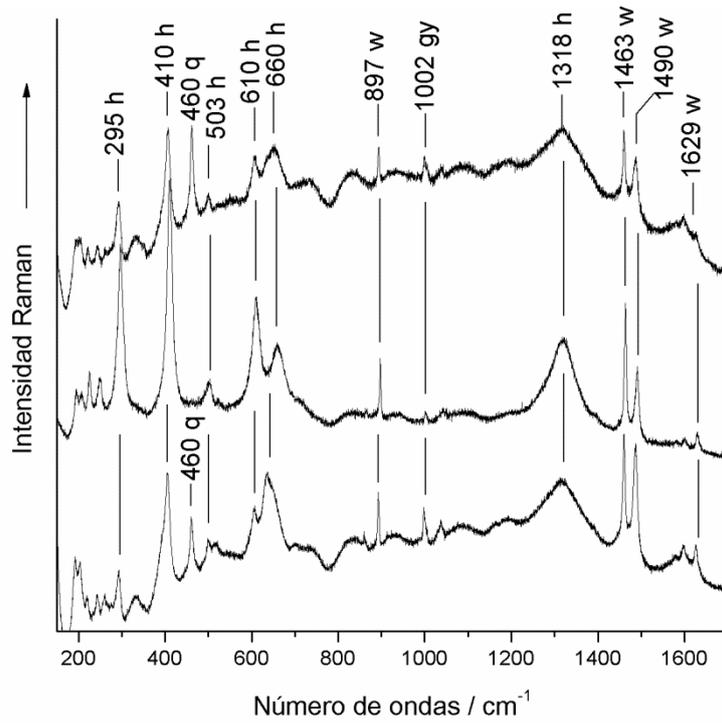


Figura 118. Espectros Raman de la capa de pigmento rojo de la muestra So-Arco3 de la cueva del Arco. Etiquetas: h, hematites; q, cuarzo- α ; w, whewellita.

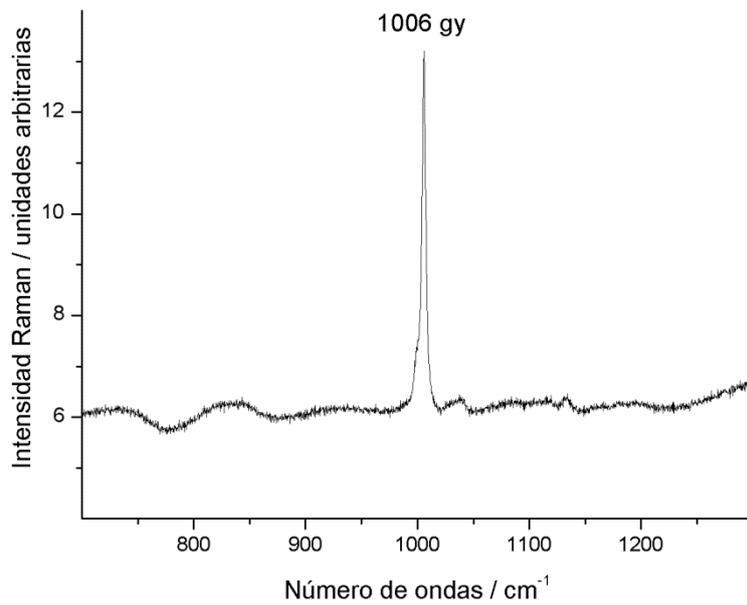


Figura 119. Espectro Raman de la sección pigmentada de la muestra So-Arco3 de la cueva del Arco. Etiquetas: gy, yeso.

Capa exterior

En la capa exterior de la lámina delgado-pulida se registraron espectros de yeso y whewellita con algunas bandas correspondientes a la resina de poliéster que se usa para fijar la muestra, Fig. 120.

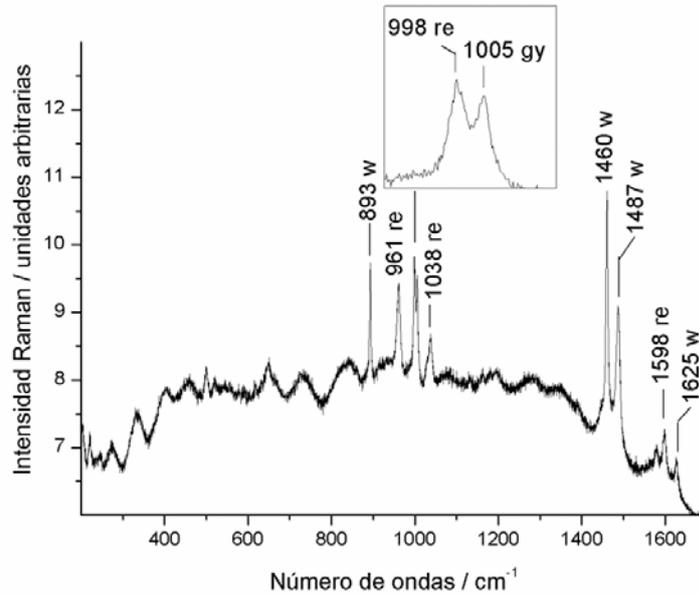


Figura 120. Espectro Raman representativo de la capa exterior de la lámina delgado-pulida de la muestra So-Arco3 de la cueva del Arco. Etiquetas: gy, yeso; w, whewellita; re, resina de poliéster.

En la Fig. 121 se muestra la imagen con la caracterización por μ -ER de cada una de las capas de la lámina delgado-pulida de la muestra So-Arco3.

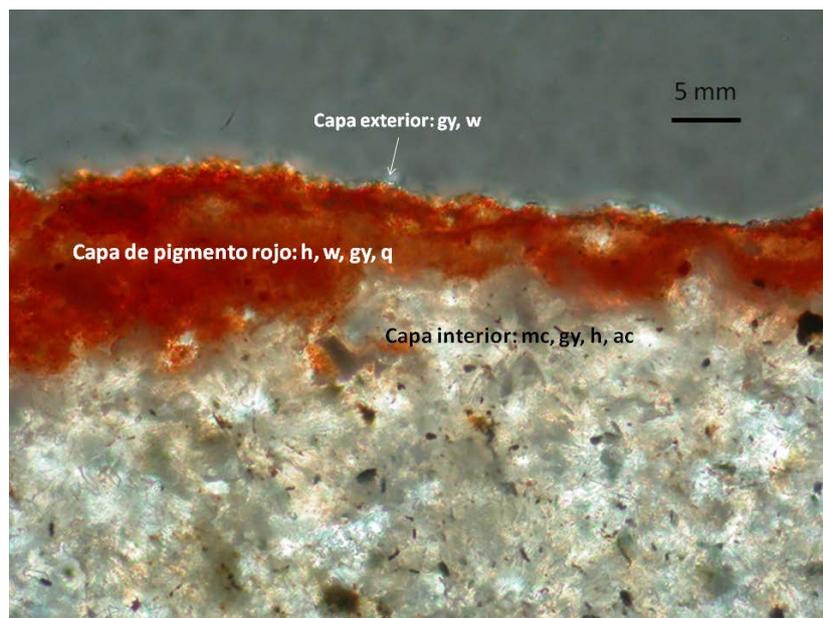


Figura 121. Imagen del corte en sección de la lámina delgado pulida de la muestra So-Arco3 de la cueva del Arco, caracterizada por μ -ER; yeso (gy), whewellita (w), hematitas (h), microclina (mc), cuarzo- α (q) y carbón amorfo (ac).

Muestra So-arco4

La muestra So-arco4 corresponde a una muestra de aproximadamente 1 cm², pigmentada por una de las caras de color naranja y el reverso sin pigmentar, propio del sustrato. Se estudió primero la cara correspondiente al sustrato pero un intenso fondo de fluorescencia domina los espectros, en los que apenas se distingue una banda a 517 cm⁻¹ como un posible silicato ^[133], Fig. 122.

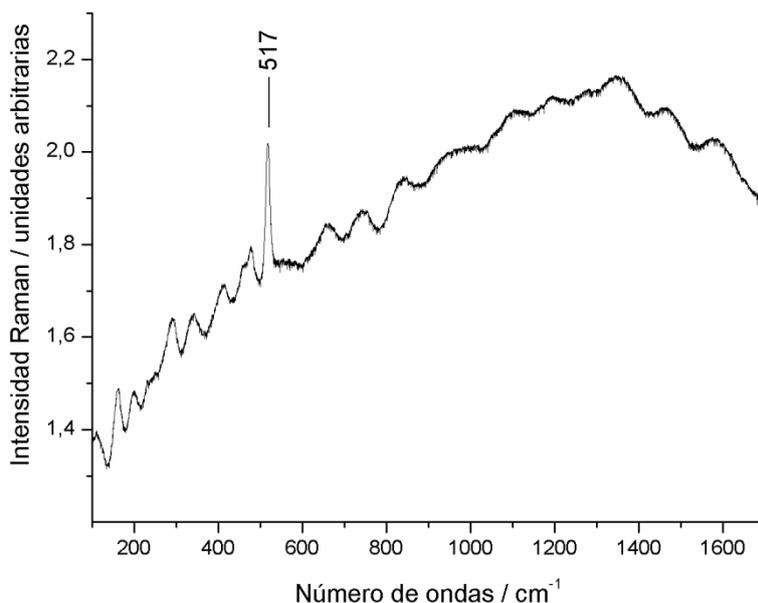


Figura 122. Espectro Raman de la muestra So-arco4 de la cueva del Arco en la cara del sustrato con una banda a 517 cm⁻¹. No se ha modificado el espectro original.

En la cara pigmentada se encontraron hematites y oxalatos cálcicos como whewellita y weddellita. Además apareció repetidas veces una o varias bandas en la zona propia de los modos de vibración de tensión simétrica, ν_1 , del grupo sulfato. Es posible identificarla como correspondiente a la forma anhidra del sulfato de calcio, CaSO₄, anhidrita III, Fig. 123; sin embargo, si se observa con detenimiento esa banda se puede apreciar una clara asimetría en su perfil, lo que denota muy probablemente la existencia de otras formas polimórficas del sulfato de calcio como ocurre en el espectro de la Fig. 124.

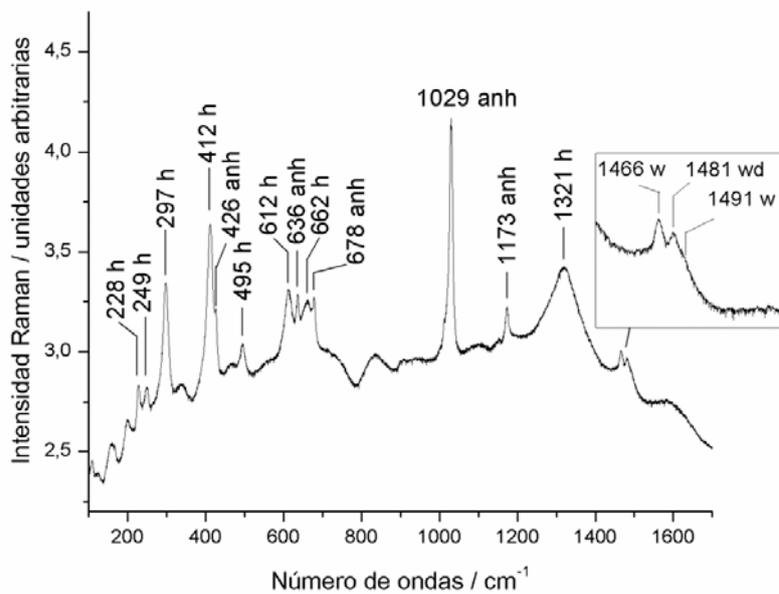


Figura 123. Espectro Raman de la muestra So-arco4 de la cueva del Arco con bandas identificadas como hematites (h), anhidrita III (anh), whewellita (w) y weddellita (wd).

En la misma muestra se encontró un espectro similar al de la Fig. 123 pero donde aparecieron bandas de las dos formas de sulfato de calcio: yeso y anhidrita III a 1011 y 1030 cm⁻¹ respectivamente. Si bien en la Fig. 124 no se aprecia ninguna otra banda que pueda corroborar esta identificación, es posible asignar aquellas a estos compuestos a la vista de su presencia en otros espectros de la misma muestra [125,131]. El clima semiseco propio de la zona de los yacimientos de Cucurpe puede favorecer los procesos de deshidratación del yeso.

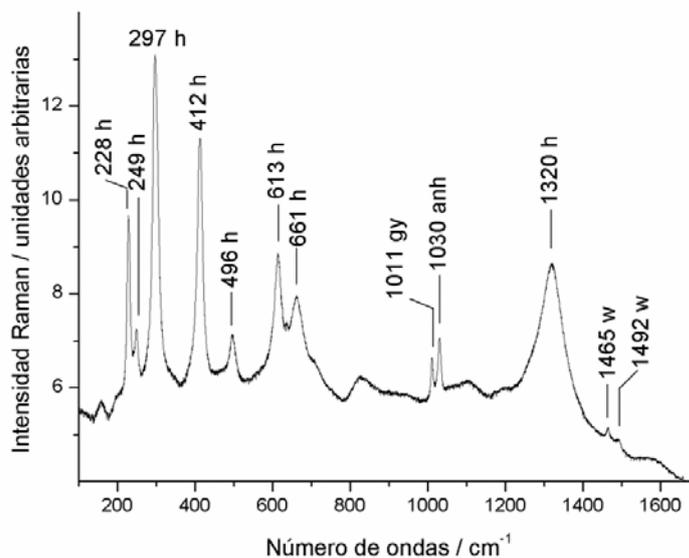


Figura 124. Espectro Raman de la muestra So-arco4 de la cueva del Arco en la que se distinguen hematites (h), yeso (gy), anhidrita III (anh) y whewellita (w).

En la Fig. 125 aparece una banda a 1014 cm^{-1} cuya asignación encaja con la publicada en los estudios de calentamiento de sulfatos de calcio hidratados, Tabla 11, y que correspondería con la anhidrita I o II muy probablemente dada la inestabilidad de la bassanita y el hecho de que se haya encontrado más anhidrita en espectros de esta misma muestra.

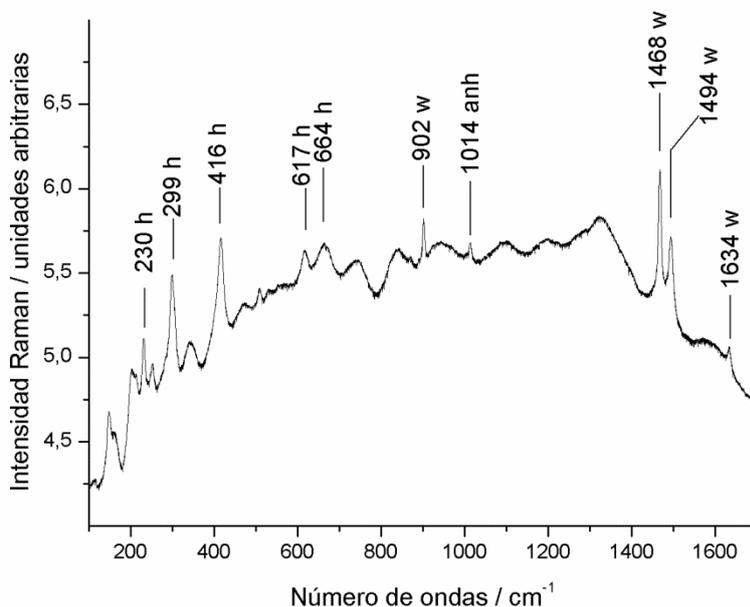


Figura 125. Espectro Raman de la muestra So-arco4 de la cueva del Arco; h, hematites; w, whewellita; anh, anhidrita I o II.

Muestra So-arco5

Se estudió también un trozo de roca aparentemente sin pigmentación de color gris y blanco. Se observó un fondo de fluorescencia en todos los espectros, en algunos con más intensidad que en otros, al igual que en todas las muestras de este yacimiento. Es posible, no obstante, distinguir carbonato de calcio y magnesio, hematites y cuarzo- α . En la Fig. 126 se observa una intensa banda a 1092 cm^{-1} , en la zona de la tensión simétrica, ν_1 , del grupo carbonato, CO_3^{2-} , y bandas a 160, 287 y 718 cm^{-1} [134]. En la Tabla 15 se exponen las bandas asignadas a los carbonatos que puede ayudar a identificar el espectro de la muestra So-arco5.

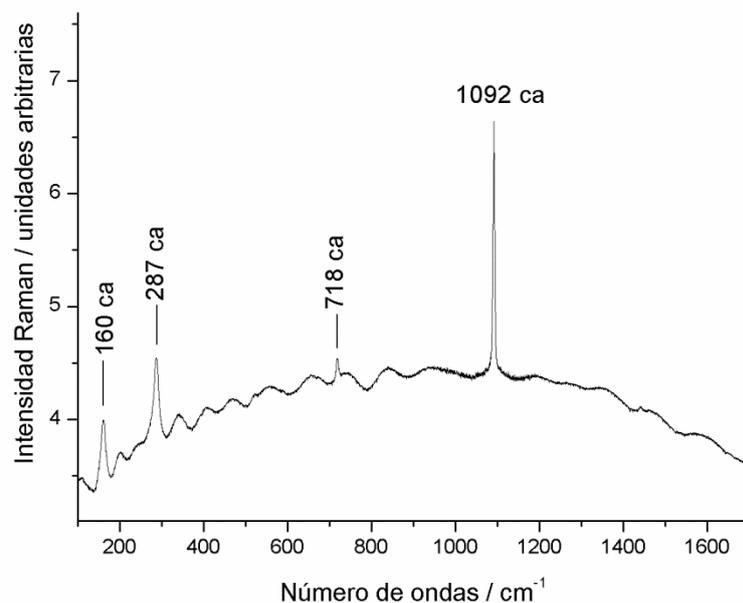


Figura 126. Espectro Raman de la muestra So-arco5 de la cueva del Arco donde se distingue un carbonato de calcio con un porcentaje en magnesio de un 15% aproximadamente.

Tabla 15. Bandas Raman de carbonatos de calcio y magnesio, y el de la muestra So-arco5-1. ^{*[77]**[135]}

Modos activos en Raman	Calcita* / cm ⁻¹	Dolomita* / cm ⁻¹	Magnesita* / cm ⁻¹	Calcita (15% MgCO ₃)** / cm ⁻¹	So-arco5-1 / cm ⁻¹
Red (traslación)	154	175	213	156	160
Red (libración)	281	299	329	286	287
v ₁	1085	1097	1094	1088	1092
v ₂	1748	1750	1762	1750	--
v ₃	1434	1439	1444	1438	--
v ₄	711	724	738	716	718

A tenor de los datos ofrecidos en la Tabla 15, el compuesto que mejor encaja con las bandas del espectro de la Fig. 126 es el carbonato cálcico con un porcentaje de carbonato de magnesio de un 15%. La sustitución de magnesio por calcio y viceversa es un fenómeno que se da en este tipo de minerales y provoca desplazamientos de sus bandas Raman.

En la muestra So-Arco5 también se encuentran micropartículas de hematites y cuarzo- α con una banda a 469 cm⁻¹ y un fondo de fluorescencia que no permite distinguir más bandas asociadas de cuarzo- α . En la Fig. 127 se pueden ver sendos espectros Raman.

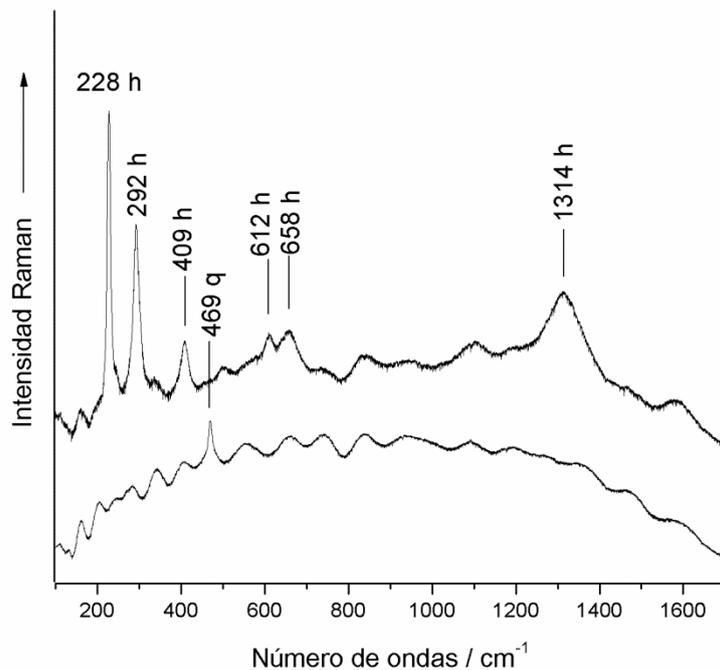


Figura 127. Espectros Raman de la muestra So-arco5 de la cueva del Arco. h, hematites; q, cuarzo- α .

Cueva Blanca de la Pulsera

En este yacimiento se hallaron evidencias de hematites, yeso y anhidrita, cuarzo- α , anatasa y carbón amorfo. Prácticamente se encontró hematites en todas las muestras. También había presencia de oxalatos de calcio como whewellita y weddellita.

Muestra So-P1

Se estudió una muestra compacta que contenía un conjunto de partículas blancas y granates bien diferenciadas. Una parte era una piedra totalmente blanca (So-P1B), con la que se inicia el análisis, y otra parte estaba pigmentada de color rojo (So-P1R).

Muestra So-P1B

Aparecen bandas identificadas como un polimorfo del carbonato de calcio, aragonito, weddellita y anhidrita I o II; no es posible distinguir estos polimorfos de la anhidrita ya que no se observan las bandas de los otros modos de vibración distintos de los correspondientes a ν_1 , Fig. 128.

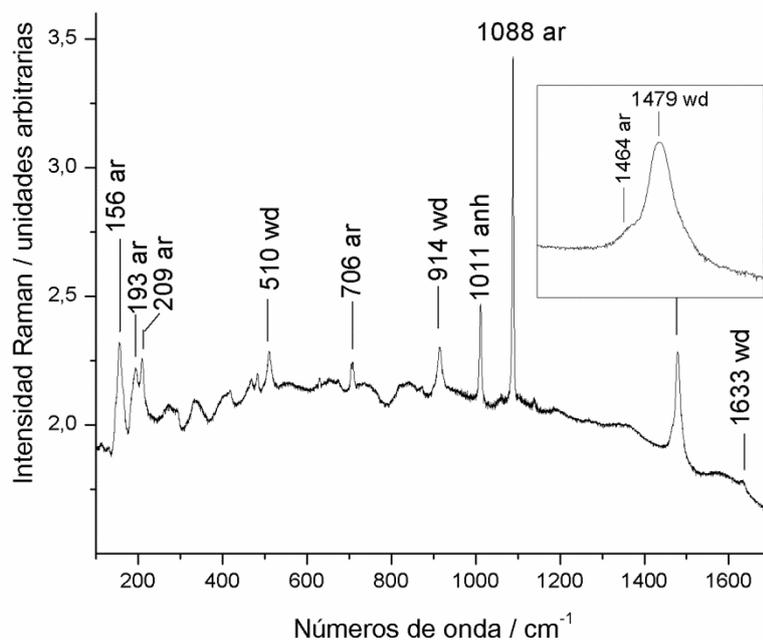


Figura 128. Espectro Raman de la muestra So-P1B de la cueva Blanca de la Pulsera. Etiquetas: ar, aragonito; wd, weddellita; anh, anhidrita I o II.

En un principio la banda intensa a 1088 cm^{-1} podría asignarse perfectamente a la calcita pero un estudio más detallado de las bandas en su conjunto permitió identificarla como aragonito, un polimorfo del CaCO_3 . Existe otro polimorfo del CaCO_3 llamado vaterita. Todos estos carbonatos son comunes en los moluscos marinos; entre ellos el más estable es la calcita y el menos estable es la vaterita. En la espectroscopía Raman se distinguen dos zonas bien diferenciadas para los carbonatos: una por debajo de los 400 cm^{-1} donde aparecen las vibraciones de red y otra por encima de los 400 cm^{-1} perteneciente a los modos de vibración del ion carbonato: ν_1 a 1064 cm^{-1} , ν_2 a 879 cm^{-1} , ν_3 a 1415 cm^{-1} y ν_4 a 680 cm^{-1} . Existen también diferencias cristalográficas; así, el grupo carbonato como una estructura aislada tiene una simetría trigonal plana $\bar{6}2m$ mientras que en la calcita y en el aragonito el grupo carbonato tiene una simetría $32m$. Por otra parte a la vaterita se la considera pseudo-hexagonal perteneciendo al grupo $Pnma$. En todos los casos las señales más intensas son las de los modos ν_1 y ν_4 . En la Tabla 16 se muestran comparativamente las bandas de los polimorfos y las que aparecen en los espectros de la muestra So-P1B^[136]. Como se puede observar el polimorfo cuyas bandas se ajustan más a las de la muestra So-P1B es el aragonito, si bien la banda correspondiente a ν_4 aparece a 706 cm^{-1} , más próxima a la de la calcita que a la de 724 cm^{-1} del aragonito.

Tabla 16. Bandas Raman de los polimorfos del carbonato cálcico^[136] y de la muestra So-P1B.

Modos activos en Raman	Calcita mineral / cm ⁻¹	Aragonito / cm ⁻¹	Vaterita / cm ⁻¹ (muestra geológica)	So-P1B
De red	154,281, 284	113,146, 155 , 183, 193,208 , 217,222,250, 263,276, 287	106,116,150, 177,210,268, 301,330	156,193,209
v ₁	1086	1087	1075,1080,1091	1088
v ₂	n.a	n.o.	874	--
v ₃	1435	1464	1421,1438	1464
v ₄	711	724	685,739,745, 752,666,671	706

n.a., no activo, n.o., no observado.

En el espectro So-P1B se identifican bandas de feldespato que podrían corresponder a la albita^[134], propia del sustrato, Fig. 129.

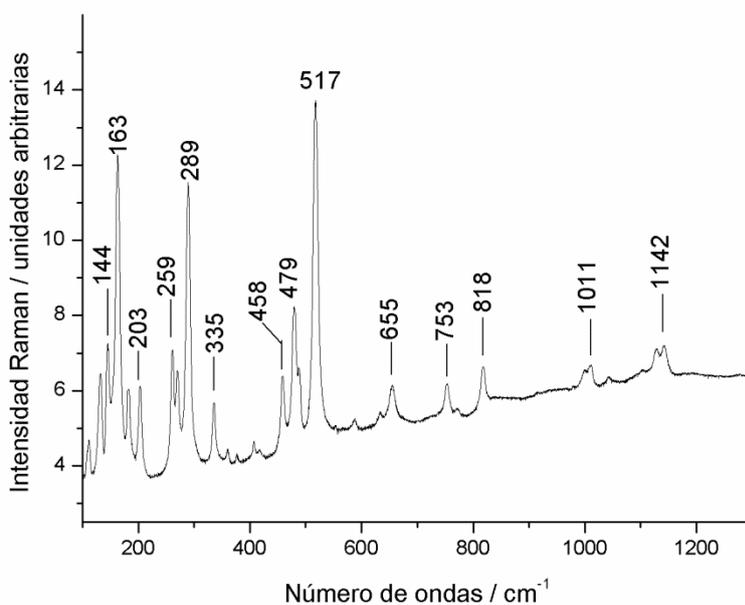


Figura 129. Espectro Raman de la muestra So-P1B de la cueva Blanca de la Pulsera con las bandas más intensas señaladas, que se asignan a la albita.

Muestra So-P1R

En el análisis por μ -ER de la zona roja de la muestra So-P1 se encontró carbón amorfo y weddellita, Fig. 130.

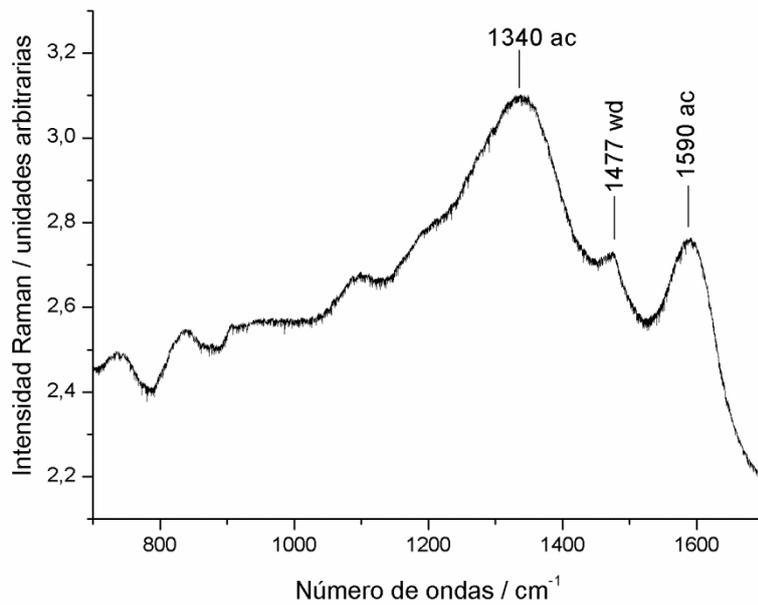


Figura 130. Espectro Raman de la zona roja de la muestra So-P1 de la cueva Blanca de la Pulsera donde se aprecia carbón amorfo (ac) y weddellita (wd).

También se obtuvieron varios espectros de hematites con un fuerte fondo de fluorescencia. Asimismo se observaron bandas de sulfatos como el yeso y la anhidrita III y una banda de weddellita a 1474 cm^{-1} , Fig. 131.

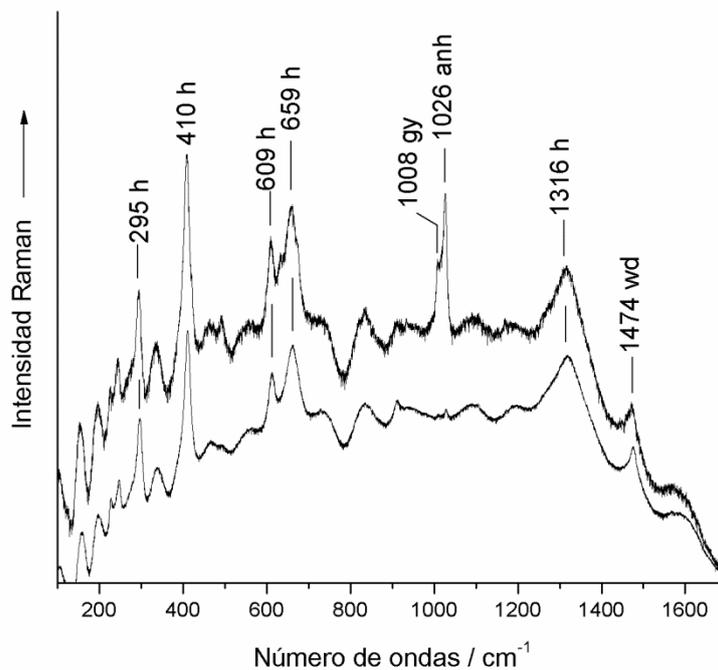


Figura 131. Espectro Raman de la muestra So-P1R de la cueva Blanca de la Pulsera donde se observan bandas de hematites (h), yeso (gy), anhidrita III (anh) y weddellita (wd).

Asimismo, en los espectros de otros microcristales, se detectaron bandas de cuarzo- α ^[137], Fig. 132.

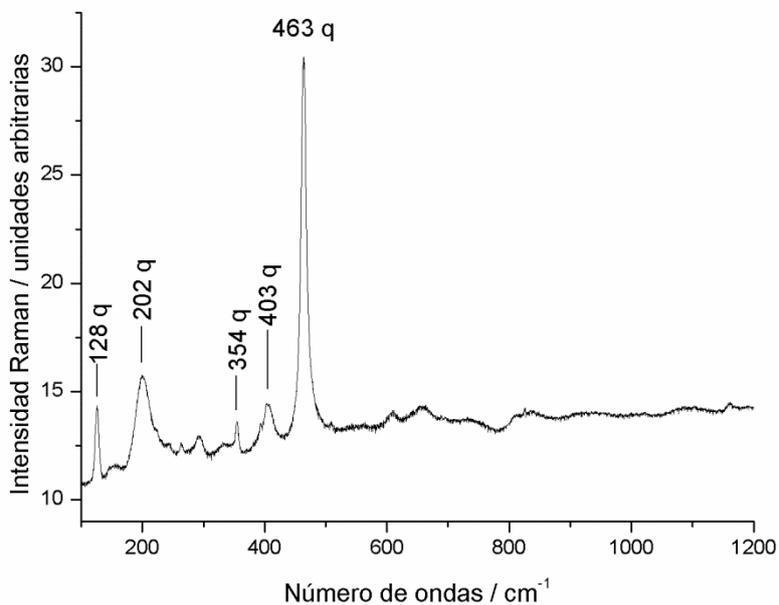


Figura 132. Espectro Raman de la muestra So-P1R de la cueva Blanca de la Pulsera en el que se distinguen bandas de cuarzo- α .

Se registró un espectro Raman con una banda que destaca a 650 cm⁻¹ sobre un fuerte fondo de fluorescencia, Fig. 133, que se ha corregido en parte mediante el programa GRAMS/AI. En esa zona del espectro aparecieron bandas correspondientes a óxidos o hidróxidos de manganeso de muy difícil identificación como se discute en el apartado del yacimiento del túmulo de Barnenez. No está claro a qué puede deberse la posible presencia de compuestos de manganeso en estas muestras pues no se ha registrado ningún otro espectro similar en ninguna de las muestras de este yacimiento. Solo se ha encontrado en una micropartícula de esta muestra, por lo que no se puede considerar un constituyente significativo de la misma.

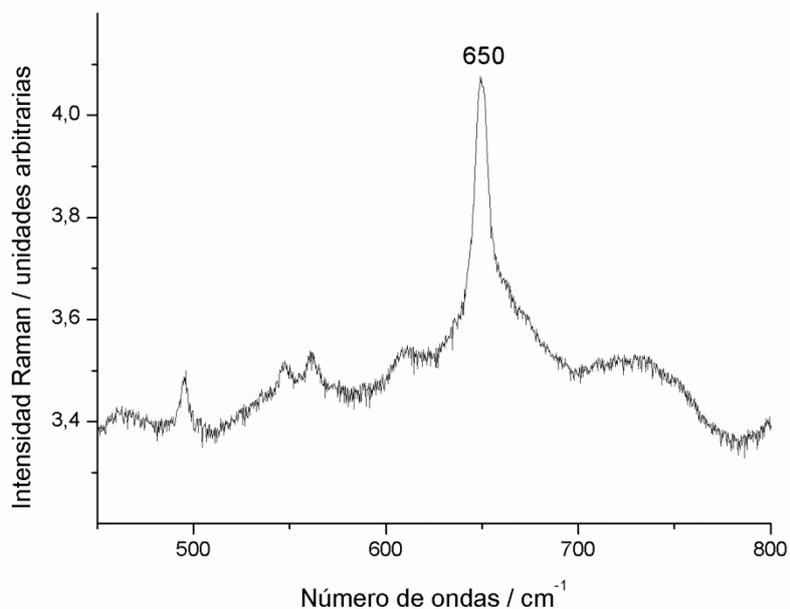


Figura 133. Espectro Raman de la muestra So-P1R de la cueva Blanca de la Pulsera en el que aparece una banda a 650 cm^{-1} probablemente debida a un óxido u oxihidróxido de manganeso.

Muestra So-P2

Se estudió una muestra compuesta por varias partículas blancas, marrones y rojas. La muestra dio mucho fondo de fluorescencia y fue difícil encontrar espectros donde se apreciaran suficientemente bien bandas Raman. No obstante, fue posible registrar dos espectros donde se distinguen calcita, weddellita, hematites y cuarzo- α , Figs. 134 y 135.

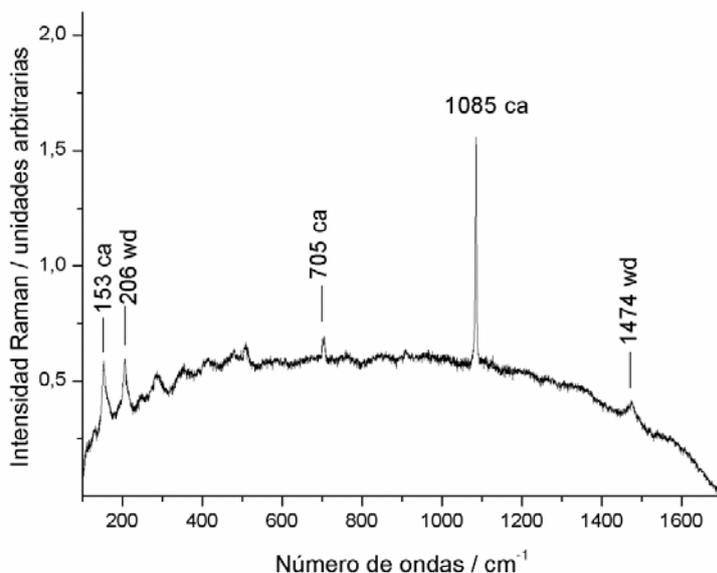


Figura 134. Espectro Raman de la muestra So-P2 de la cueva Blanca de la Pulsera donde se distingue calcita (ca) y weddellita (wd).

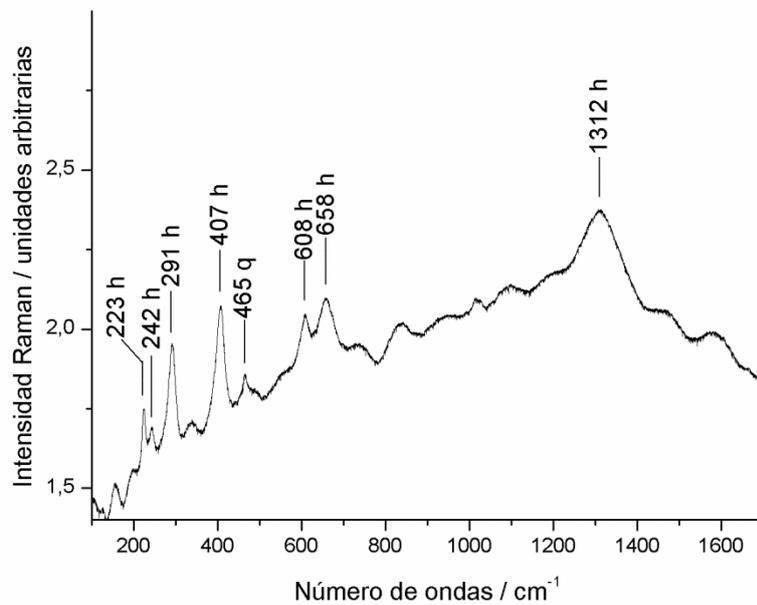


Figura 135. Espectro Raman de la muestra So-P2 de la cueva Blanca de la Pulsera donde se observan bandas de hematites (h) y cuarzo- α (q).

Muestra So-P3

Esta muestra está compuesta por varios granos, algunos de ellos de unos 1 x 0,5 cm, con una cara que corresponde al sustrato y otra con pigmento de color ocre claro o blancuzco. Se estudió fundamentalmente la cara coloreada donde se esperaba encontrar pigmento. En todos los casos apareció un fuerte fondo de fluorescencia aunque fue posible distinguir whewellita, yeso, Fig. 136, hematites, carbón amorfo y una posible banda de anatasa, TiO_2 , a 148 cm^{-1} , Fig. 137.

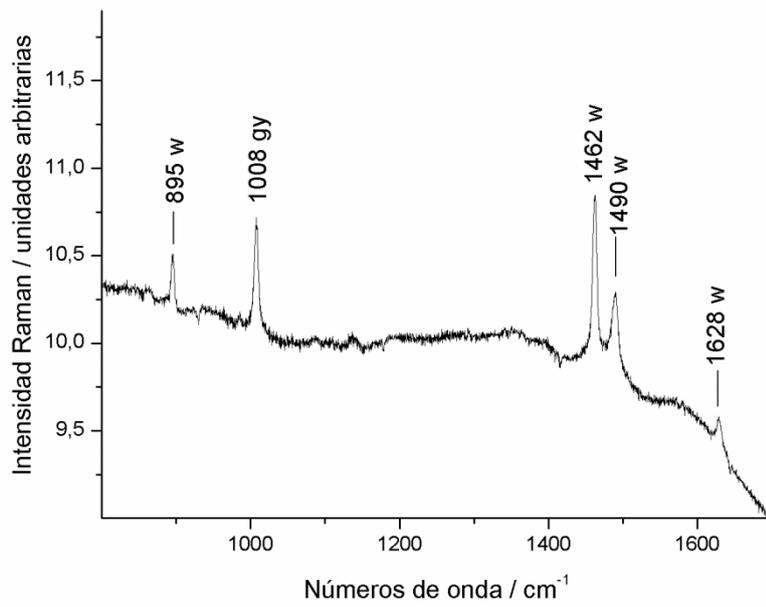


Figura 136. Espectro Raman de la muestra So-P3 de la cueva Blanca de la Pulsera en el que aparecen bandas de whewellita (w) y yeso (gy). Espectro con el ruido de fondo parcialmente corregido.

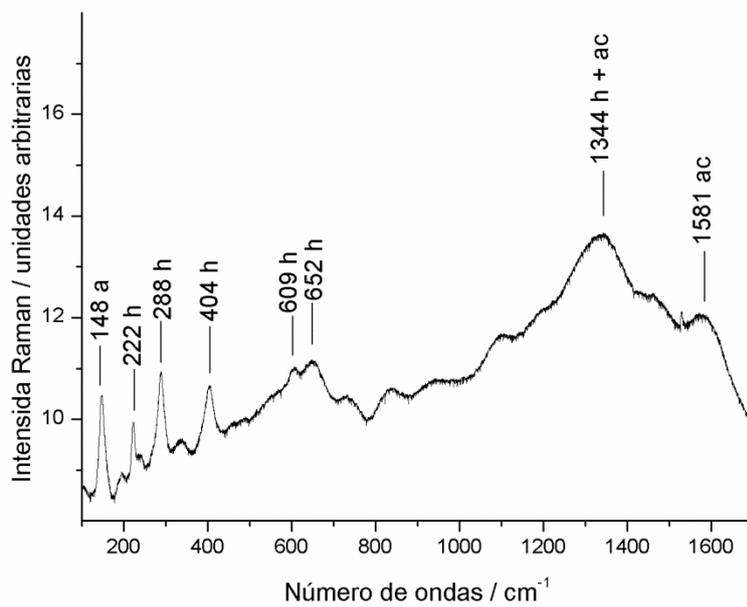


Figura 137. Espectro Raman de la muestra So-P3 donde se observan bandas de anatasa (a), hematites (h) y carbón amorfo (ac).

Muestra So-P4

Se estudió una muestra en forma de piedra irregular de aproximadamente 5×3 mm de lado con dos caras bien diferenciadas: un anverso de pigmento rojo y un reverso de roca sustrato. La cara correspondiente al sustrato dio mucha fluorescencia y no fue posible registrar ningún espectro. En la cara pigmentada se encontró yeso con sus bandas características referidas en la Tabla 11 a 415 , 673 , 1009 y 1140 cm^{-1} , Fig. 138. En sucesivos espectros se halló abundante hematites así como whewellita, weddellita y cuarzo- α , Fig. 139.

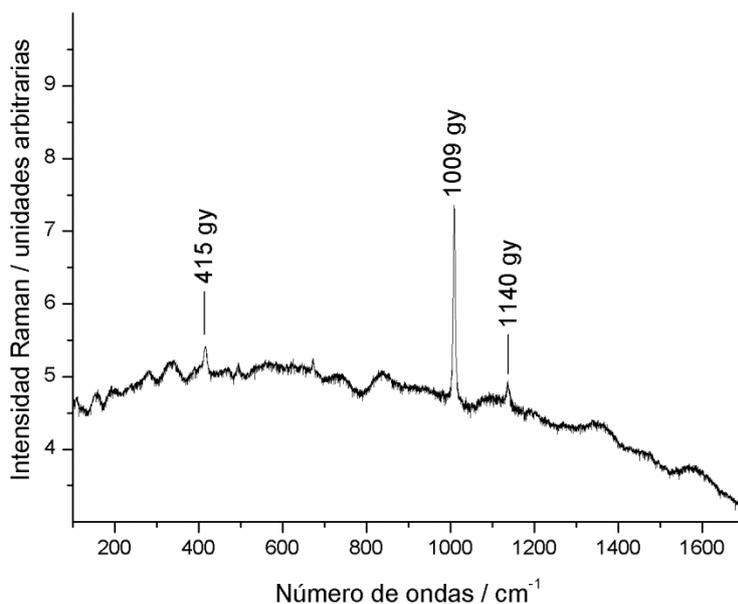


Figura 138. Espectro Raman de la muestra So-P4 de la cueva Blanca de la Pulsera donde se reconocen bandas de yeso (gy).

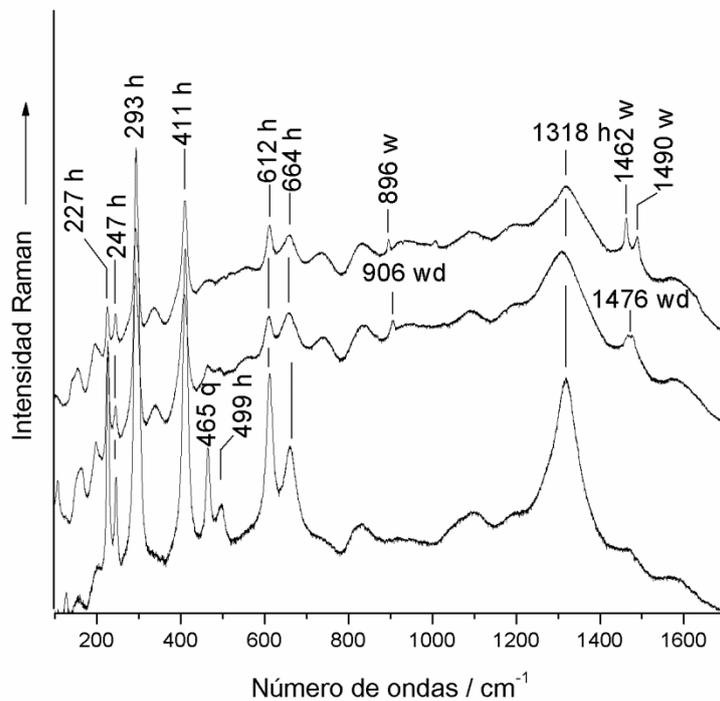


Figura 139. Espectros Raman de la muestra So-P4 de la cueva Blanca de la Pulsera. Etiquetas: h, hematites; q, cuarzo- α ; w, whewellita; wd, weddellita.

Muestra So-P5

Se trata de una muestra compuesta por pequeñas piedras de color blanco con algo de gris. No se pudieron registrar espectros debido a la intensa radiación de fluorescencia que emitía la muestra y que no permitió distinguir ninguna señal.

So-P6

La muestra So-P6 es una escama de $1 \times 0,5$ cm de lado aproximadamente con una cara coloreada de naranja y un reverso de roca sustrato. En la cara pigmentada se encontró hematites y yeso, Figs. 140 y 141. En la cara correspondiente al sustrato no fue posible registrar ningún espectro debido a la fluorescencia.

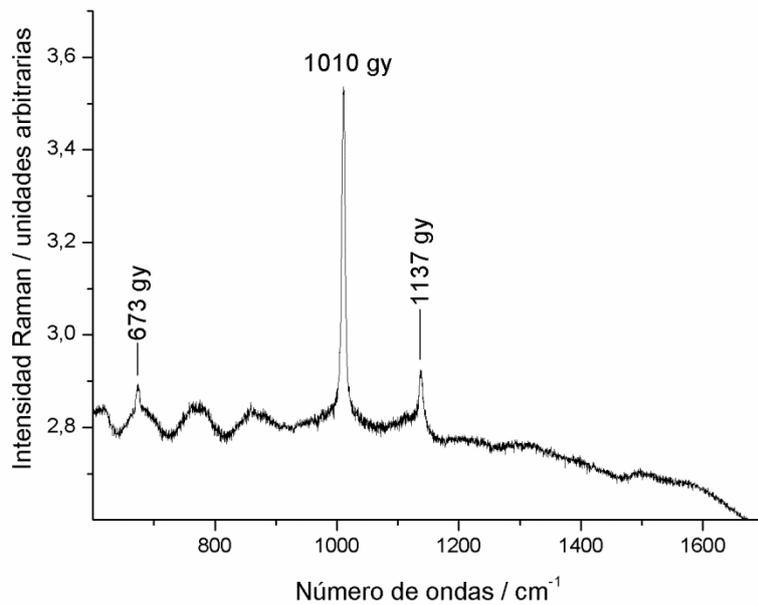


Figura 140. Espectro Raman de la muestra So-P6 de la cueva Blanca de la Pulsera donde aparecen bandas de yeso (gy). Se ha corregido el fondo de fluorescencia.

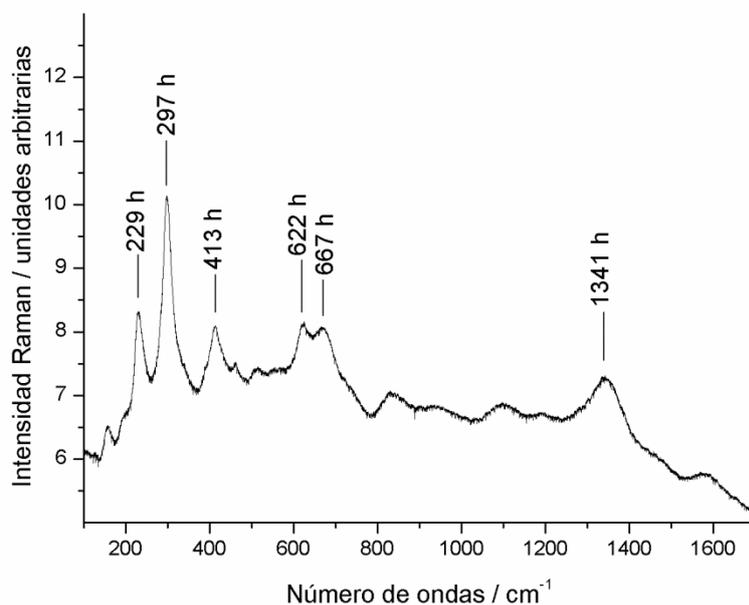


Figura 141. Espectro Raman de la muestra So-P6 de la cueva Blanca de la Pulsera con bandas de hematites (h).

Muestra So-P7

Muestra compuesta por pequeñas partículas granuladas, algunas de ellas de color rojo intenso y otras de color marrón. Las partículas rojas contienen hematites, Fig. 142, y en las partículas no pigmentadas se encuentra anatasa, Fig. 143. Es difícil registrar más espectros Raman por el enmascaramiento que provoca la radiación de fluorescencia que emiten.

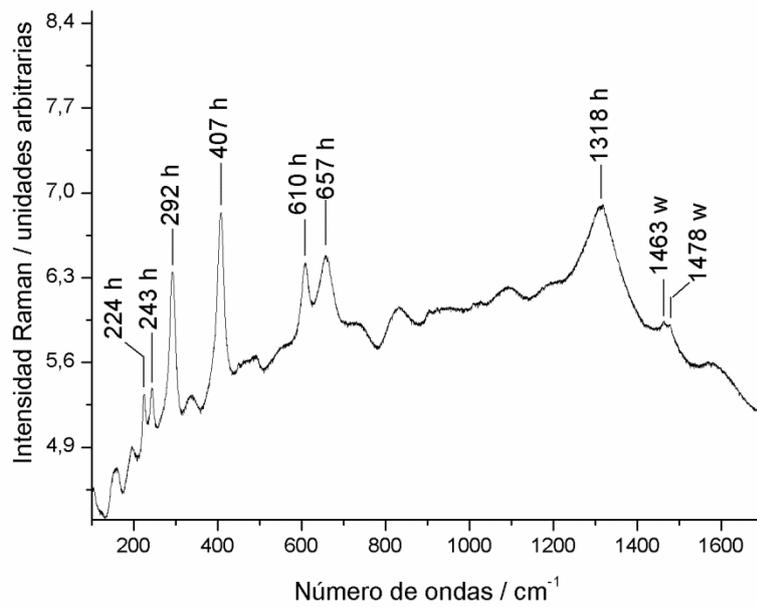


Figura 142. Espectro Raman de la muestra So-P7 de la cueva Blanca de la Pulsera donde se encuentran hematites (h) y whewellita (w).

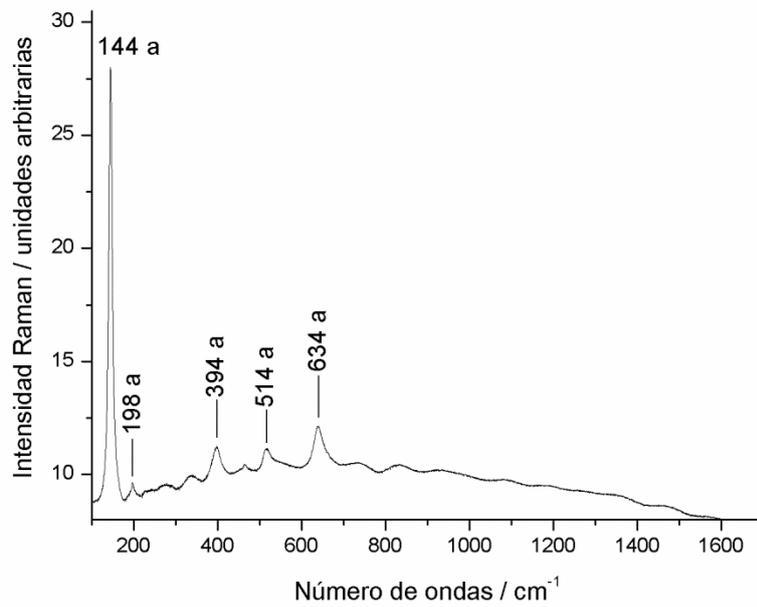


Figura 143. Espectro Raman de la muestra So-P7 de la cueva Blanca de la Pulsera. Bandas de óxido de titanio, anatasa (a).

Muestra So-P8

Muestra de partículas blancas y grises de pequeño tamaño. En una de las partículas grises, en un punto negro, se encontró hematites, Fig. 144. En rastreos sobre el resto de partículas se consiguió registrar un espectro representativo de yeso y weddellita, Fig. 145.

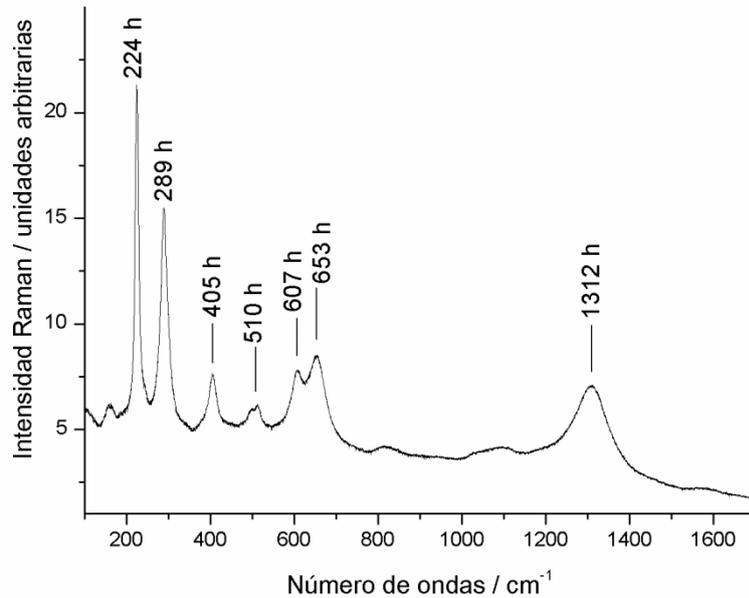


Figura 144. Espectro Raman de la muestra So-P8 de la cueva Blanca de la Pulsera; h, hematites.

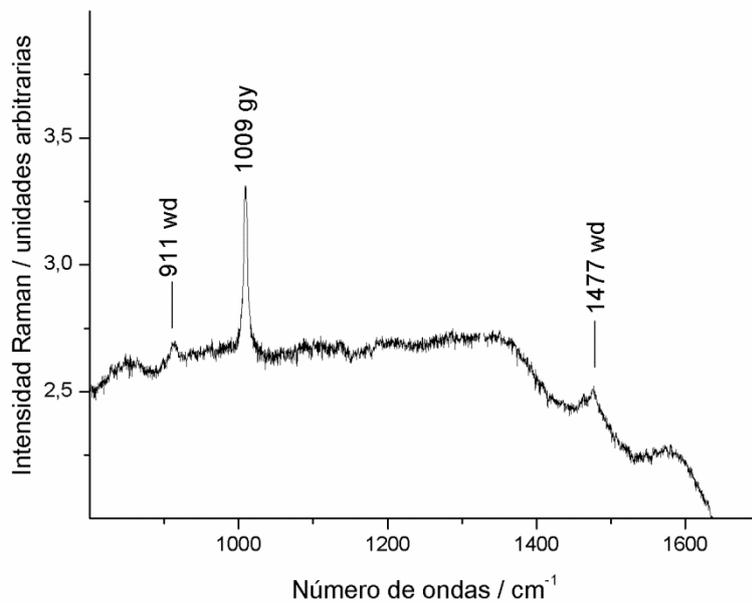


Figura 145. Espectro Raman de la muestra So-P8 de la cueva Blanca de la Pulsera. Etiquetas: wd, weddellita; gy, yeso.

Muestra So-P9

La muestra So-P9 es una piedra de unos 5 × 5 cm de lado. Una cara es gris lisa y su reverso es una cara irregular, rugosa, con acreciones blancuzcas. En el estudio de esta cara rugosa se encontró yeso, weddellita y hematites, Figs. 146 y 147.

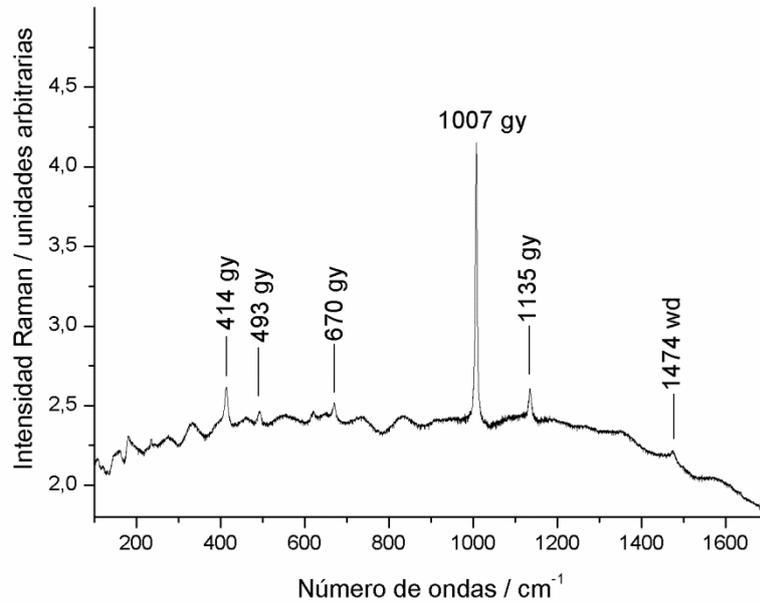


Figura 146. Espectro Raman de un punto de la muestra So-P9 de la cueva Blanca de la Pulsera. Etiquetas: gy, yeso; wd, weddellita.

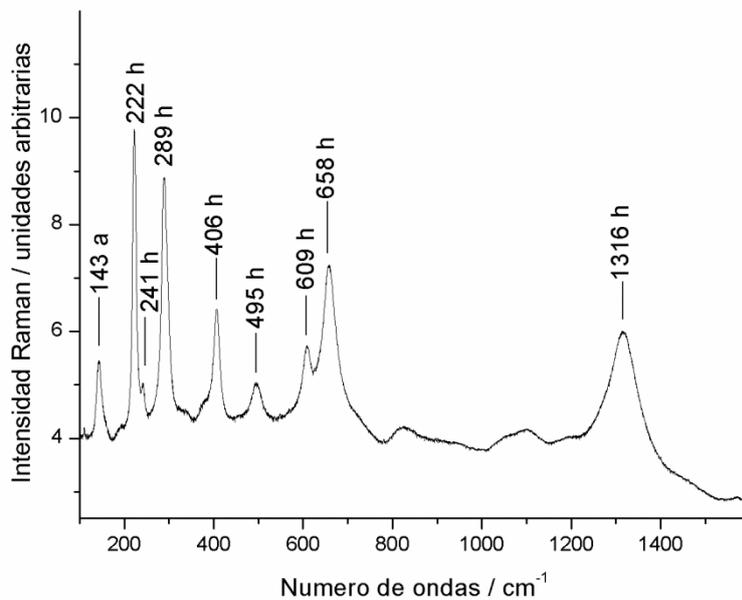


Figura 147. Espectro Raman de un punto de la muestra So-P9 de la cueva Blanca de la Pulsera. Etiquetas: a, anatasa; h, hematites.

En la Tabla 17 se muestra un resumen de los componentes encontrados en sustrato y pintura de los yacimientos americanos de Cueva del Arco y cueva Blanca de la Pulsera.

Tabla 17. Componentes identificados en las rocas y en las pinturas de los dos yacimientos americanos.

Yacimiento	Muestra	Sustrato rocoso y acreciones	Pintura
Cueva del Arco	So-arco1	Weddellita, yeso	Hematites
	So-arco2	Weddellita, whewellita, carbón amorfo, yeso	Hematites
	So-arco3	Microclina, anatasa, yeso, carbón amorfo, whewellita	Hematites, anhídrita
	So-arco4	Silicatos, whewellita, weddellita, anhídrita	Hematites
	So-arco5	Cuarzo- α , carbonato de calcio y magnesio	Hematites
Cueva Blanca de la Pulsera	So-P1	Cuarzo- α , aragonito, weddellita, anhídrita, albita, óxido/oxihidróxido de manganeso, yeso	Carbón amorfo, hematites
	So-P2	Cuarzo- α , calcita, weddellita	Hematites
	So-P3	Whewellita, yeso, anatasa	Hematites, carbón amorfo
	So-P4	Yeso, whewellita, weddellita, cuarzo- α	Hematites
	So-P5	--	--
	So-P6	Yeso	Hematites
	So-P7	Anatasa	Hematites
	So-P8	Yeso, weddellita	Hematites
	So-P9	Yeso, weddellita	Hematites

Yacimientos Taorengaole y Elesenhutele. China. Asia

Las muestras provenientes de China están divididas en dos yacimientos distintos; llegaron acompañadas de algunas fotografías de las pinturas de donde se han extraído las muestras en las que se distinguen pictografías de perfiles como el que se observa en la Fig. 148, usando el color rojo y otras de color negro en las que se pueden apreciar claramente los perfiles de manos humanas. La gran mayoría de las pictografías de ambos yacimientos corresponden a manos derechas en negativo. No obstante, en algún caso, como el que se muestra en la Fig. 148, se pueden apreciar dos manos, izquierda y derecha que se aproximan.



Figura 148. Manos en negativo de la cueva Elesenhutele. Dentro del círculo blanco se observan dos manos en negativo aproximándose. (Foto: Jinlong Chang, Universidad de Lanzhou)

Las muestras se etiquetaron de la siguiente manera desde su origen:

Yacimiento Taorengaole

Muestra	Color	Comentarios	Peso (mg)
1-1	Rojo	Primera mano	42,7
1-2	Rojo	Primera mano	10,0
2R	Rojo	Segunda mano	104,5
2*	--	Sustrato	72,7
4G	Verde	Cuarta mano	77,1

Yacimiento Elesenhutele

Muestra	Color	Comentarios	Peso (mg)
E1	Rojo	Primera mano	42,7
E2	Verde oscuro o negro	Segunda mano	10,0
EX	--	Sustrato	104,5
EE	Rojo	De un yacimiento contiguo, a unos 20 m de distancia	72,7

Abrigo Taorengaole

Muestra 1-1

La primera muestra estudiada corresponde al pigmento encontrado en un perfil de color rojo que rodeaba lo que sería el negativo de una mano pintada con la técnica del aerógrafo, Fig. 148. El pigmento rojo es hematites, en el que además se observan bandas débiles de whewellita y anhidrita. En otras zonas hay micropartículas de anhidrita III, trazas de oxalatos de calcio y cuarzo- α , Figs. 149 y 150.

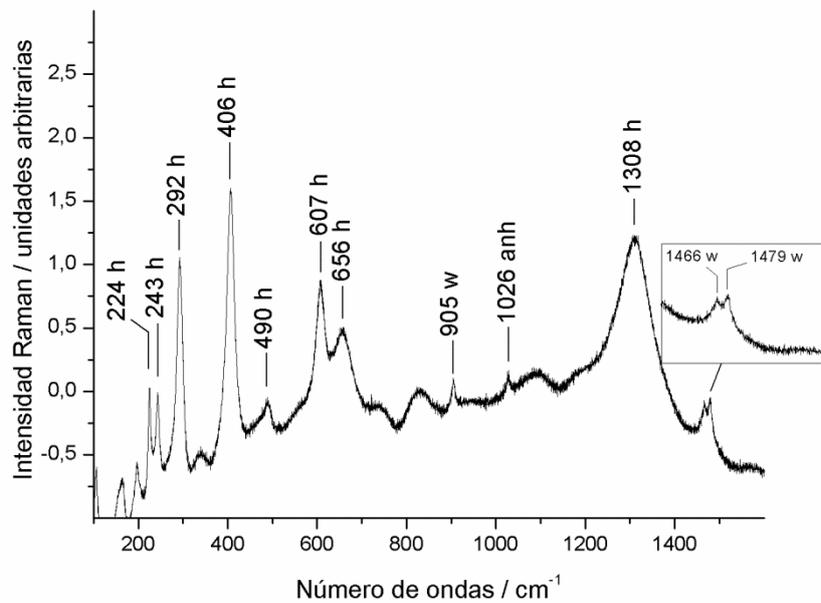


Figura 149. Espectro Raman de la muestra 1-1 del abrigo de Taorengaole; h, hematites; w, whewellita y anh, anhidrita.

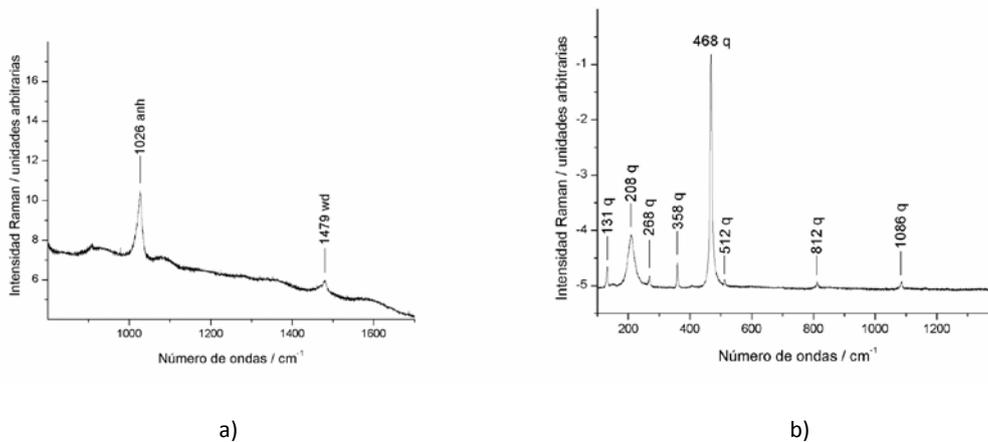


Figura 150. Espectros Raman de la muestra 1-1 del abrigo de Taorengaole: a) anhidrita III (anh), weddellita (wd); b) cuarzo- α (q).

Muestra 1-2

El pigmento rojo sigue siendo hematites; se observan bandas débiles de whewellita y tres bandas diferenciadas en la zona correspondiente a la vibración del modo de sulfato, SO_4^{2-} . De esas tres bandas, Fig. 151, la primera de ellas, a 1001 cm^{-1} , es de difícil identificación sin otros modos de vibración observables en el espectro Raman pero se aproxima a la banda de tensión simétrica ν_1 de la celestina (SrSO_4) que según la bibliografía ^[128] aparece a 1003 cm^{-1} ; las otras dos bandas, a 1009 y 1028 cm^{-1} , se asignan al yeso y a la anhidrita III, respectivamente, Fig. 151 y Tabla 11.

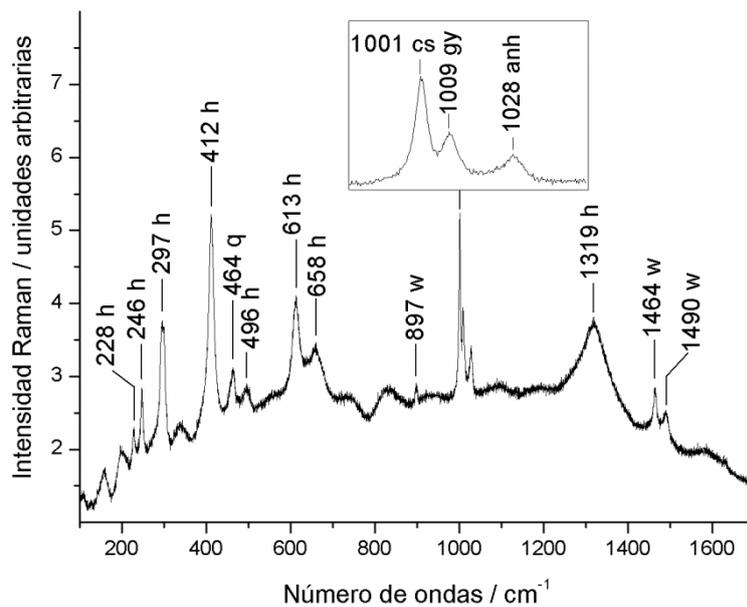


Figura 151. Espectro Raman de la muestra del yacimiento del abrigo de Taorengaole. Etiquetas: h, hematites; q, cuarzo- α ; cs, celestina, gy, yeso; anh, anhidrita III y w, whewellita.

Muestra 2-R

Muestra de pigmento rojo. Se aprecian micropartículas rojas grandes, de más de 10 micras, de hematites. En el espectro, además, se distingue una banda débil de anhidrita del tipo I o II, Fig. 152. Se detecta también barita (sulfato de bario anhidro), junto con whewellita. En la Tabla 18 aparecen los modos de vibración de la barita comparados con los de las referencias bibliográficas. Aunque los números de ondas de las bandas de nuestro espectro no coinciden exactamente con las de la barita, de todos los sulfatos estudiados que cabe considerar es el que tiene bandas que se aproximan más a las bandas de este compuesto^[128], Fig. 153. En la Fig. 154 se aprecia un magnífico espectro del feldespato albita, procedente del sustrato.

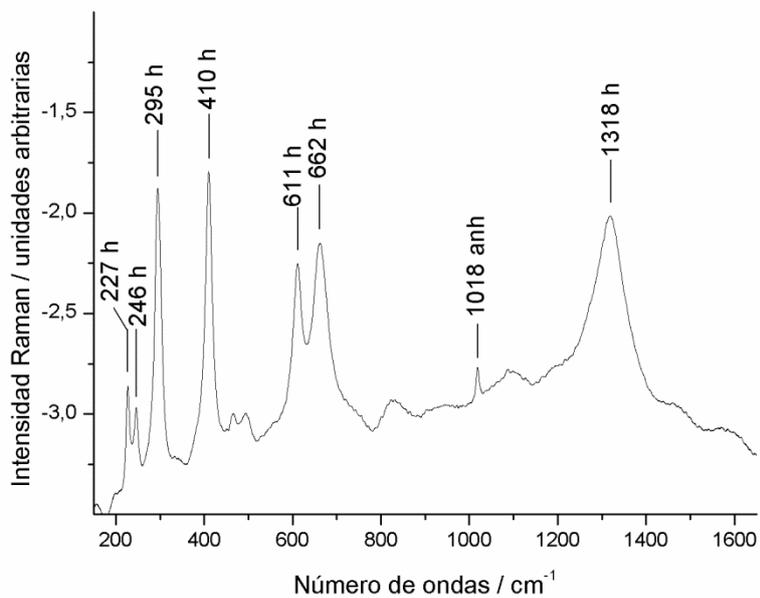


Figura 152. Espectro Raman de la muestra-2R del abrigo de Taorengaole; Etiquetas: h, hematites; anh, anhidrita I, II.

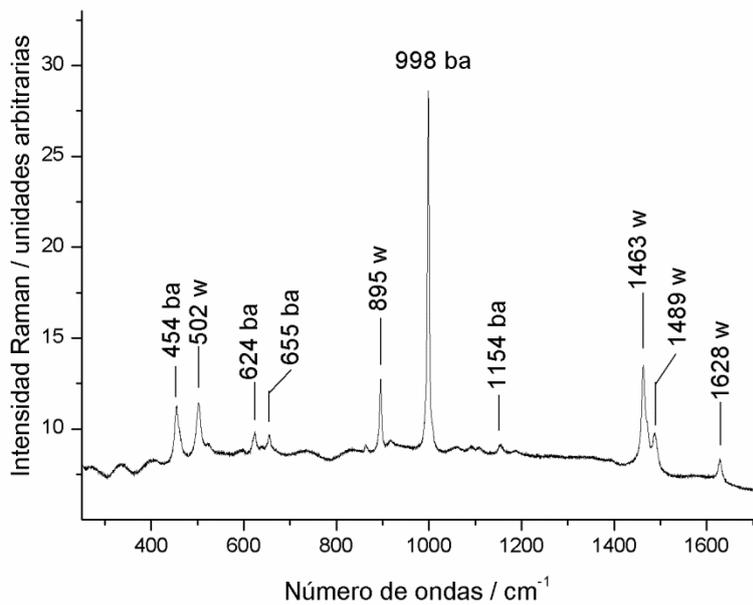


Figura 153. Espectro Raman de la muestra 2-R del abrigo de Taorengaole. Etiquetas: ba, barita; w, whewellita.

Tabla 18. Bandas Raman de barita y del yacimiento de Taorengaole, muestra-2R.

Modos activos en Raman	Buzgar et al ^[128] / cm^{-1}	Muestra-2R / cm^{-1}
V ₁	989	998
V ₂	461	454
V ₃	1085 1143 1167	1154
V ₄	619 648	624 655

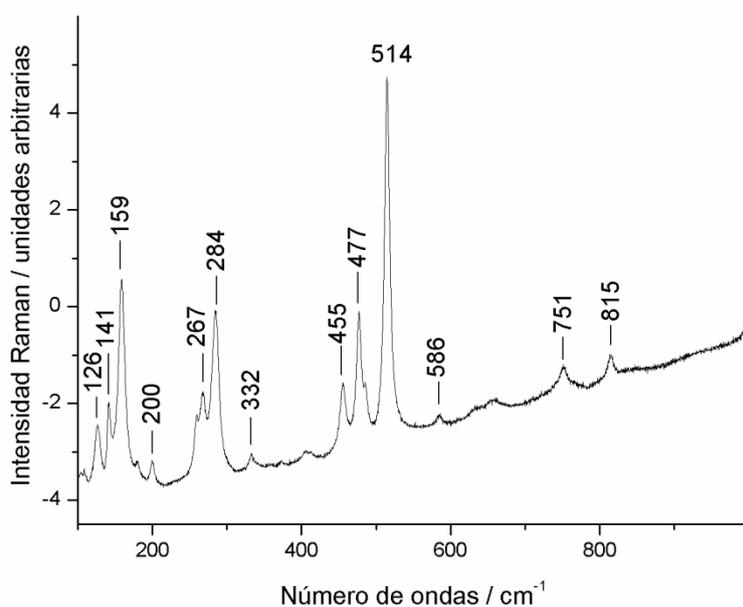


Figura 154. Espectro Raman del sustrato de la muestra-2R del abrigo de Taorengaole cuyo perfil corresponde a la albita.

En dos espectros correspondientes a esta muestra e identificados como 2-R-4 y a-R-5 se puede apreciar la presencia simultánea de bandas de las tres formas de sulfato de calcio que solapan: yeso, anhidrita I, II y anhidrita III, Fig. 155.

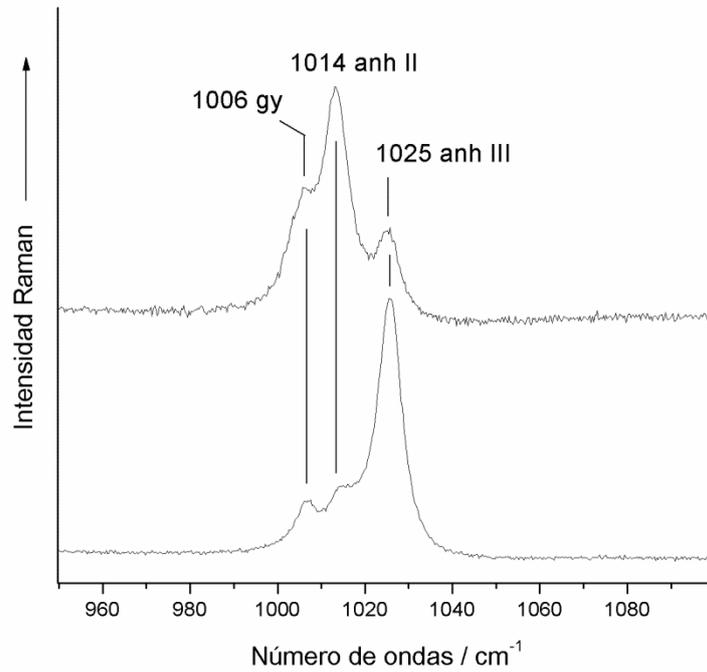


Figura 155. Espectros Raman de la muestra R2 del abrigo de Taorengaole; gy, yeso; anh II, anhidrita I o II; anh III, anhidrita III.

De esta muestra se hizo un análisis EDX que confirmó la presencia de los elementos propios de los sulfatos de calcio, Ca, O y S, así como los de la roca sustrato, Si, Al, Mg y Na y una pequeña cantidad de hierro, Fig. 156.

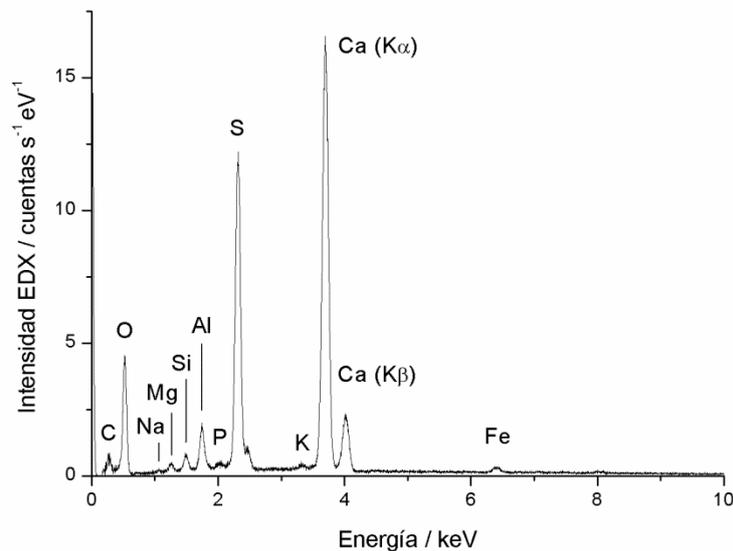


Figura 156. Espectro EDX de la muestra 2R del yacimiento de Taorengaole.

Muestra 2*

Muestra del sustrato tomada de un motivo en forma de mano (concretamente de la palma) de donde igualmente se obtuvo la muestra 2R. En la Fig. 157 se pueden ver los dos componentes mayoritarios de la superficie rocosa del panel: yeso y whewellita; además se observa la banda

de anatasa a 144 cm^{-1} . La presencia de este óxido de titanio es frecuente en granitos y areniscas. Además de estos espectros, se ha observado repetidamente en esta muestra la presencia de albita y ortoclasa, los feldespatos que hemos mencionado al describir la composición de muestras anteriores. Su aparición de nuevo en esta muestra 2* confirma que se trata de un componente de la roca y no de la pintura. Además se observaron numerosas partículas de cuarzo- α .

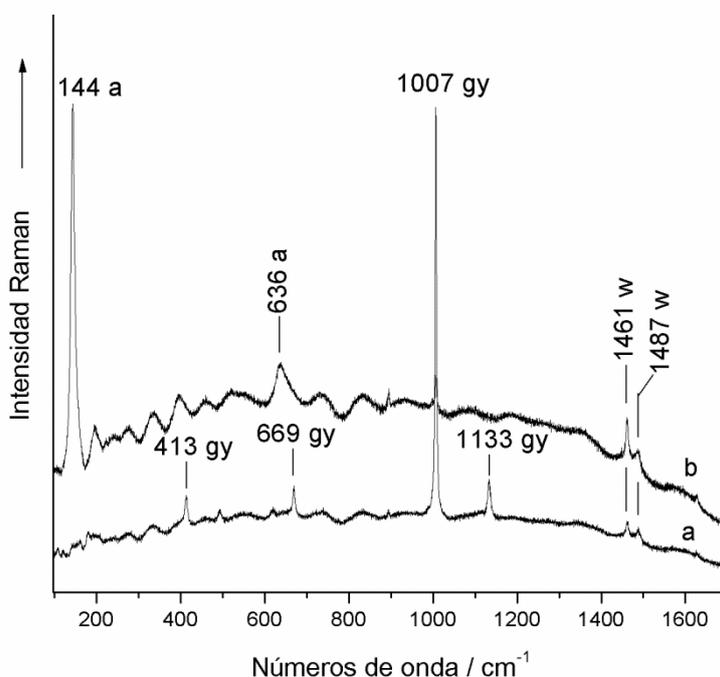


Figura 157. Espectros Raman de la muestra 2* del abrigo de Taorengaole. a) Espectro identificado como 2x-2; b) espectro identificado como 2x-3. Etiquetas: a, anatasa; gy, yeso (la banda a 1007 cm^{-1} se superpone en ambos espectros); w, whewellita.

Muestra 4G

Muestra de color verde perteneciente a otra mano en negativo. En el mismo espécimen se obtiene un buen espectro del feldespato microclina (b) y otro del feldespato albita (a), Fig. 158. Estos espectros son prácticamente iguales a los de la muestra 2-R, procedentes de materiales de la roca sustrato arrancados junto con el pigmento. También se registró un espectro Raman de flogopita ($\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$), Fig. 159, que es una mica que podría dar el tono verdoso a la muestra. Se ha detectado también abundante cuarzo- α . Asimismo, hay mucha weddellita y whewellita.

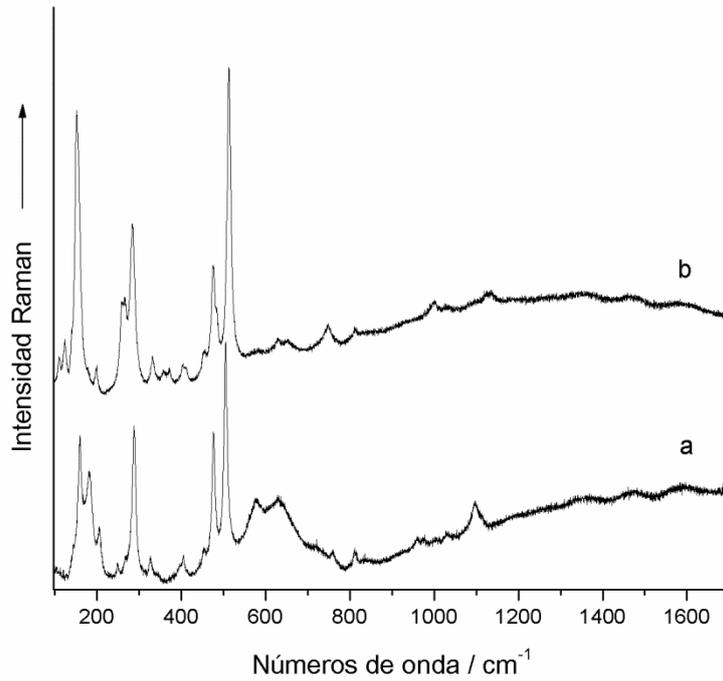


Figura 158. Espectros Raman de la muestra 4G del abrigo de Taorengaole; a) 4G-3, albita b) 4G-2, microclina; ambos de feldespatos del sustrato.

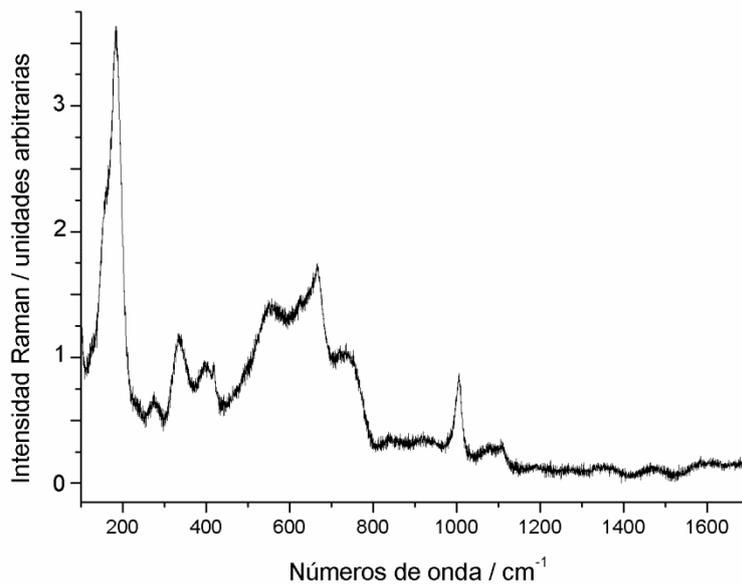


Figura 159. Espectro Raman de flogopita en la muestra 4G del abrigo de Taorengaole.

El color verdoso de esta muestra tan poco común fue motivo para realizar un análisis EDX donde se pudo apreciar la presencia de los elementos propios de la flogopita así como una pequeña cantidad de hierro, Fig. 160.

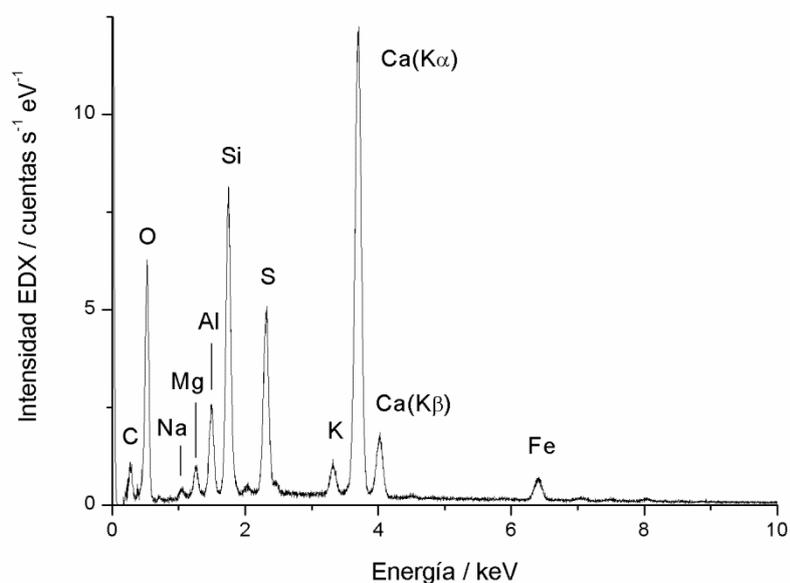


Figura 160. Espectro EDX de la muestra 4G del yacimiento de Taorengaole.

Cueva Elesenhutele

Muestra E-1

En la Fig. 161 se puede observar la pintura roja encontrada en la cueva de Elesenhutele de donde se extrajo la muestra E-1.



Figura 161. Imagen de pintura roja de la cueva Elesenhutele. (Foto: Jinlong Chang, Universidad de Lanzhou).

En micropartículas rojas se advierten espectros de hematites, como en el de la Fig. 162. Aparecen también bandas de weddellita a 167 cm^{-1} y 907 cm^{-1} y de whewellita a 200 cm^{-1} . Si se amplía la zona comprendida entre los 1400 y 1500 cm^{-1} se puede apreciar la banda a 1480 cm^{-1} correspondiente a weddellita y un hombro a su izquierda, a 1468 cm^{-1} , que pertenece a la

whewellita. La otra banda asociada a la whewellita se presupone en la envoltura de la banda principal, oculta a unos 1490 cm^{-1} , a juzgar por la presencia de la banda a 200 cm^{-1} que es propia de la whewellita.

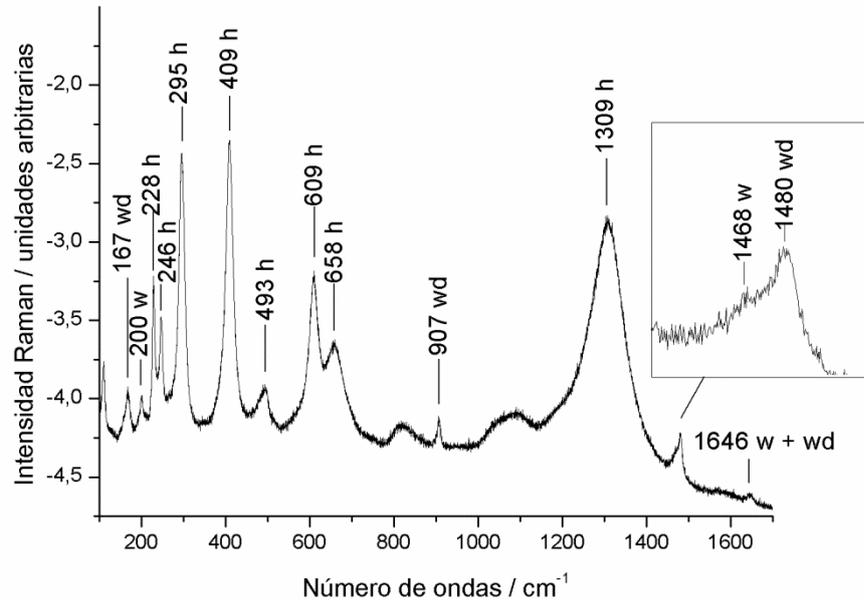


Figura 162. Espectro Raman de la muestra E1 de la cueva El Esneh; wd, weddellita; w, whewellita; h, hematites. (Se le ha aplicado al espectro un tratamiento de suavizado para minimizar el ruido de fondo).

El yeso, y otras de las formas del sulfato de calcio, son muy abundantes en todas las muestras de ambos yacimientos. Recubren habitualmente, como hemos visto en yacimientos anteriores, la superficie de muchas rocas. Se observan intensas bandas de yeso y otras más débiles de hematites. Además del yeso se encuentran oxalatos de calcio. Hemos visto ya bandas débiles de ellos, Fig. 162.

Yeso y anhidrita son hallazgos frecuentes en las muestras de ambos yacimientos. Hay un tipo de componentes de la roca sustrato que aparece frecuentemente: se trata de los feldespatos de potasio. No se puede distinguir fácilmente entre los tres posibles (microclina, ortoclasa y sanidina) a partir de los espectros de esta muestra^[113], Fig. 163.

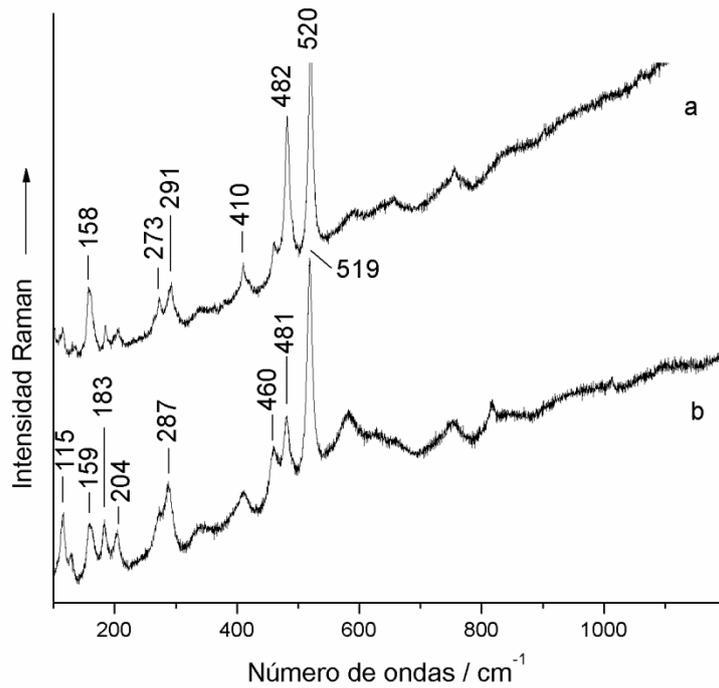


Figura 163. Espectros Raman de la muestra E-1 de la cueva Elesenhutele con perfiles propios de los feldspatos de potasio; a, sanidina; b, microclina.

El análisis EDX de esta muestra revela la misma composición que los análisis EDX de las otras muestras del yacimiento de Taorengaole, Fig. 164.

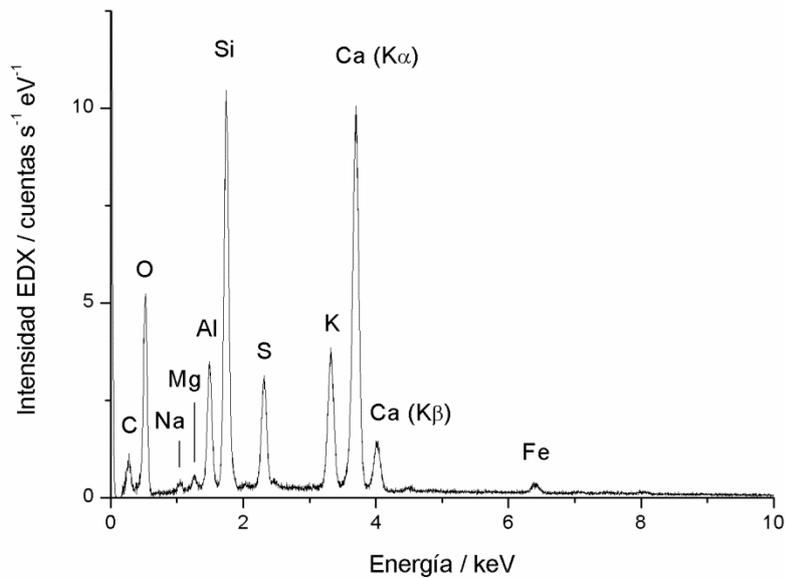


Figura 164. Espectro EDX de la muestra E1 del yacimiento de Elesenhutele.

Muestra E-2

Muestra de pigmento negro extraído de una de las pictografías negras, Fig. 165. Se observan micropartículas negras, con estructura laminar. En esta muestra se advierten espectros de grafito con una estructura cristalina muy bien organizada, carbono con hibridación sp^2 con una banda muy intensa y estrecha a 1581 cm^{-1} , Fig. 166a. Esta banda queda definitivamente asignada al modo de vibración E_{2g} del grafito cuyo cristal tiene una simetría de D_{6h}^4 [138]. En otro espectro de la misma muestra, Fig. 166b, aparece una banda muy débil a 1343 cm^{-1} correspondiente a carbono con hibridación sp^3 , propia del diamante. Sin embargo, la poca intensidad relativa que tiene con respecto a la banda a 1581 cm^{-1} y, por tanto, su menor área, podría estar relacionada con el proceso de grafitización natural por el cual se sabe que la banda alrededor de 1350 cm^{-1} decrece proporcionalmente con el ordenamiento de los planos aromáticos del grafito. La aparición de esta banda ha sido atribuida a defectos en los planos debidos a la inclusión de heteroátomos como O, H, N o a defectos estructurales [139,140]. Por lo tanto, incluso en el espectro de la Fig. 166b podríamos estar hablando de grafito natural con una estructura cristalina bien organizada y no de carbón amorfo, cuyas bandas tienen anchuras medias de unos 150 a 250 cm^{-1} frente a los 10 u 11 cm^{-1} de las bandas observadas en esta muestra. El carbón amorfo se encuentra a menudo en muestras de pintura negra como se ha visto anteriormente en las muestras estudiadas de los yacimientos del abrigo Remacha, Fig. 67, el túmulo de Barnenez, Figs. 75, 77b, 81cde y 82ef, el abrigo Tuama Budarga, Figs. 92 y 102, la cueva del Arco, Figs. 110 y 117, y cueva Blanca de la Pulsera, Fig. 130.

Es la primera vez que se encuentra grafito bien cristalizado como pigmento en las muestras estudiadas a lo largo de estos años por el equipo investigador de la UNED en pintura rupestre. Tampoco se ha descrito en la bibliografía el uso del grafito como pigmento prehistórico; lo habitual es que el negro sea carbón amorfo en la mayoría de los casos como los mostrados en los yacimientos del abrigo Remacha, El Reno, Barnenez o Sonora.

También se ha encontrado, en algunas pinturas prehistóricas pigmento negro producto de óxidos u oxihidróxidos de manganeso cuyas bandas aparecen en la región de 600 - 700 cm^{-1} , como el hallado en el yacimiento de Barnenez y mostrado en la Fig. 73. El hallazgo de grafito como componente principal del pigmento negro podría estar relacionado con yacimientos de grafito. China es el mayor productor y exportador de grafito del mundo [141] y, de hecho, se ha encontrado grafito en Alxa, en la Región Autónoma de Mongolia Interior [142,143]. La hipótesis de un traslado de grafito desde un yacimiento próximo para ser usado como pigmento por los pintores rupestres de la Montaña Yabrai es plausible. Para su aplicación se usó la técnica de aerografía, generando el perfil de las manos en negativo sobre el panel rocoso mostrado en la Fig. 165.



Figura 165. Imagen de la pictografía de la cueva Elesenhutele creada con la técnica aerográfica y pintada con grafito. (Foto: Jinlong Chang, Lanzhou University)

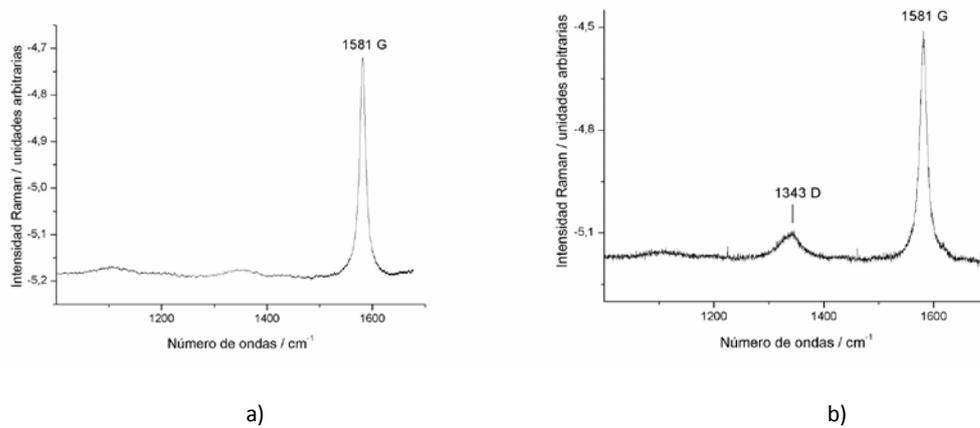


Figura 166. Espectros Raman de la muestra E-2 de la cueva Elesenhutele; a) con una única banda de carbono en hibridación sp^2 , grafito con estructura cristalina bien organizada, G; b) D, hibridación sp^3 ; G, hibridación sp^2 , grafito ligeramente desordenado.

Muestra EX

Muestra correspondiente al sustrato del yacimiento de Elesenhutele. Se detectó cuarzo- α , propio del granito y calcita, ajena al granito del sustrato y probablemente resultado de polvo del desierto depositado sobre la superficie granítica como se comentará más adelante. También se halló feldespato albita, propio del granito. En otros puntos se detectó conjuntamente whewellita, calcita y yeso; en otros whewellita y yeso, anhidrita III y whewellita. En la Fig. 167 se muestran los espectros representativos del sustrato de este yacimiento.

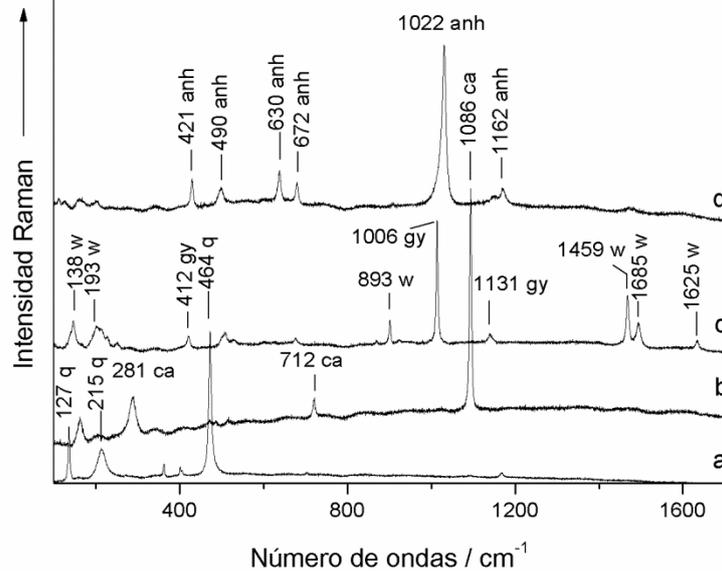


Figura 167. Espectros representativos del sustrato del yacimiento Elesenhutele, China. a) Espectro Raman EX-1; q, cuarzo- α ; b) espectro Raman EX-4; ca, calcita; c) espectro Raman EX-6; w, whewellita; gy, yeso; d) espectro Raman EX-8; anh, anhidrita III.

Muestra EE

Muestra de pigmento rojo. Se detectan claramente micropartículas de hematites. En la Fig. 168 se puede apreciar el perfil característico de hematites junto con otras bandas pertenecientes a oxalatos y distintas formas cristalinas del sulfato cálcico. En la ampliación de la región espectral entre los 860 y 910 cm^{-1} se distingue la banda a 904 cm^{-1} perteneciente a la weddellita y el hombro a 896 cm^{-1} propio de la whewellita. Por otra parte, en la ampliación de la zona comprendida entre los 1400 y 1500 cm^{-1} se observan dos bandas, una a 1464 cm^{-1} de whewellita y otra a 1478 cm^{-1} de weddellita. La banda esperada de whewellita a 1490 cm^{-1} se intuye en la envolvente de la banda de weddellita. La presencia de esta combinación de bandas confirma la existencia de ambas formas de oxalatos cálcicos en la muestra.

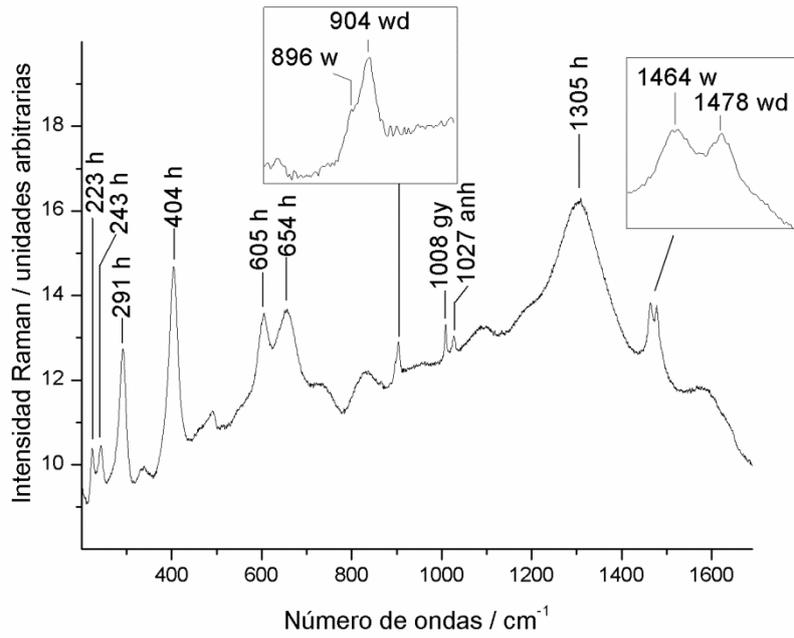


Figura 168. Espectro Raman de la muestra EE; h, hematites; w, whewellita; wd, weddellita; gy, yeso; anh, anhidrita III.

La Fig. 169 muestra el espectro Raman de un feldespato presente en el sustrato. En este caso se identifica fácilmente como albita [113].

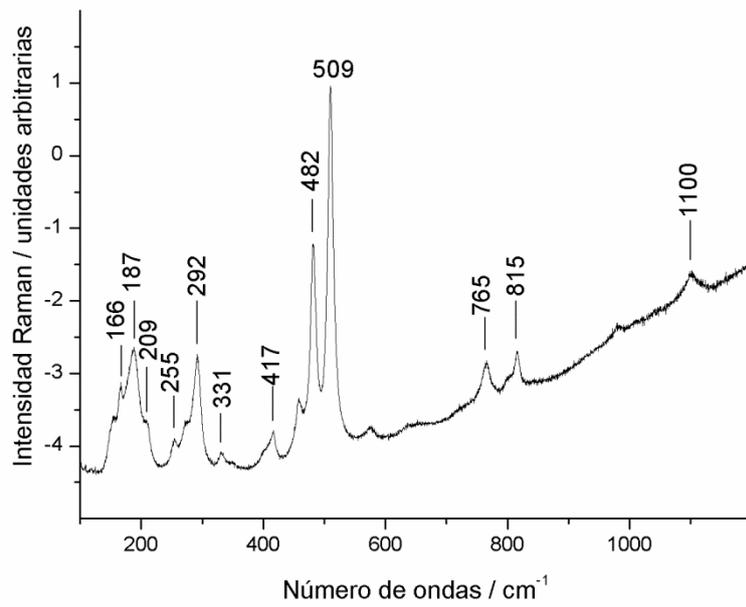


Figura 169. Espectro Raman de la muestra EE de la cueva Elesehutele con bandas de albita.

Superficie rocosa del abrigo Taorengaole y de la cueva Elesenhutele

En la superficie de las rocas se observaron micropartículas de calcita y dolomita así como bandas débiles de oxalatos como las mostradas en la Fig. 162; en la Fig. 170 se aprecian con claridad intensas bandas de whewellita, junto con débiles bandas de anhidrita I o II a 1013 cm^{-1} y dolomita a 1092 cm^{-1} . Micropartículas de dolomita aparecen con frecuencia en la muestra con bandas bien identificadas (Tabla 13), Figs. 170 y 171. La presencia de dolomita no es propia de una roca granítica como es la que sirve de soporte a las pinturas, por lo cual se plantean dos hipótesis sobre su procedencia: podría ser un componente adicional de la receta usada por los pintores para elaborar la pintura, o bien partículas arrastradas por los frecuentes vientos del desierto donde se encuentran los yacimientos y depositadas sobre las paredes de los abrigos al aire libre donde aparecen las pinturas. Dado que se ha detectado dolomita en muestras de sustrato, es más verosímil la segunda hipótesis. En la Fig. 172 se muestran los puntos analizados con μ -ER de la muestra E-1 de la cueva Elesenhutele donde se identificaron calcita, dolomita, yeso, anhidrita y whewellita.

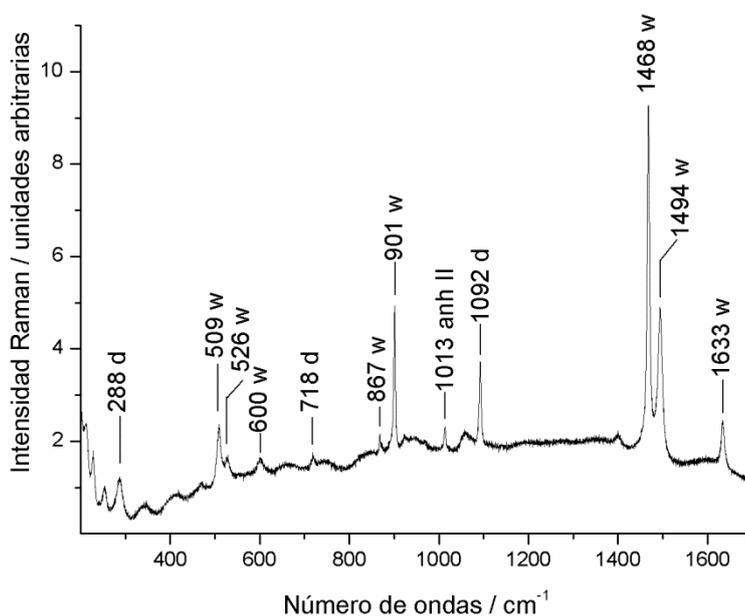


Figura 170. Espectro Raman de la muestra E-1 de la cueva Elesenhutele. Etiquetas: d, dolomita; w, whewellita; anh II, anhidrita I ó II.

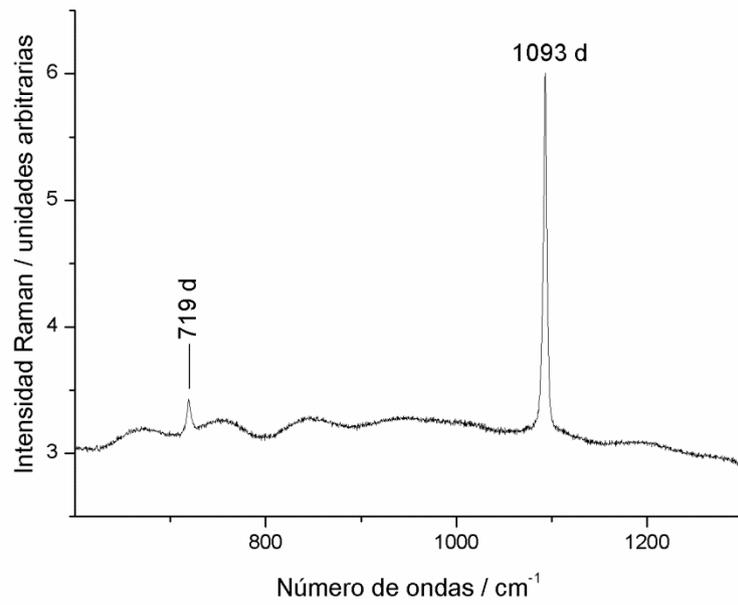


Figura 171. Espectro Raman de la muestra E1 de la cueva Elesenhutele; d, dolomita.

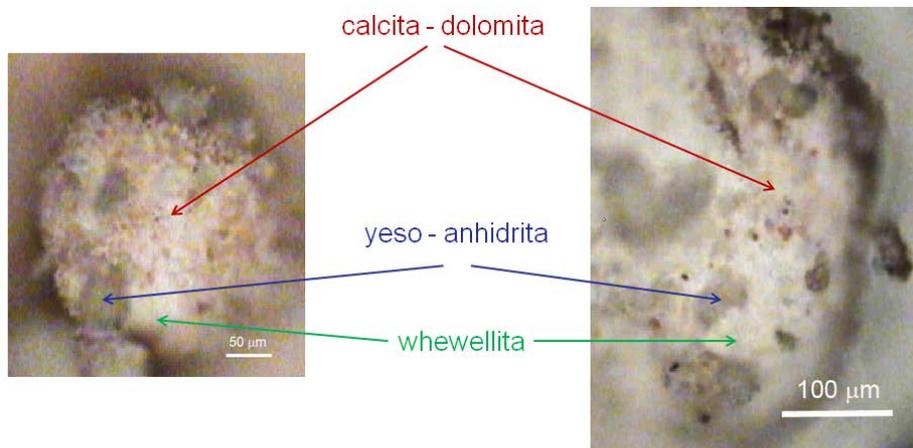


Figura 172. Imagen de la muestra E-1 de la cueva Elesenhutele tomada con el microscopio confocal con un aumento de 10x.

En ambos yacimientos se practicaron análisis XPS de sendas muestras de pintura: roja, del abrigo Taorengaole, y negra, de la cueva Elesenhutele, Figs. 173 y 174.

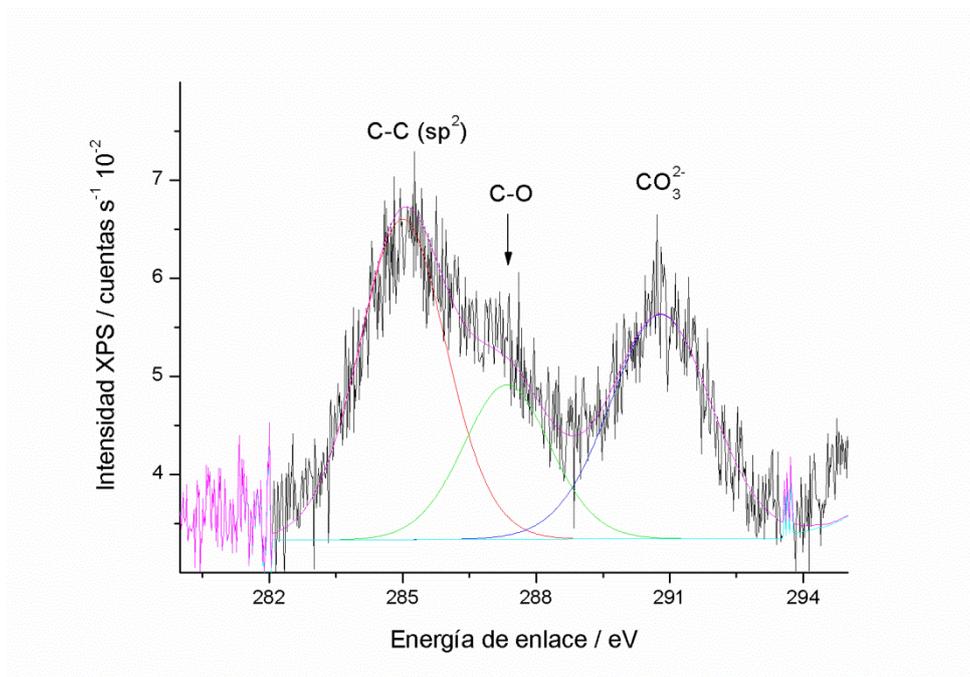


Figura 173. Espectro XPS representativo de las muestras de pintura roja del abrigo de Taorengaole. Expansión de la región espectral C 1s. Los tres picos C 1s de los enlaces C-C y C-O de la whewellita y del anión carbonato se diferencian claramente mediante el ajuste de curvas al perfil del espectro.

El espectro XPS de la Fig. 173 muestra en esa zona espectral bandas asignadas a tres tipos de enlace, C-C, C-O y C-O₃. Los dos primeros corresponderían al oxalato de calcio, whewellita, y el último a las micropartículas de cacita y dolomita.

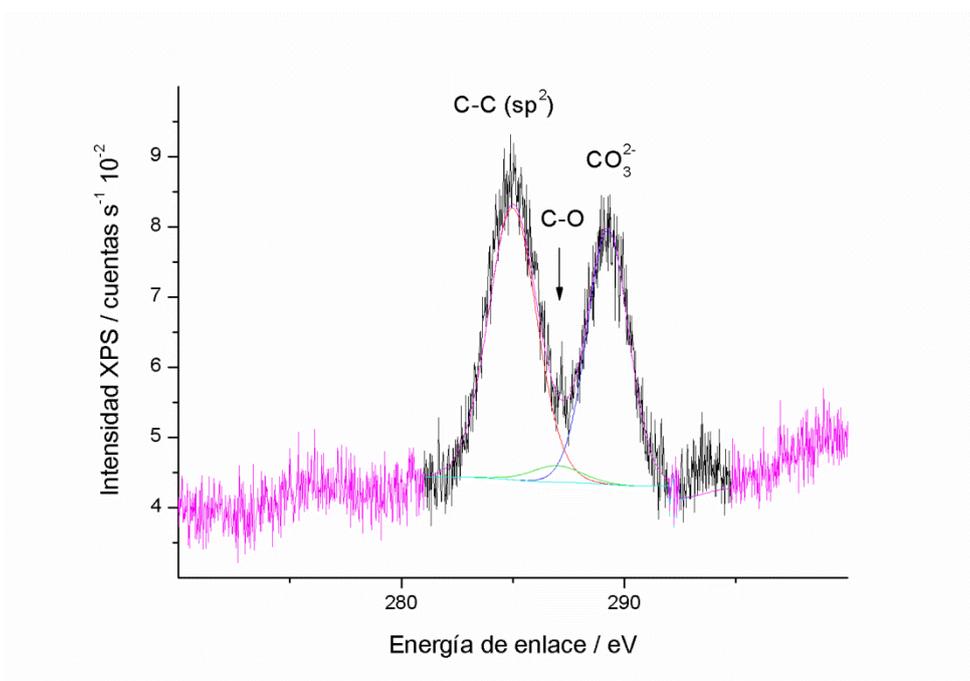


Figura 174. Espectro XPS representativo de la muestra de pintura negra E2 de la cueva Elesenhutete. Expansión de la región espectral C 1s. El pico C 1s de los enlaces C-C del grafito fundamentalmente y el del anión carbonato se diferencian claramente. Una débil señal debida a enlaces C-O de trazas de oxalatos se aprecia mejor mediante el ajuste de curvas al perfil del espectro.

El análisis XPS efectuado en la muestra de pintura negra de la cueva de Elesenhutele, Fig. 174, se confirmó claramente la presencia de una banda que corresponde con la hibridación sp^2 del carbono propia del grafito. También aparecen bandas que muestran los enlaces propios de los carbonatos (CO_3^{2-}) y de los oxalatos (C-O), Fig. 174, que pueden deberse a la presencia de whewellita o weddellita propias de la colonización por hongos o líquenes de las paredes de los abrigos.

En la Tabla 19 se muestra un resumen de la composición de las muestras de los dos yacimientos de la Montaña Yabrai.

Tabla 19. Componentes identificados en las rocas y en las pinturas de los dos yacimientos chinos.

Yacimiento	Muestra	Sustrato rocoso	Pintura
Taorengaole	1-1	Weddellita, cuarzo- α , anhidrita	Hematites
	1-2	Yeso, anhidrita, bassanita, barita, albita	Hematites
	2*	Anatasa, yeso, whewellita	--
	4G	Albita, microclina, cuarzo- α , whewellita, weddellita	Flogopita
Elesenhutele	E1	Whewellita, weddellita, yeso, dolomita, anhidrita, feldespatos de potasio	Hematites
	E2	--	Grafito
	EX	Cuarzo- α , calcita, albita, whewellita, yeso, anhidrita	--
	EE	Whewellita, weddellita, albita	Hematites

En cuanto a las pinturas encontradas en estos yacimientos, curiosamente no se ha documentado en la bibliografía una pictografía similar en otros lugares; el perfil de la misma no se asemeja a otras pictografías que hayan sido estudiadas previamente, Fig. 175 izquierda. (probablemente pintado mediante la técnica del aerógrafo). Las manos izquierda y derecha que se aproximan en la Fig. 148 sugieren una posible interpretación de esta original pictografía como interposición de ambas manos según se indica en la Fig. 175 derecha. Una hipótesis que se formula en la presente tesis.



Figura 175. Posible interpretación del origen de la pictografía encontrada en el panel del yacimiento de Taorengaole de China.

4.2 Estudio espectroscópico del comportamiento de la hematites con la temperatura

En todos los yacimientos estudiados en esta tesis aparece como pigmento común la hematites, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fig. 176. En ocasiones la hematites se encuentra mezclada con partículas de carbón amorfo o acompañada de cristales de goethita, yeso u otros minerales; estas particularidades inducen a los arqueólogos a pensar en una receta pictórica elaborada con diferentes compuestos y apuntan a que incluso esta mezcla podría ser calentada como parte del proceso [145]. Existen estudios previos sobre el calentamiento de goethita para transformarse en hematites sin que se hayan encontrado evidencias concluyentes que puedan diferenciar la hematites natural de aquella proveniente de procesos térmicos.

La hematites ha sido muy estudiada desde el punto de vista espectroscópico [23,121,144-148]. Las bandas de hematites están bien resueltas desde hace décadas pero la aparición persistente de una banda no esperada teóricamente aproximadamente a 660 cm^{-1} ha generado cierta controversia. Su existencia se ha intentado justificar con varias hipótesis: como un efecto de desorden cristalino, inclusiones de otros átomos en la red cristalina o incluso el efecto del tamaño de grano como factor principal de la alteración del perfil del espectro Raman en la zona de los $610\text{-}660\text{ cm}^{-1}$ [85,149,150].

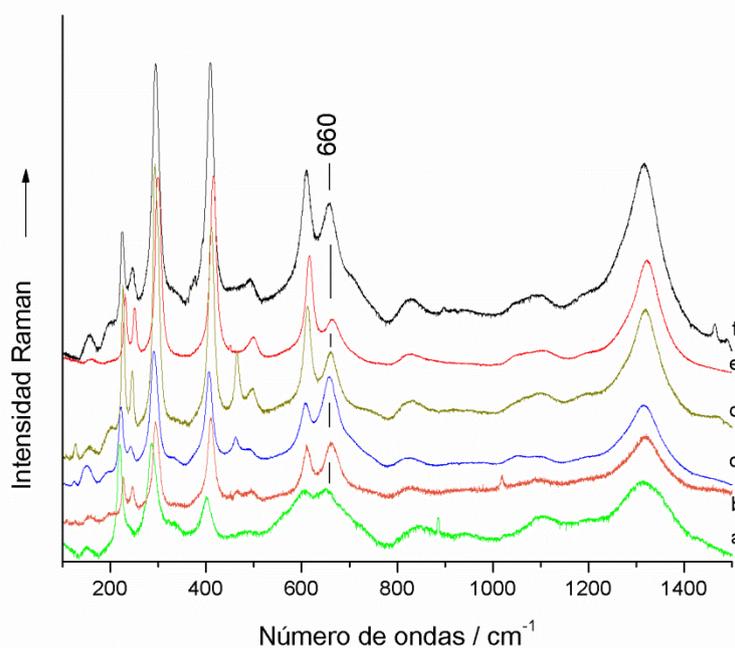


Figura 176. Espectros Raman de hematites de muestras encontradas en diferentes yacimientos; a, Túmulo de Barnenez (Francia); b, Abrigo de Galb Budarga (Sahara); c, Cueva de Elesenhutele (China); d, Cueva Blanca de la Pulsera (Sonora, México); e, Abrigo Remacha (Segovia); f, Cueva de El Reno (Guadalajara).

El hecho 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 aquí estudiados apareciera la banda a $\sim 660\text{ cm}^{-1}$, motivó un estudio más detallado mediante calentamiento de polvo de hematites en condiciones controladas de laboratorio. En la Fig. 176 se observa la banda a $\sim 660\text{ cm}^{-1}$ en distintos espectros registrados en este trabajo.

Antes de diseñar un experimento de calentamiento de hematites que permitiera un estudio meticuloso de los cambios en su espectro Raman con la temperatura, se hicieron diversas pruebas con el microscopio Raman HR-800 y la platina de temperatura variable Linkam THMS 600 de calentamiento acoplada al mismo. Se hicieron una serie de ensayos previos de calentamiento de hematites en etapas de unos 100 °C para observar cambios físicos con el microscopio. Se apreciaron cambios de color a medida que se fue aumentando la temperatura: a temperatura ambiente la muestra era de color rojo burdeos y al calentarla se tornaba de un rojo tan intenso que aparentaba negro, Fig. 177. Asimismo, esos cambios parecían revertir cuando se iniciaba el proceso inverso hasta alcanzar la temperatura de partida o temperatura ambiente.

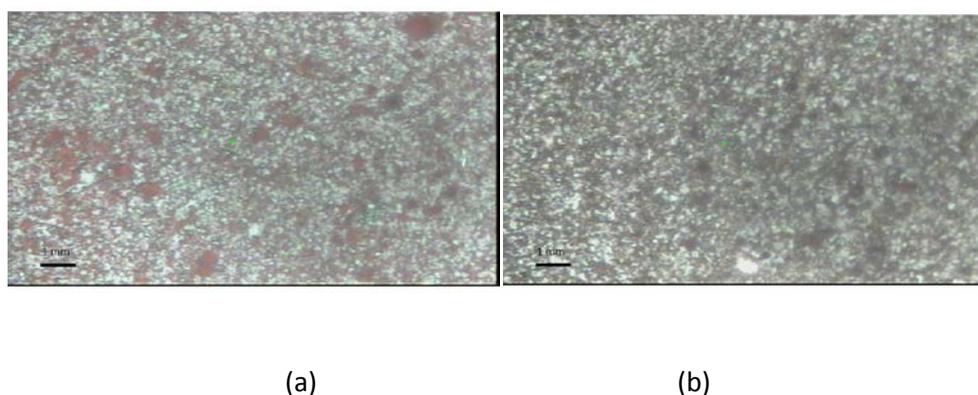


Figura 177. Imagen de hematites de referencia en polvo tomada con microscopio HR-800 con objetivo 10x; (a) a temperatura ambiente, (b) a 250 °C.

La hematites es un mineral de óxido de hierro cuyo color varía en la gama desde el castaño rojizo al negro. La variedad terrosa roja se conoce como ocre rojo; la variedad metálica y laminada, como especularita. Pero en cualquier caso deja una huella de color rojo claro a oscuro, que se vuelve negro con el calor ^[151].

Como se sabe, en general los minerales poseen una distribución interna ordenada de sus iones característica de los sólidos cristalinos; ese orden interno es tridimensional y de largo alcance. Se puede hacer una reducción de esa estructura a un motivo o grupo de átomos que se repiten sobre una red de tal forma que se puede considerar que cada motivo está rodeado de motivos idénticos al original. Ese motivo, llamado celda unidad o unitaria, es la unidad más pequeña de una estructura que puede repetirse indefinidamente para generar todo el sistema. Además, cada uno de esos motivos suele tener simetría con respecto a ejes o planos creando una clasificación cristalográfica en función de elementos u operaciones de simetría ^[152]. La estructura cristalina de la hematites, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, isoestructural con la del corindón, Al_2O_3 , pertenece al grupo espacial $R\bar{3}c$, o bien $\bar{3}2/m$ en la notación de Hermann-Mauguin, y D_{3d} en notación de Shöenflies para grupos puntuales.

Para explicar la disposición espacial de los iones de la hematites cabe referirse primero al corindón, en cuya estructura las capas de oxígeno se disponen en una secuencia paralela al plano basal (0001) formando una red de empaquetamiento hexagonal compacto casi perfecto. Las capas de O^{2-} (CapOx) se alternan con las capas de cationes Fe^{3+} coordinados

octaédricamente. En el caso de la hematites, que se compone de una celda unidad hexagonal basada en un empaquetamiento hexagonal compacto (*hcp* en inglés), solo dos tercios de los sitios disponibles de los cationes están ocupados debido a cuestiones de equilibrio de cargas eléctricas. Téngase en cuenta que esos huecos están implícitos por estequiometría y no se refieren a carencias en la estructura. Los cationes Fe^{3+} están dispuestos en anillos hexagonales en cada plano de cationes. ^[26] La secuencia de iones Fe^{3+} en el plano (0001) es $\text{Fe}^{3+}:\text{CapOx}:\text{Fe}^{3+}:\text{CapOx}:\square:\text{CapOx}:\text{Fe}^{3+}:\text{CapOx}:\square$ y así sucesivamente, siendo \square el símbolo de las vacantes ^[26]. En la Fig. 178, que ilustra la estructura de la hematites; cada esfera (que representa iones) está en contacto con sus 12 próximas en una distribución hexagonal. Si en una capa de esferas, A, se dispone en sus huecos otra capa de esferas, B, se forma un apilamiento ABABABAB... que describe el empaquetamiento hexagonal compacto (*hcp*) ^[150].

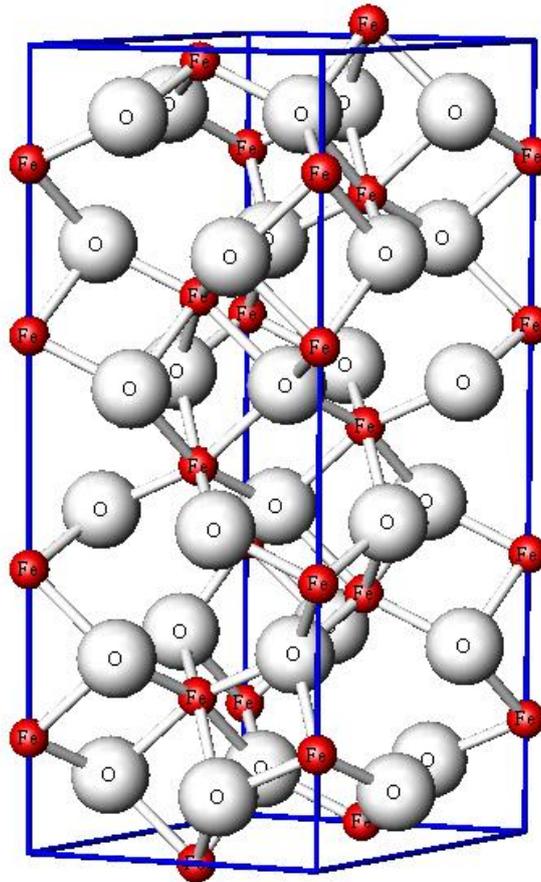


Figura 178. Representación de la estructura de la hematites^[153].

Los 27 ($3 \times 11 - 6$) modos de normales de vibración de la hematites en el centro de la primera zona de Brillouin (celda primitiva de la red recíproca en el dominio de frecuencias) forman base para una representación reducible del grupo de simetría puntual D_{3d} que puede reducirse a [4]:

$$\Gamma_{vib} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u \quad [4]$$

Si consultamos en una tabla de caracteres del grupo puntual D_{3d} las especies de simetría, o representaciones irreducibles, para las que son base las componentes x , y y z del momento de

dipolo eléctrico (IR) y las componentes x^2 , y^2 , z^2 , x^2-y^2 , xy , xz y yz del tensor de polarizabilidad (Raman) podemos deducir fácilmente que los modos de vibración A_{2g} y A_{1u} no son activos en IR ni en Raman, los modos A_{2u} y E_u son activos en IR, mientras que los A_{1g} y E_g lo son en Raman. Además, como la estructura D_{3d} de la hematites tiene un centro de inversión, se cumple la regla de exclusión típica de las estructuras centrosimétricas: los modos activos en IR no lo son en Raman y viceversa^[150,154].

Tabla 20. Números de ondas calculados y observados para hematites de referencia y en la bibliografía asignados a modos normales de vibración pertenecientes a especies de simetría del grupo D_{3d} .

Calculados /cm ⁻¹ [156]	Observados /cm ⁻¹ hematites referencia	Observados /cm ⁻¹ [23,157,158]	Simetría del modo normal	Actividad espectroscópica
228	225	225	A_{1g}	Raman
290		229	E_u	IR
200	243	247	E_g	Raman
294	290	293	E_g	Raman
327	297	299	E_g	Raman
310		310-335	E_u	IR
339		310-335	A_{2u}	IR
368		380-400	E_u	IR
378		380-400	A_{2u}	IR
391	408	412	E_g	Raman
454	495	440-470	E_u	IR
447		498	A_{1g}	Raman
466	609	613	E_g	Raman

En la Tabla 20 se reseñan los modos de vibración de la hematites y su actividad en espectroscopía IR y Raman según distintos autores. Las bandas Raman observadas en la muestra de hematites pura comercial a temperatura ambiente en el laboratorio se muestran en la Fig. 179. Las bandas a 657 y 1312 cm⁻¹ no tienen asignación en los cálculos teóricos. Además de por el desorden cristalino señalado anteriormente, la aparición de la banda a 660 cm⁻¹ se ha relacionado con la existencia en la matriz cristalina de partículas de magnetita^[147], la inclusión de otros átomos diferentes al Fe o el O^[23] o con los modos ópticos longitudinales (LO) activos en IR $E_u(LO)$ y $A_{2u}(LO)$ a 662 cm⁻¹ que aparecen en Raman debido a desórdenes de la red cristalina que rompe la centrosimetría de la primera zona de Brillouin y en consecuencia la regla de exclusión mutua de modos activos en IR y Raman. Estudios recientes^[23,155] abogan por

el desorden cristalino como causa de la aparición de la banda Raman a 660 cm^{-1} y desechan la idea de inclusiones de magnetita.

Por otro lado, la aparición de la banda Raman a 1312 cm^{-1} se ha atribuido a diferentes causas como un sobretono de la banda prohibida a 660 cm^{-1} [14,159,160] y a la interacción de dos magnones creados sobre posiciones próximas de espines antiparalelos [86] y cuya intensidad depende de la temperatura debido a que la hematites es un material antiferromagnético y puede excitarse un movimiento de rotación colectivo, denominado magnón [161]. Sin embargo trabajos más recientes [89,149] descartan esta última asignación, atribuyendo la banda a 1312 cm^{-1} a la interacción de dos fonones.

A temperatura ambiente se observa un espectro de hematites de la muestra que presenta esas dos bandas particulares, a 657 y 1312 cm^{-1} , Fig. 179 y Tabla 17.

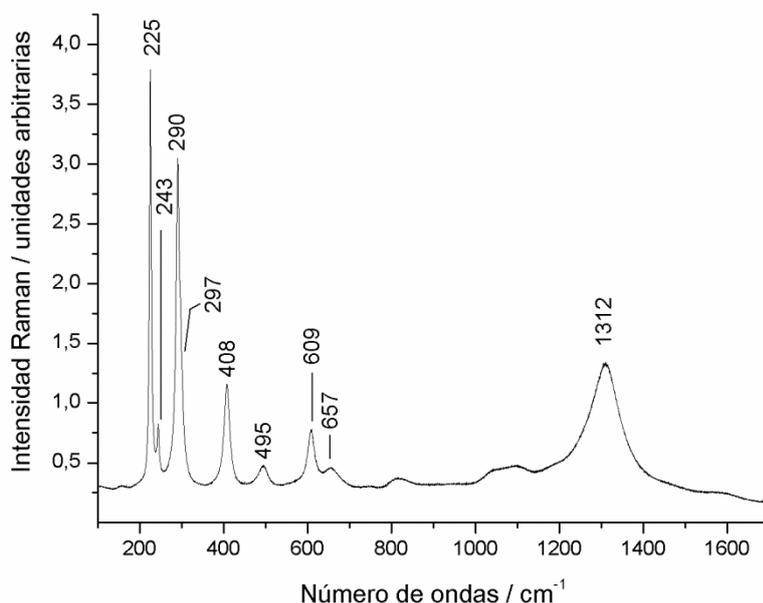


Figura 179. Espectro Raman de hematites de referencia a temperatura ambiente.

Se inició el estudio de calentamiento de hematites de forma controlada como está descrito en el apartado *Procedimiento experimental*, subapartado *Hematites comercial*, para observar los cambios experimentados en el espectro y plantear hipótesis de trabajo orientadas a asignar la banda que aparece alrededor de 660 cm^{-1} .

Siguiendo el diseño del experimento del calentamiento se obtienen una serie de espectros Raman. En la Fig. 180 se muestra el perfil del espectro Raman a medida que se va aumentando la temperatura, a 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 y 600 °C . Igualmente, en la Fig. 177 se observa el cambio de los espectros Raman en el proceso contrario, de enfriamiento, a las mismas temperaturas.

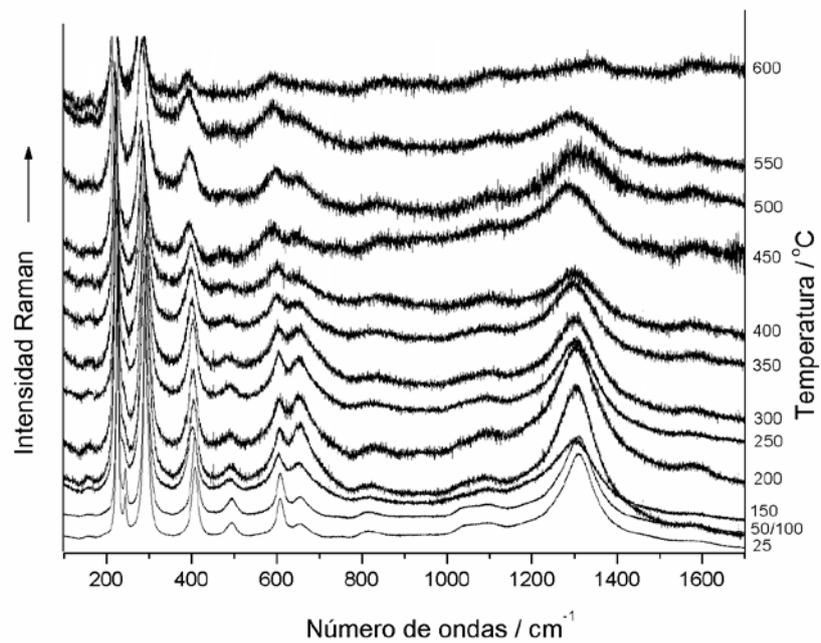


Figura 180. Evolución de los espectros Raman obtenidos de la muestra de hematites de referencia al ser sometida a un aumento de temperatura desde los 25°C hasta los 600 °C.

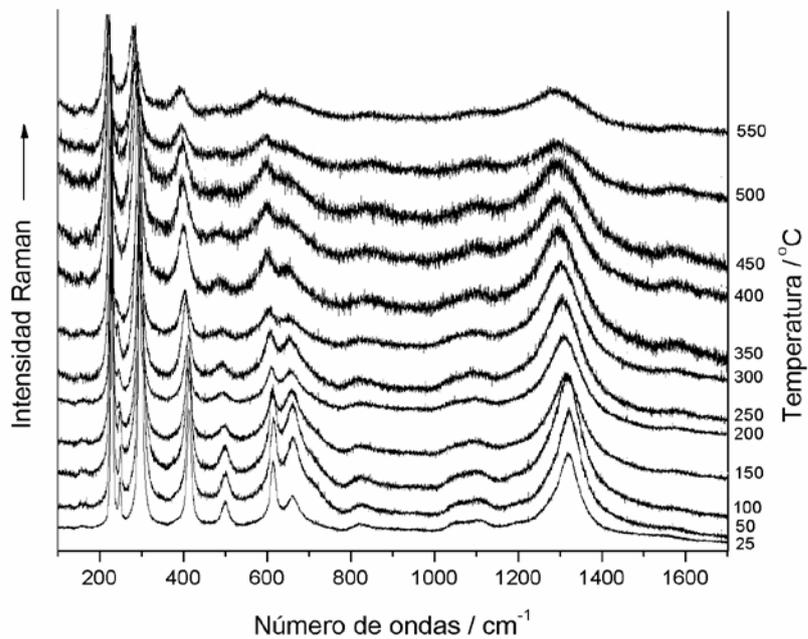


Figura 181. Evolución de los espectros Raman obtenidos de la muestra de hematites de referencia al ser sometida a descenso de temperatura desde los 600°C hasta los 25°C.

Comparando los espectros obtenidos en los procesos de calentamiento y enfriamiento, Figs. 180 y 181, se puede observar, en general y para todo el espectro y antes de hacer un estudio más profundo, lo siguiente:

- Las bandas Raman experimentan un desplazamiento a menores números de ondas al aumentar la temperatura, y a mayores números de ondas al enfriar.
- Prácticamente todas las bandas experimentan un aumento de su anchura media ($\Delta\nu_{1/2}$, anchura a la mitad de su altura) al aumentar la temperatura, y se reduce al ir disminuyendo la temperatura.
- Se observa una disminución de la intensidad de las bandas al aumentar la temperatura, y un aumento al enfriar.

Asimismo se constata que los números de ondas del espectro Raman de la hematites de referencia a temperatura ambiente antes de calentar difieren de los medidos para la misma muestra después del proceso de calentamiento y enfriamiento.

Aumentando al detalle la zona que se quiere resolver entre los 530 y 800 cm^{-1} se aprecia el cambio sustancial producido por la temperatura en las bandas a 610 y 660 cm^{-1} . En las Figs. 182 y 183 se muestra la evolución de estos espectros Raman.

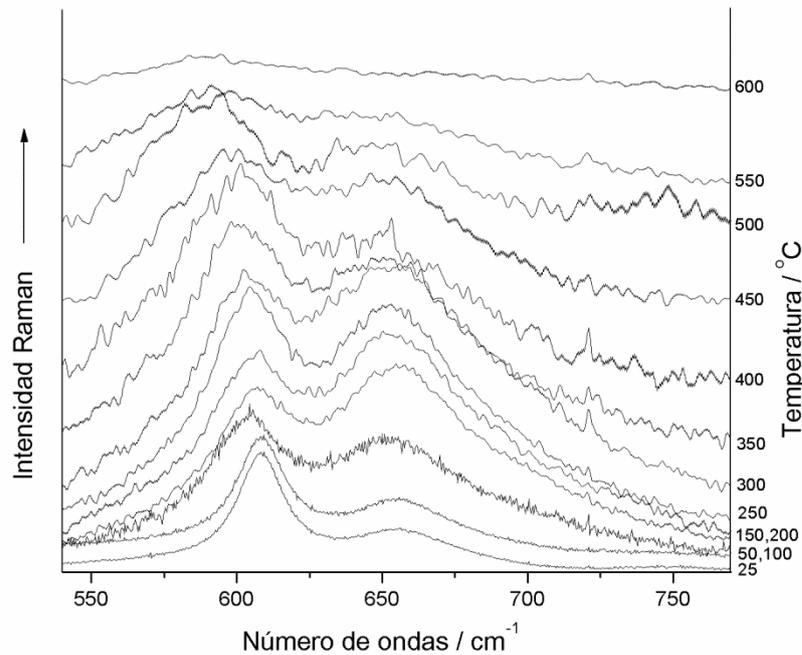


Figura 182. Detalle del espectro Raman de hematites de referencia en la zona entre los 530 y 800 cm^{-1} en el proceso de calentamiento.

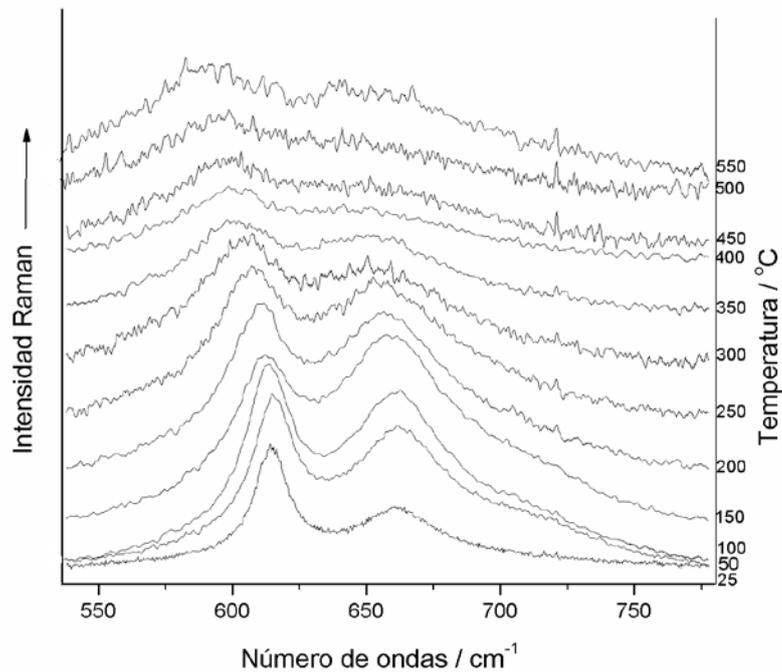


Figura 183. Detalle del espectro de hematites de referencia en la zona entre los 530 y 800 cm^{-1} al ser sometida a descenso de temperatura desde los 600°C hasta los 25°C.

Las Figs. 182 y 183 muestran el hábito para ambos procesos de calentamiento y enfriamiento. La subida de la temperatura tiende a igualar las intensidades aunque en casi en todos los casos la intensidad aparente es mayor en la banda a 610 cm^{-1} . Existe, además, como se ha señalado antes, un desplazamiento del número de ondas con la temperatura. Especialmente interesante es la existencia de un pequeño hombro en el ala de mayor número de ondas de la banda a 660 cm^{-1} . Aproximadamente entre los 50 y los 200 °C es posible distinguirlo a simple vista. La doble banda en detalle de la Fig. 184 muestra el hombro alrededor de los 715 cm^{-1} que insinúa la presencia de una señal oculta por la envolvente de la banda ancha a 660 cm^{-1} .

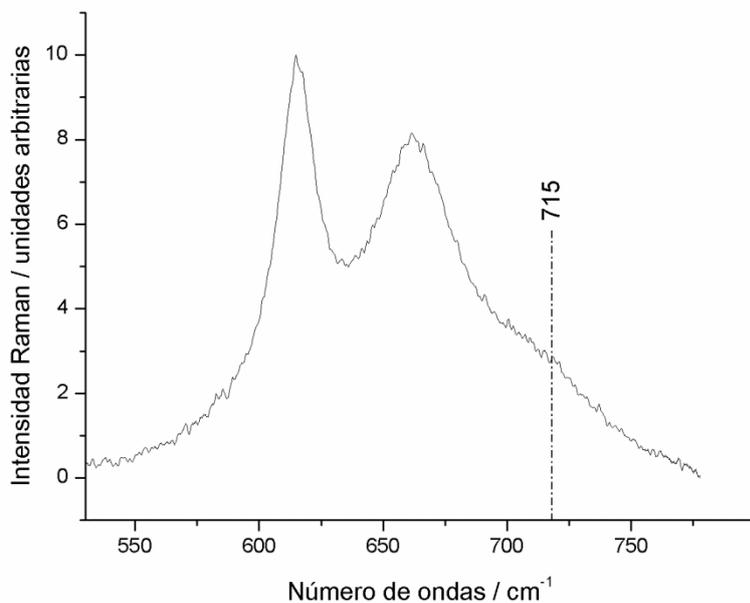


Figura 184. Detalle del hombro en la banda de 660 cm^{-1} del espectro Raman de hematites de referencia obtenido a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el proceso de enfriamiento.

Con el fin de estudiar en profundidad esta región del espectro y descubrir todas las bandas existentes en esa zona, se hace una descomposición de la envolvente entre los 530 y 800 cm^{-1} . Se utiliza la herramienta "curve fitting" del programa GRAMS/AI para cada espectro a una temperatura dada tanto en el calentamiento como en el enfriamiento. En el apartado 3.3, *Herramientas de cálculo computacional*, se detallan las variables aplicadas en el programa. Así se obtienen espectros de las bandas descompuestas matemáticamente para el calentamiento como los de las Figs. 185 y 186.

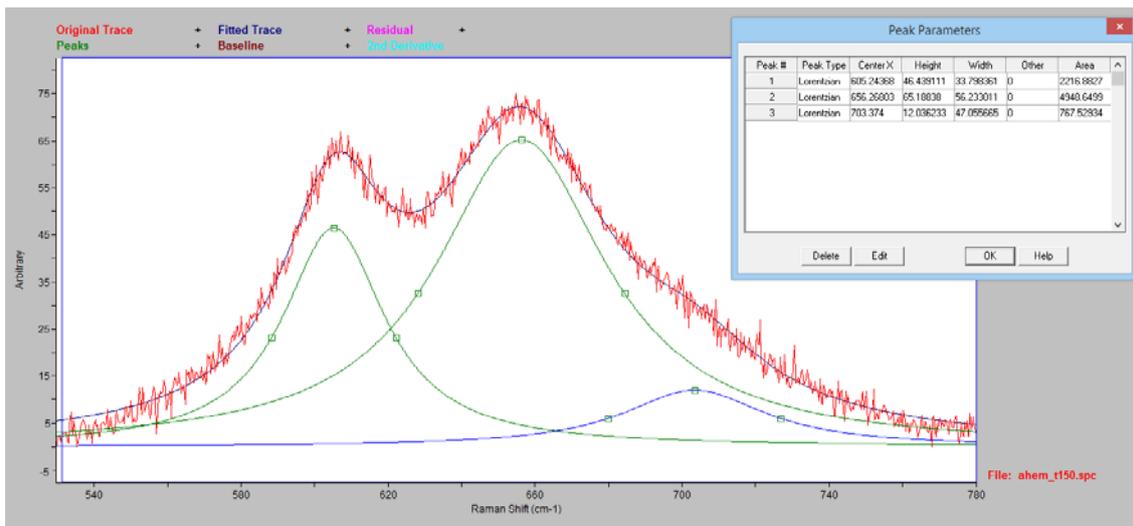


Figura 185. Descomposición de la doble banda $660\text{-}710\text{ cm}^{-1}$ de hematites de referencia a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

De igual manera se hace el mismo tratamiento matemático para los espectros obtenidos en el enfriamiento.

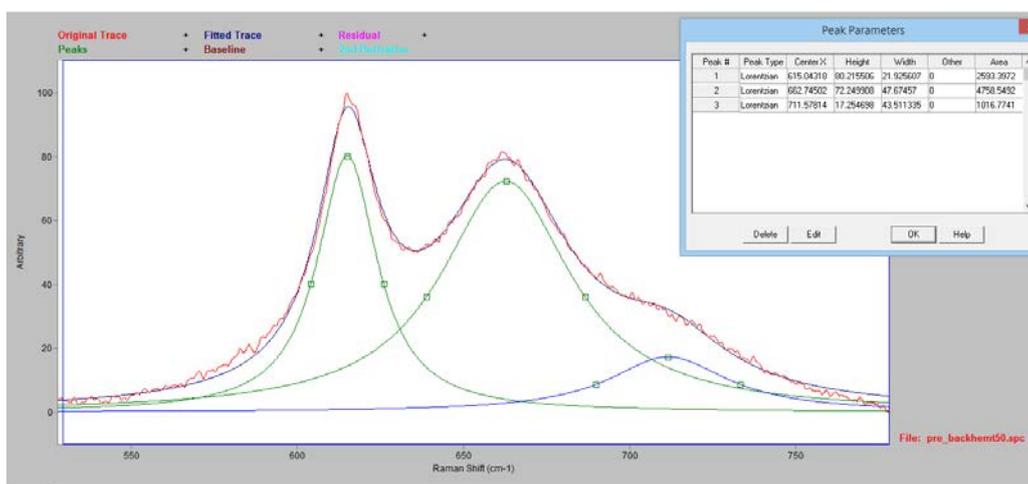


Figura 186. Descomposición de la doble banda 660-710 cm^{-1} a 50 $^{\circ}\text{C}$ de la hematites de referencia.

Del análisis de la descomposición de bandas se obtienen parámetros fundamentales para el estudio del perfil espectral en función de la temperatura: número de ondas del máximo, su intensidad en el máximo y su anchura media. Además de las bandas tratadas en el intervalo señalado anteriormente, se añade el estudio de la banda a 1312 cm^{-1} ya que esta banda tampoco pertenece a los modos de vibración teóricos calculados para la hematites y resultaba interesante conocer su hábito de comportamiento con respecto al resto de bandas.

A partir de los resultados del ajuste de curvas al perfil de los espectros Raman se van a presentar a continuación los valores de los parámetros del ajuste organizados de la siguiente forma:

1. Desplazamiento del máximo de las bandas componentes con la temperatura
 - 1.1. Banda a 610 cm^{-1}
 - 1.2. Banda a 660 cm^{-1}
 - 1.3. Banda a 710 cm^{-1}
 - 1.4. Banda a 1312 cm^{-1}
2. Intensidad en el máximo de las bandas componentes con la temperatura
 - 2.1. Banda a 610 cm^{-1}
 - 2.2. Banda a 660 cm^{-1}
 - 2.3. Banda a 710 cm^{-1}
 - 2.4. Banda a 1312 cm^{-1}
3. Anchura media de banda ($\Delta\nu_{1/2}$) Raman con la temperatura
 - 3.1. Banda a 610 cm^{-1}
 - 3.2. Banda a 660 cm^{-1}
 - 3.3. Banda a 710 cm^{-1}
 - 3.4. Banda a 1312 cm^{-1}

Los resultados que se muestran en los siguientes apartados se han obtenido usando la herramienta de cálculo "curve fitting" del programa GRAMS /AI en cada uno de los espectros tratados. Como se observa en las Figs. 185 y 186, de la descomposición de la región espectral acotada se obtienen tres componentes: una alrededor de 610 cm^{-1} , una segunda en el entorno de los 660 cm^{-1} y la tercera a unos 715 cm^{-1} . Se impusieron condiciones restrictivas para la banda a 715 cm^{-1} , ya que al tener tan poca contribución (en área o intensidad) respecto a la banda a 660 cm^{-1} , ocasionalmente el programa la situaba incluso fuera del perfil del espectro acotado. Con esta condición en el cálculo se obtienen los siguientes datos, Tablas 21 y 22.

1. Desplazamiento de las bandas Raman con la temperatura.

Tabla 21. Posición del máximo de las bandas Raman al aumentar la temperatura.

Temperatura / °C	Banda a 610 cm^{-1}	Banda a 660 cm^{-1}	Banda a 700 cm^{-1}
24	605	656	705
100	603	653	698
150	605	655	698
200	604	654	698
250	603	654	695
300	603	653	690
350	601	656	690
400	598	650	680
450	595	651	--
500	586	653	--
550	587	652	--
600	588	654	--

Tabla 22. Posición del máximo de las bandas Raman al disminuir la temperatura.

Temperatura / °C	Banda a 610 cm^{-1}	Banda a 660 cm^{-1}	Banda a 700 cm^{-1}
25	615	662	710
50	615	663	711
100	613	662	709
150	612	660	710
200	609	658	705
250	606	657	700
300	603	655	695
350	600	653	695
400	598	653	694
450	596	655	694
500	592	650	--
550	588	656	--

1.1. Banda a 610 cm^{-1}

En las Fig. 187 se muestra el desplazamiento del número de ondas del máximo de la banda Raman que se observa alrededor de los 610 cm^{-1} con respecto a la temperatura. Se aprecia una clara tendencia en el comportamiento de este parámetro.

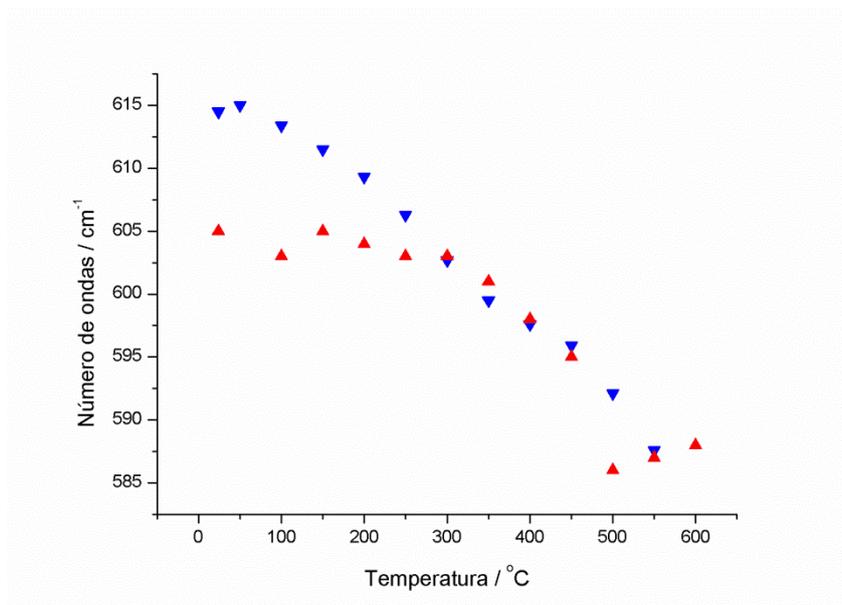


Figura 187. Desplazamiento de la banda a 610 cm^{-1} de hematites de referencia con el aumento de temperatura, triángulos rojos, y con el enfriamiento, triángulos azules.

1.2. Banda a 660 cm^{-1}

En las Fig. 188 se muestran los datos de desplazamiento Raman para la banda que aparece alrededor de los 660 cm^{-1} . La zona de mayor dispersión de datos se encuentra por encima de los 350 °C , tanto en el enfriamiento como en el calentamiento, mientras que por debajo de esa temperatura los datos muestran una tendencia ordenada en el proceso de enfriamiento. Esta observación resulta coherente con el hecho de que al disminuir la intensidad con el aumento de temperatura resulta más difícil medir el máximo en el centro de la banda.

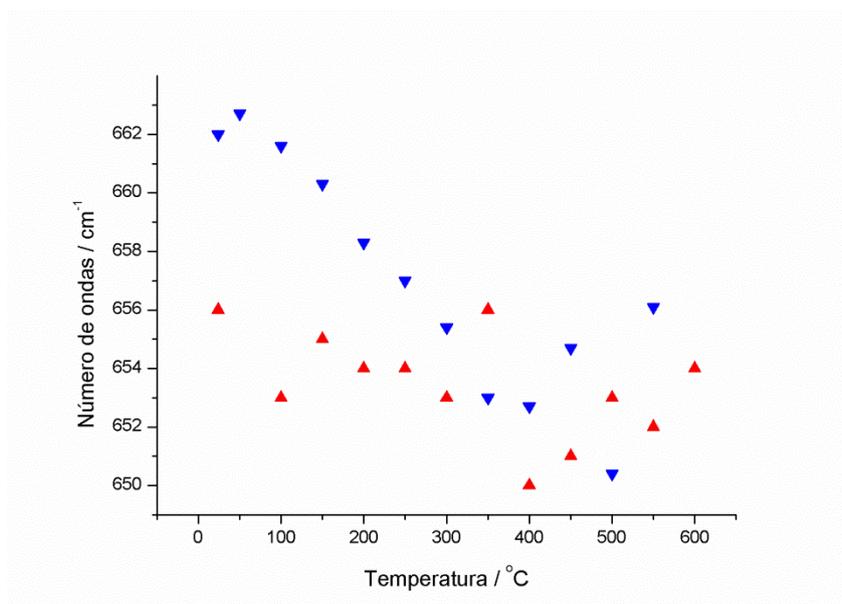


Figura 188. Desplazamiento de la banda a 660 cm^{-1} de hematites de referencia con el aumento de la temperatura (triángulos rojos) y con el enfriamiento (triángulos azules).

1.3. Banda a 715 cm^{-1}

En la Fig. 189 se muestran los datos de desplazamiento Raman para la banda alrededor de los 715 cm^{-1} . Se observa una tendencia en el mismo sentido en ambos procesos. A mayor temperatura descende el número de ondas y a menor temperatura la banda se desplaza a mayor número de ondas.

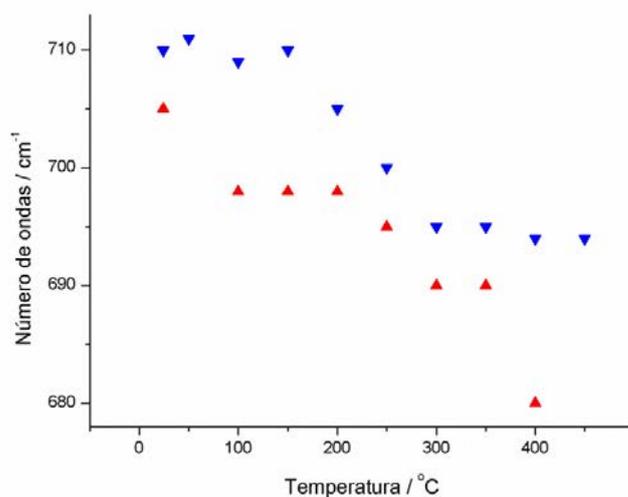


Figura 189. Desplazamiento del número de ondas para la banda a 710 cm^{-1} de hematites de referencia en el aumento de la temperatura (triángulos rojos) y en el descenso de la temperatura (triángulos azules).

1.4. Banda a 1312 cm^{-1}

El desplazamiento en el número de ondas en el máximo de la banda a 1320 cm^{-1} se muestra en la Fig. 190. Tiene un comportamiento muy parecido al mostrado en la Fig. 185 para la banda de hematites a 660 cm^{-1} .

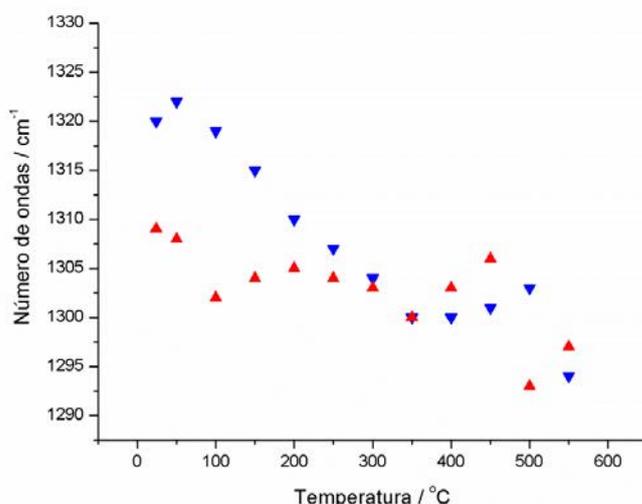


Figura 190. Desplazamiento del número de ondas para la banda a 1312 cm^{-1} de hematites de referencia en el aumento de la temperatura (triángulos rojos) y en el descenso de la temperatura (triángulos azules).

2.- Intensidad en el máximo de las bandas Raman en función de la temperatura

2.1. Banda a 610 cm^{-1}

En las Fig. 191 se muestran los datos de intensidad Raman para la banda alrededor de los 610 cm^{-1} .

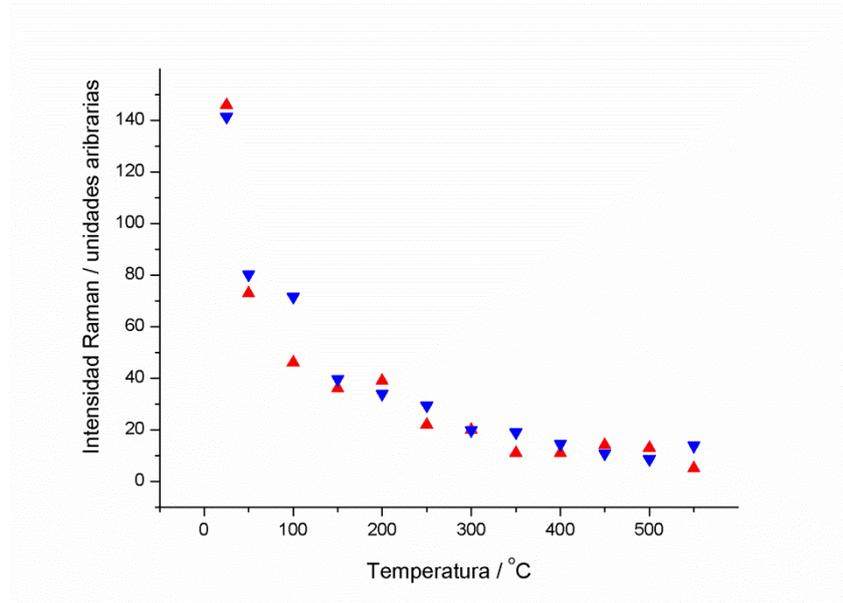


Figura 191. Variación de la intensidad Raman de la banda a 610 cm^{-1} de hematites de referencia con la temperatura. Los triángulos rojos corresponden al proceso de calentamiento, los triángulos azules al de enfriamiento.

Como se puede observar, la intensidad de la banda a 610 cm^{-1} tiene un comportamiento muy similar en el calentamiento y en el enfriamiento, sus valores prácticamente coinciden en ambos procesos.

2.2. Banda a 660 cm^{-1}

En la Fig. 192 se muestran los datos de intensidad Raman para la banda alrededor de los 660 cm^{-1} . Se observa un comportamiento prácticamente igual para ambos procesos en la variación de la intensidad de la banda.

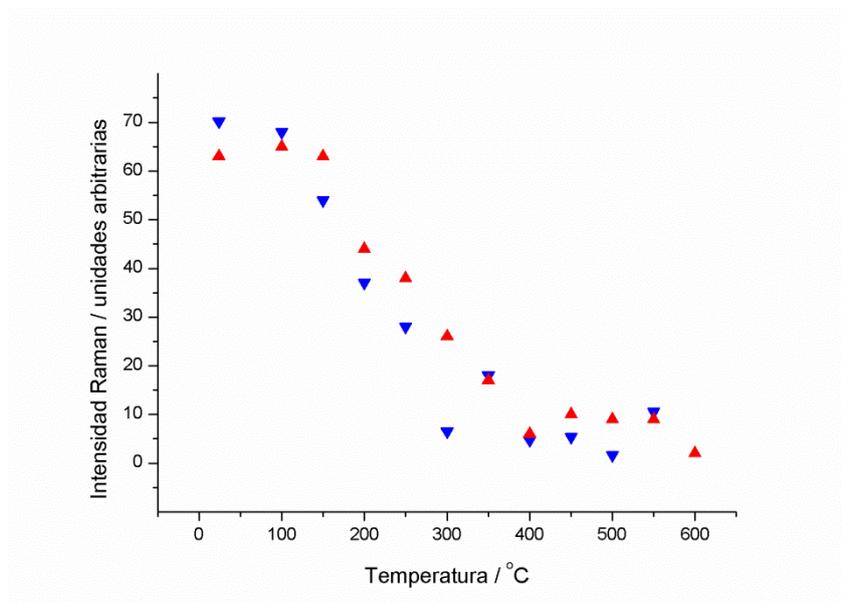


Figura 192. Variación de la intensidad Raman de la banda a 660 cm^{-1} de hematites de referencia con la temperatura. Los triángulos rojos corresponden al proceso de calentamiento, los triángulos azules al de enfriamiento.

2.3. Banda a 715 cm^{-1}

En la Fig. 193 se muestran los gráficos de las intensidades con respecto a la temperatura para la banda alrededor de los 715 cm^{-1} . Los datos mostrados en la figura aparecen más dispersos que en las otras dos bandas anteriores aunque con un comportamiento más aproximado a la variación de intensidad de la banda a 660 cm^{-1} .

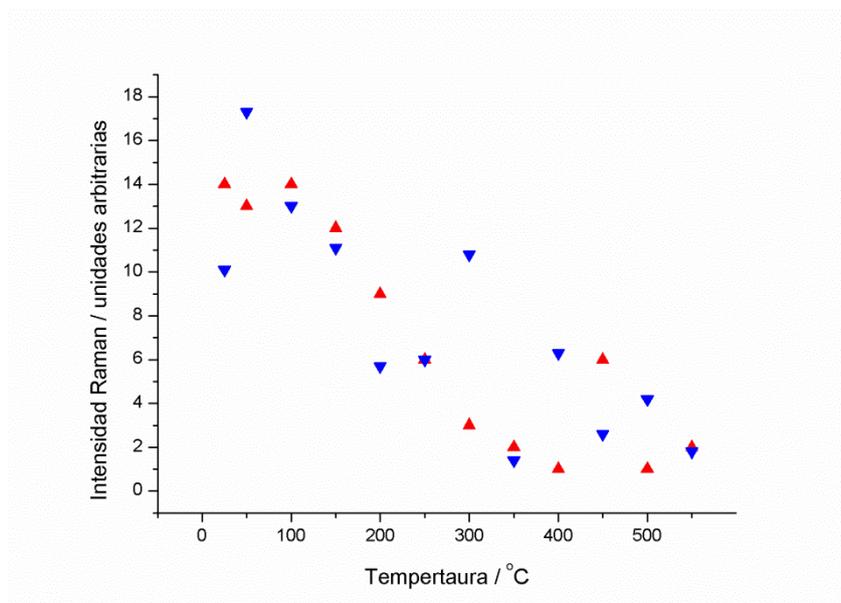


Figura 193. Variación de la intensidad Raman de la banda a 710 cm^{-1} de hematites de referencia con la temperatura. Los triángulos rojos corresponden al proceso de calentamiento, los triángulos azules al de enfriamiento.

2.4. Banda a 1312 cm⁻¹

En la Fig. 194 se muestra el comportamiento de la intensidad de la banda Raman de hematites a 1312 cm⁻¹ con la temperatura a lo largo de los dos procesos de calentamiento y enfriamiento.

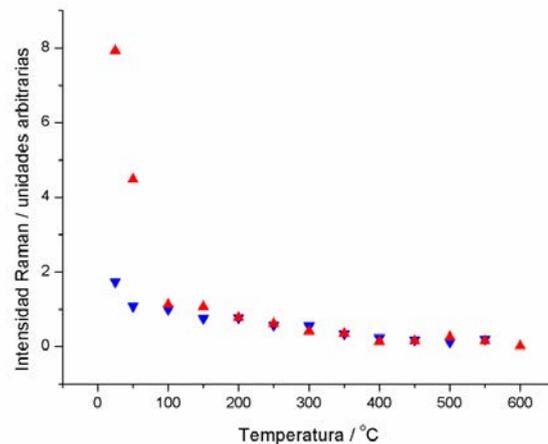


Figura 194. Variación de la intensidad Raman de la banda a 1312 cm⁻¹ de hematites de referencia con la temperatura. Los triángulos rojos corresponden al proceso de calentamiento, los triángulos azules al de enfriamiento.

El comportamiento de la intensidad con la temperatura es similar a la de la banda a 610 cm⁻¹ mostrada en la Fig. 187. Sin embargo, para la banda a 1312 cm⁻¹ existe una caída más brusca de intensidad en el calentamiento que en el enfriamiento.

3.- Anchura media de las bandas Raman, $\Delta\nu_{1/2}$, con la temperatura

3.1. Banda a 610 cm⁻¹

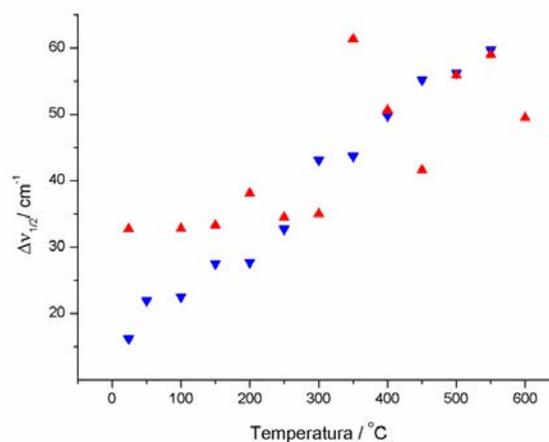


Figura 195. Variación de la anchura media de la banda a 610 cm⁻¹ de hematites de referencia al calentar (triángulos rojos) y al enfriar (triángulos azules).

En la Fig. 195 se muestra la representación de la variación de la anchura media de banda en los procesos de calentamiento y enfriamiento para la banda a 610 cm^{-1} . En ambos procesos la anchura media es mayor a mayores temperaturas.

3.2. Banda a 660 cm^{-1}

En la Fig. 196 se muestra la variación de la anchura media de las bandas alrededor de 660 cm^{-1} .

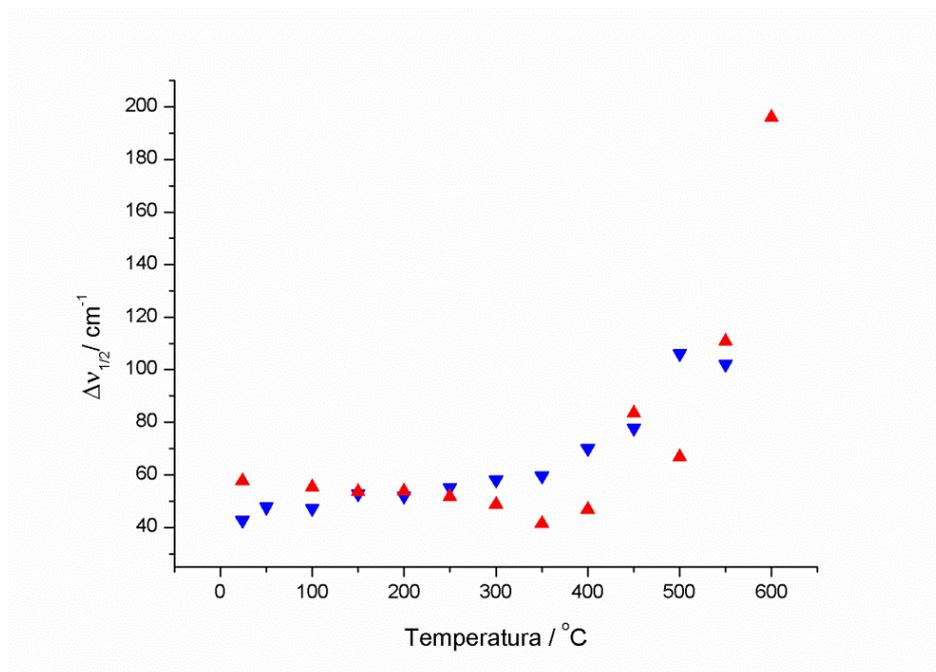


Figura 196. Variación de la anchura media de la banda a 660 cm^{-1} de hematites de referencia al calentar (triángulos rojos) y al enfriar (triángulos azules).

El comportamiento en ambos procesos es similar; sin embargo muestran una tendencia diferente a la encontrada para la banda a 610 cm^{-1} .

3.3. Banda a 715 cm^{-1}

En la Fig. 197 se muestra la variación de la anchura media de las bandas alrededor de 715 cm^{-1} .

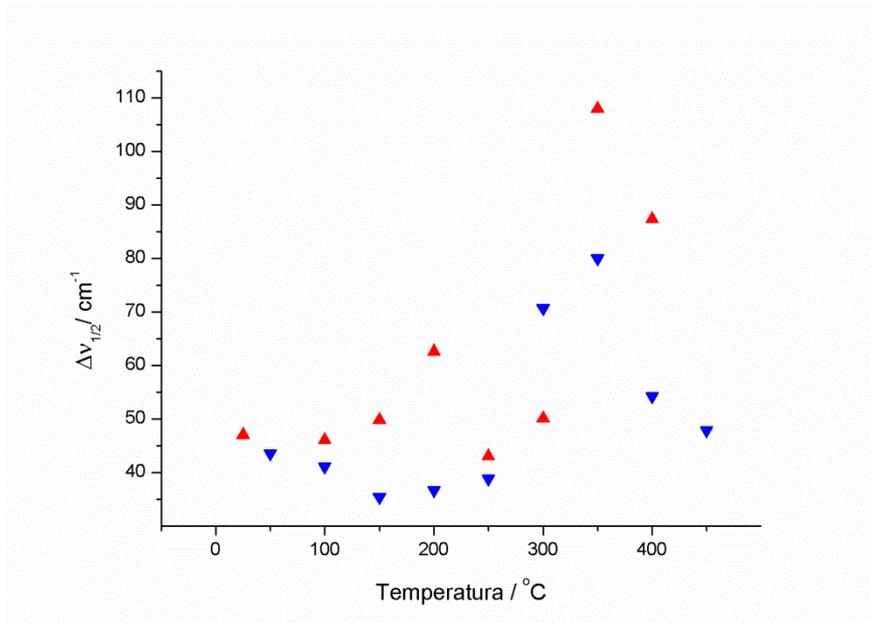


Figura 197. Variación de la anchura media de la banda a 715 cm⁻¹ al calentar hematites de referencia (triángulos rojos) y al enfriar (triángulos azules).

3.4. Banda a 1312 cm⁻¹

En la Fig. 198 se expone el hábito de la variación de la anchura media de la banda a 1312 cm⁻¹. El comportamiento se asemeja al de la banda a 610 cm⁻¹ mostrado en la Fig. 195 en la que se observa un hábito próximo a la linealidad.

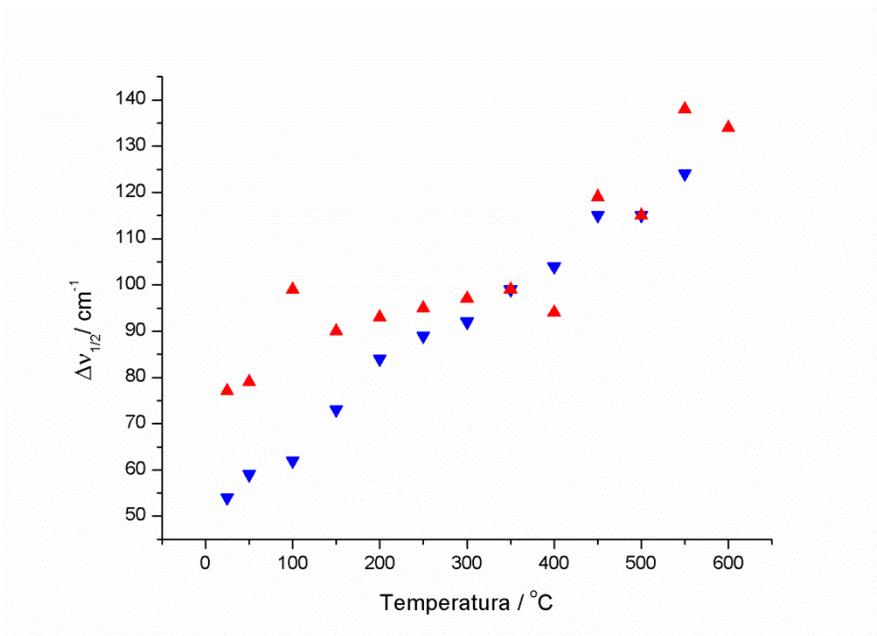


Figura 198. Variación de la anchura media de la banda a 700 cm⁻¹ al calentar hematites de referencia (triángulos rojos) y al enfriar (triángulos azules).

Se observan algunas diferencias en el comportamiento de las tres bandas, 610, 660 y 715 cm^{-1} , tanto en desplazamiento en el número de ondas Raman como en intensidad y anchura media. Observando las características de cada banda en función de la temperatura se puede constatar lo siguiente:

- Las bandas Raman se desplazan a menores números de ondas al aumentar la temperatura, Fig. 187. La banda a 610 cm^{-1} muestra un desplazamiento del máximo al aumentar la temperatura progresivo donde el desplazamiento del máximo a mayores números de ondas es prácticamente lineal. El desplazamiento de la banda a 660 cm^{-1} es similar pero de forma poco progresiva y no lineal, Fig. 188. Con el proceso de enfriamiento y solo a partir de los 300 °C hasta temperatura ambiente existe un hábito lineal del desplazamiento de las bandas. La banda alrededor de los 715 cm^{-1} también experimenta ese desplazamiento con la temperatura pero en ningún caso de forma lineal, Fig. 189. La banda a 1312 cm^{-1} también tiene ese comportamiento en el desplazamiento del máximo del número de ondas, mostrando un gráfico similar al encontrado para la banda a 610 cm^{-1} , Fig. 190.
- La intensidad en el máximo de la banda a 610 cm^{-1} tanto en el calentamiento como en el enfriamiento muestra un decrecimiento en caída brusca con la temperatura, Fig. 191. La intensidad de la banda a 660 cm^{-1} también muestra un descenso al aumentar la temperatura en ambos procesos de calentamiento y enfriamiento pero no con un hábito como el de la banda anterior, sino más lineal, Fig. 192. La intensidad de la banda a 715 cm^{-1} muestra un comportamiento más errático que las otras dos bandas, Fig. 193. La banda a 1312 cm^{-1} se comporta con la intensidad de forma muy parecida a la de la banda a 660 cm^{-1} , Fig. 194.
- La anchura media experimenta diferentes comportamientos. La variación de la anchura media de la banda a 610 cm^{-1} cuando se calienta la hematites tiene un comportamiento aparentemente aleatorio, sin ninguna correlación matemática clara; sin embargo para el proceso de enfriamiento se observa cierta linealidad, Fig. 195. La banda a 660 cm^{-1} ofrece datos en los que la variación de la anchura media permanece prácticamente estable hasta los 400 °C y a partir de esa temperatura hasta los 600 °C experimenta un brusco incremento. En el proceso de descenso de temperatura la anchura media va disminuyendo desde los 550 °C hasta los 25 °C de forma progresiva aunque no del todo lineal, Fig. 196. La anchura media de la banda a 715 cm^{-1} oscila en un intervalo de unos 20 cm^{-1} hasta los 300 °C; a partir de ahí la anchura aumenta considerablemente. Para el proceso de enfriamiento y salvo a 25 °C la anchura media de banda permanece estable con un valor de unos 50 cm^{-1} , Fig. 197. De igual manera que con la intensidad, la banda a 1312 cm^{-1} muestra una analogía en el comportamiento de la variación de la anchura media con la banda a 660 cm^{-1} , Fig. 198.

De estas observaciones se deduce que la banda Raman esperada teóricamente a 610 cm^{-1} tiene un comportamiento, aparentemente, más regular que el de las bandas a 660 y 700 cm^{-1} . Este hecho se observa especialmente en el desplazamiento de bandas y en la variación de la anchura media de banda durante el proceso de enfriamiento. La banda a 1312 cm^{-1} tiene similitudes con el comportamiento de la banda a 610 cm^{-1} para el desplazamiento del máximo de banda y sin embargo muestra un hábito más parecido al de la banda a 660 cm^{-1} para la intensidad y la anchura media.

Discusión de los resultados del experimento de la dependencia del espectro con la temperatura

El calentamiento en un mineral cristalino puede llegar a generar defectos puntuales en la red. Son discontinuidades que pueden involucrar a uno o varios tipos de átomos. Durante el calentamiento los átomos ganan energía de vibración, los enlaces se debilitan y las fuerzas de cohesión dentro y fuera de la celda unidad cada vez son menores; este hecho provoca que se pierda progresivamente la geometría del cristal. En el extremo de este comportamiento aparece la fusión primero y la evaporación después, cuando ya no existe ordenación interna de la matriz mineral y los átomos dejan de formar parte de la celda unidad definida.

El desplazamiento de las bandas Raman en una muestra cristalina puede tener varias causas, entre ellas la temperatura, la falta de estequiometría, un aumento en la longitud de enlace, el tamaño de grano o el estrés al que haya sido sometida la muestra^[37,54]. El desplazamiento observado hacia menores números de ondas con la temperatura en la hematites resulta coherente con la expresión matemática del oscilador armónico más sencilla que relaciona el número de ondas de la vibración de dos átomos enlazados con la constante de fuerza del enlace, ecuación [5]. Si el enlace se debilita, la constante de fuerza es menor y por lo tanto el número de ondas también se ve desplazado a valores más bajos de números de ondas^[162].

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad [5]$$

La ecuación anterior expresa la frecuencia de un oscilador armónico diatómico, donde $\bar{\nu}$ es el número de ondas, c la velocidad de la luz, K la constante de fuerza del enlace y m_1 y m_2 las masas de los átomos enlazados.

El modelo armónico para las vibraciones de moléculas diatómicas es solo una primera aproximación que necesita contribuciones de anarmonicidad para mejorar sus predicciones. Para moléculas de más de dos átomos el modelo es aún más limitado, la naturaleza de las vibraciones es más compleja y los cálculos también lo son; sin embargo las constantes de fuerza de los enlaces siguen siendo proporcionales al número de ondas por lo que la discusión sobre el desplazamiento del número de ondas de las bandas Raman es factible también en esas condiciones.

Como se ha dicho, durante el proceso de calentamiento se favorece la evolución de la hematites hacia el desorden del cristal. Un desorden que puede devenir no necesariamente de forma continua, sino en fases. Cabría esperar un comportamiento inverso al enfriar la muestra de hematites, pero el proceso de reordenación no tiene por qué seguir necesariamente las mismas fases o camino que el de desorden.

Por otro lado, la intensidad de una banda puede variar en varios órdenes de magnitud dependiendo de la polarizabilidad de los enlaces, de la simetría del cristal, de la temperatura y de la fuente de excitación^[54].

En cuanto a la variación de la anchura media de banda, este parámetro está relacionado con el grado de cristalización de la muestra: cuanto más ancha es la banda más desorden estructural tiene la muestra. Por contra, cuanto más estrecha es la banda más ordenada es su estructura cristalina. En un cristal perfectamente ordenado el entorno que "ve" un determinado oscilador

es el mismo en todo el cristal, las interacciones a las que está sometido son las mismas y el modo de vibración da lugar a bandas estrechas. Pero si el cristal se desordena o llega a un estado amorfo las interacciones que sufre el oscilador pueden variar dependiendo del lugar de la muestra en el que se encuentre, lo que provoca desviaciones en su frecuencia de vibración, y ensanchamientos de la banda del modo considerado. Por otro lado, la anchura media de una banda de vibración está relacionada con la vida media del estado de vibración excitado ^[163,164]. Precisamente, una forma de estimar el tiempo de relajación, τ , de un estado excitado es a partir de la anchura media, $\Delta\nu_{1/2}$, de la banda a la que da lugar la transición energética en la que interviene. Entre ambas magnitudes se establece una relación inversa, el tiempo de relajación de estados de vibración es del orden de los picosegundos (ps), y la anchura media de la banda se expresa en unidades de frecuencia, donde ω sería la frecuencia en ps^{-1} , ecuación [6]:

$$\tau = \frac{1}{\Delta\omega_{1/2}} \quad [6]$$

Los procesos de relajación vibracional, en particular los reorientacionales, se ven favorecidos con el aumento de la temperatura ^[163,164], lo que provoca tiempos de relajación más cortos y un ensanchamiento de las bandas en las que interviene el estado excitado.

El desorden en estado sólido, en particular en los minerales cristalinos, da lugar a pérdidas de simetría en las bandas Raman. El comportamiento de las bandas en la región espectral estudiada muestra cierto hábito lineal en el estrechamiento de la banda a 610 cm^{-1} durante el proceso de enfriamiento propio de un reordenamiento cristalino, Fig. 195. Se observa sin embargo cierta estabilidad en los valores de $\Delta\nu_{1/2}$ para las otras dos bandas a 660 y 715 cm^{-1} en un intervalo de números de ondas de $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$, Figs. 196 y 197.

En espectroscopía Raman de sólidos se considera generalmente que bandas intensas, estrechas y simétricas denotan un sólido de estructura cristalina bien ordenada. En el caso de la hematites se relaciona la banda a 412 cm^{-1} en cuanto a posición y anchura con el grado de cristalización de toda la muestra ^[54,150]. La comparación del comportamiento de las bandas estudiadas en el intervalo de 600 a 800 cm^{-1} con el de la banda a 412 cm^{-1} e incluso con la de 228 cm^{-1} (otra banda intensa del espectro Raman de hematites) puede ayudar a la interpretación de las bandas no asignadas a 660 , 715 y 1312 cm^{-1} al cristal de hematites. Las bandas a 412 y 228 cm^{-1} están siempre presentes en los espectros de hematites con una intensidad variable pero apreciable en todos los casos.

A continuación se hace un análisis de esas bandas con respecto al desplazamiento, intensidad y anchura media con la temperatura que servirá para compararlas con las estudiadas en el apartado anterior.

Banda a 412 cm^{-1}

Desplazamiento con la temperatura de la banda a 412 cm^{-1}

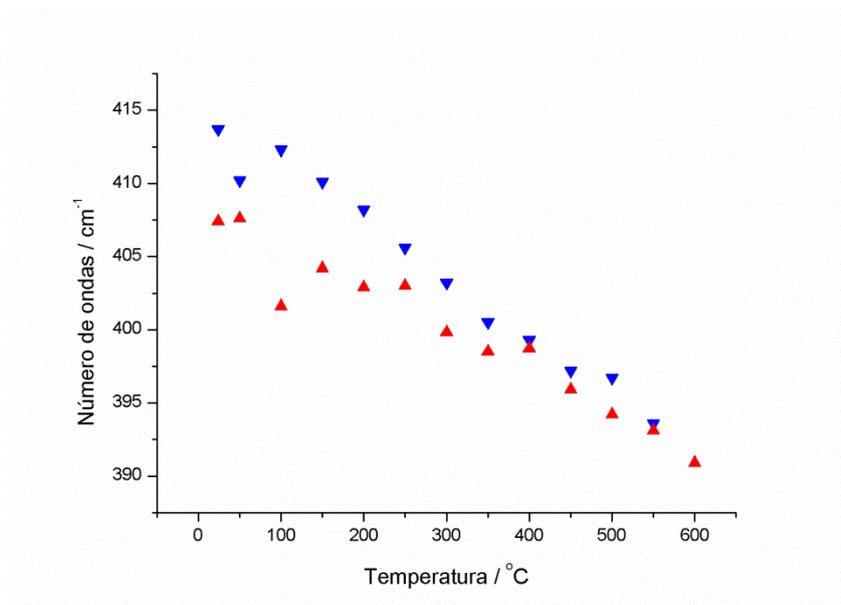


Figura 199. Gráfico de la variación del máximo de la banda Raman a 412 cm^{-1} de hematites de referencia en el calentamiento (triángulos rojos) y durante el enfriamiento (triángulos azules).

Las Fig. 199 muestra el comportamiento del desplazamiento de la banda Raman a 412 cm^{-1} con la temperatura, gráfico que es similar al de la banda a 610 cm^{-1} . En el caso de la banda a 412 cm^{-1} , tanto en el calentamiento como en el enfriamiento se observa una cierta linealidad en el hábito de los datos.

Variación de la intensidad en el máximo con la temperatura de la banda a 412 cm^{-1}

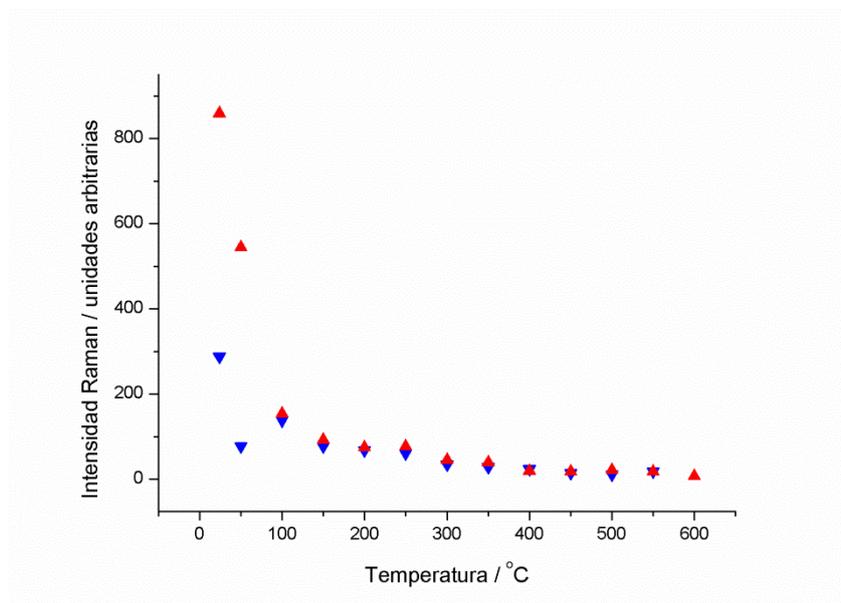


Figura 200. Variación de la intensidad de la banda Raman a 412 cm^{-1} de hematites de referencia en el calentamiento (triángulos rojos) y durante el enfriamiento (triángulos azules).

En la Fig. 200 se aprecia la caída brusca de intensidad en los primeros 100 °C y una relativa baja intensidad sostenida para los datos a partir de esa temperatura hasta los 600 °C. Los datos de la intensidad en el enfriamiento están en un intervalo de intensidad más corto que los del calentamiento cuyos dos primeros datos aparecen a intensidad notable.

Variación de la anchura media con la temperatura de la banda a 412 cm⁻¹

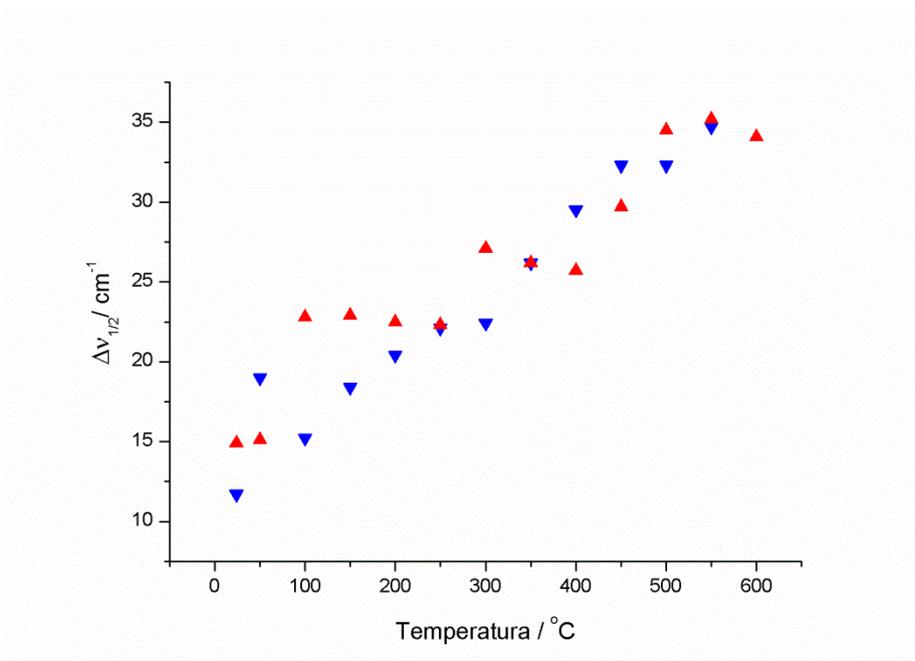


Figura 201. Variación de la anchura media de la banda Raman a 412 cm⁻¹ de hematites de referencia en el calentamiento (triángulos rojos) y durante el enfriamiento (triángulos azules).

El comportamiento es claramente similar al de la banda a 610 cm⁻¹, pero con un hábito en los datos mucho más cercano a la linealidad en el proceso de enfriamiento.

Banda a 228 cm⁻¹

Desplazamiento con la temperatura de la banda a 228 cm⁻¹

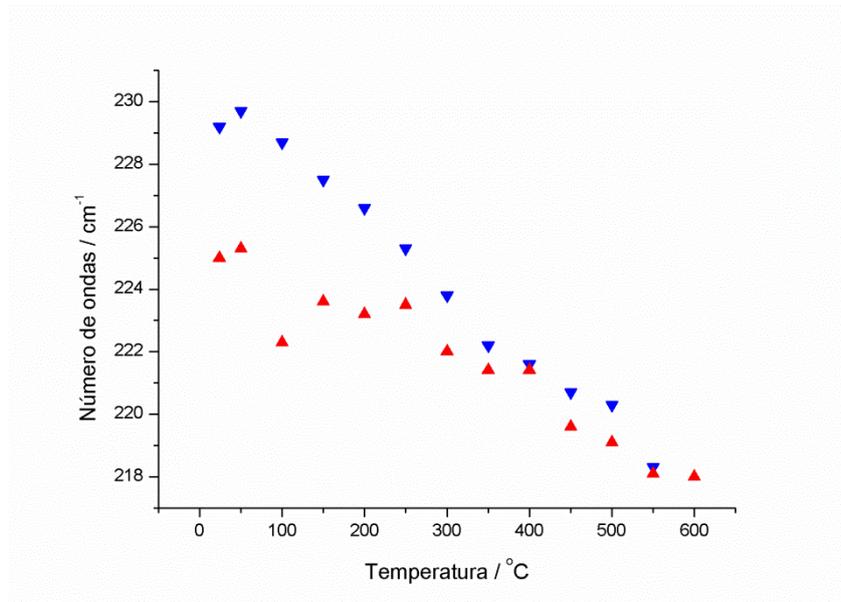


Figura 202. Gráfico de la variación del máximo de la banda a 228 cm^{-1} en el calentamiento (triángulos rojos) y durante el enfriamiento (triángulos azules).

Como se puede observar la banda a 228 cm^{-1} experimenta un desplazamiento del máximo similar al que muestran los de las bandas a 412 cm^{-1} y a 610 cm^{-1} .

Variación de la intensidad en el máximo con la temperatura de la banda a 228 cm^{-1}

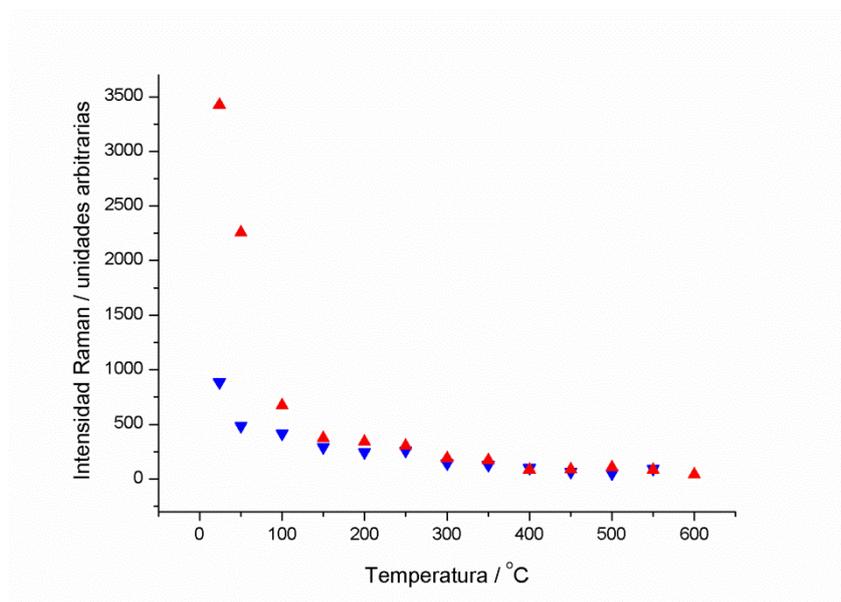


Figura 203. Variación de la intensidad Raman de la banda a 228 cm^{-1} de hematites de referencia en el calentamiento (triángulos rojos) y durante el enfriamiento (triángulos azules).

Variación de la anchura media con la temperatura de la banda a 228 cm^{-1}

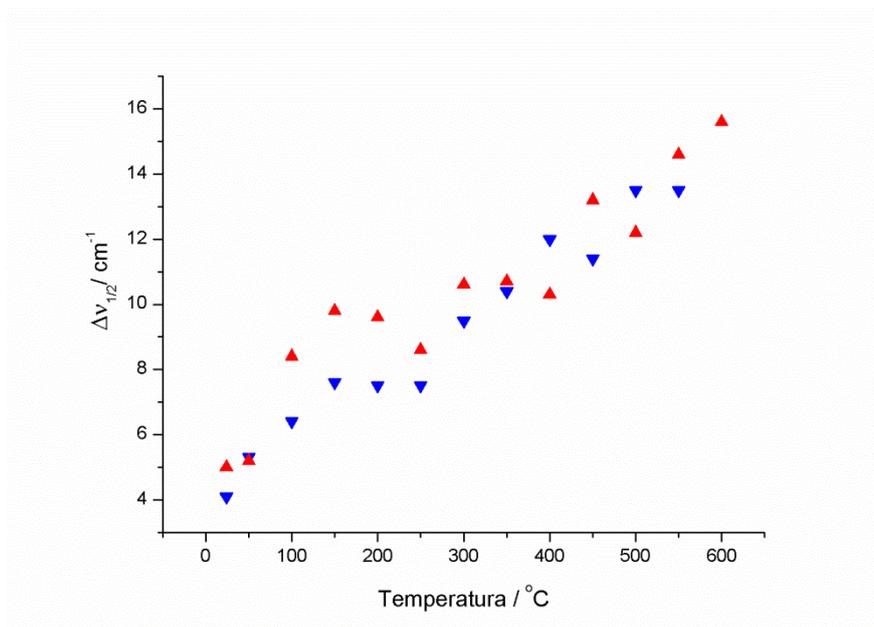


Figura 204. Variación de la anchura media de la banda Raman a 228 cm^{-1} de hematites de referencia en el calentamiento (triángulos rojos) y durante el enfriamiento (triángulos azules).

En las Fig. 204 de nuevo se aprecia una progresión muy similar en los datos de la anchura media de banda a los obtenidos para las bandas a 412 y 610 cm^{-1} .

Interpretación de los resultados

Las bandas Raman de hematites a 228 , 412 y 610 cm^{-1} tienen un hábito frente a la temperatura parecido. Por otra parte la intensidad decae de forma brusca hasta los 150 °C aproximadamente en las tres bandas Raman mencionadas debido a la pérdida de población del estado fundamental. Por lo que respecta al comportamiento de la banda a 660 cm^{-1} desdoblada en dos bandas a 660 y 715 cm^{-1} aproximadamente, no se puede establecer una conclusión porque no se aprecia un hábito claro en el comportamiento de los parámetros de esta banda con T , si bien tampoco se ve muy diferente al de las otras bandas: decrece el número de ondas al aumentar la temperatura y viceversa en el enfriamiento, y su anchura media de banda e intensidad también van en la misma dirección que la que siguen las bandas que hemos tomado de referencia, si bien es cierto que por ser su señal más pobre dan gráficos aparentemente menos ordenados.

Algunos autores^[25,86] proponen la presencia de magnetita, Fe_3O_4 , como impureza en la matriz de hematites. Otros^[150] relacionan el tamaño de grano con la aparición de la banda a 660 cm^{-1} y sugieren además que su presencia podría ser debida a alguna de las fases correspondientes a magnetita o maghemita. A la luz de esta idea y con los datos obtenidos en el análisis de bandas anteriores se inició un estudio más detallado de las fases de magnetita y maghemita para comprobar si efectivamente la banda a 660 cm^{-1} y su hombro a 715 cm^{-1} podían estar relacionados con alguna de estas fases.

La maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tiene un perfil espectral Raman pobre en el entorno de 600 a 800 cm^{-1} , que es donde ofrece su señal más intensa apareciendo como una banda ancha con dos picos como se muestra en la Fig. 212^[86,167]. De hecho se considera suficiente observar una banda ancha y poco definida a 700 cm^{-1} para identificar la maghemita^[122,156,165,166]. Estos dos picos a 665 y 725 cm^{-1} son coincidentes con las dos bandas ocultas bajo la envolvente de la banda a 660 cm^{-1} en los espectros de hematites estudiados en esta tesis en esa misma zona. En la magnetita, Fe_3O_4 , su pico de máxima intensidad está a 665 cm^{-1} ; sin embargo esta banda no justifica la doble banda que contiene la banda a 660 cm^{-1} encontrado en la hematites. Es una estructura más alejada de la hematites por su diferente proporción atómica y por contener iones de diferente carga, Fe^{2+} y Fe^{3+} . Es bien conocida la transición que provoca el calentamiento o la pulverización en muestras de magnetita [7]:



De los tres óxidos de hierro la magnetita es la termodinámicamente menos estable. Estudios recientes han descartado que la banda a 660 cm^{-1} se atribuya a la magnetita^[121,166]. La fase de maghemita, que es la más cercana a la hematites, mantiene idéntica proporción atómica y la ausencia de iones Fe^{2+} que sí están presentes en la magnetita. Se conoce que la maghemita no es la fase más estable termodinámicamente; sin embargo, algunas particularidades a tener en cuenta podrían justificar su presencia en una muestra de hematites. Es conveniente recordar que la $\mu\text{-ER}$ analiza las partículas de la superficie de la muestra donde, para muestras tratadas mecánicamente o térmicamente, la simetría de la celda unidad puede alterarse. La estructura cristalina de los minerales toma especial relevancia en el estudio espectroscópico por la influencia de la red cristalina en el comportamiento de las bandas, el empaquetamiento cristalino y su estabilidad termodinámica. Como se ha mencionado anteriormente, algunos estudios previos^[150] relacionan el tamaño de grano con la aparición de la banda a 660 cm^{-1} y con otra a 690 cm^{-1} ; cuanto más pequeña es la muestra, las bandas aparecen con más intensidad. Así, para partículas desde los 0,005 μm hasta 0,030 μm la fase de óxido de hierro que aparece en el proceso de formación de hematites es la maghemita, mientras que para tamaños mayores de 0,030 μm aparece hematites. La red cristalina se rompe en la superficie de las partículas, de manera que las imperfecciones de la red suelen ser más frecuentes en dicha superficie. En muestras pulverulentas, al disminuir el tamaño de grano disminuye el tamaño de la red, pero aumenta la superficie de muestra de la que se obtiene información espectroscópica, y por tanto la contribución de las imperfecciones al espectro resultante.

Las Tablas 23 y 24 muestran los modos de vibración de ambas fases cristalinas.

Tabla 23. Números de ondas calculados y observados para los modos normales de la magnetita. ^[154]

Calculados /cm ⁻¹	Observados /cm ⁻¹	Simetría modo normal	Actividad espectroscópica	Iones involucrados*
231	210	T _{1u}	IR	A, B, O
241	193	T _{2g}	Raman	A, O
296	308	T _{2g}	Raman	O
326	270	T _{1u}	IR	A, B, O
360	350	T _{1u}	IR	A, B, O
505		E _{1g}	Raman	B, O
581	540	T _{2g}	Raman	A, O
491	560	T _{1u}	IR	A, B, O
666	670	A _{1g}	Raman	O (banda intensa)

*A=Fe³⁺, B=Fe²⁺, O=O²⁻

Tabla 24. Números de ondas calculados y observados para la maghemita ^[156]

Calculados /cm ⁻¹	Óxido puro /cm ⁻¹ [165]	Obs. /cm ⁻¹	Simetría modo normal	Actividad espectroscópica	Iones involucrados
212			T _{2u}	IR	Fe ³⁺ , O ²⁻
356	344	350	T _{1g}	Raman	Fe ³⁺ , O ²⁻ (banda ancha)
362		319	T _{2u}	IR	Fe ³⁺ , O ²⁻
440	390	440	T _{2u}	IR	Fe ³⁺ , O ²⁻
493	507	500	E	Raman	Fe ³⁺ , O ²⁻ (banda ancha)
523	665	553	T _{2u}	IR	Fe ³⁺ , O ²⁻
695	721	700	A ₁	Raman	Fe ³⁺ , O ²⁻ (banda ancha)

En la Fig. 205 se muestra un espectro de referencia de magnetita tomado de la base de datos del proyecto RRUFF ^[87].

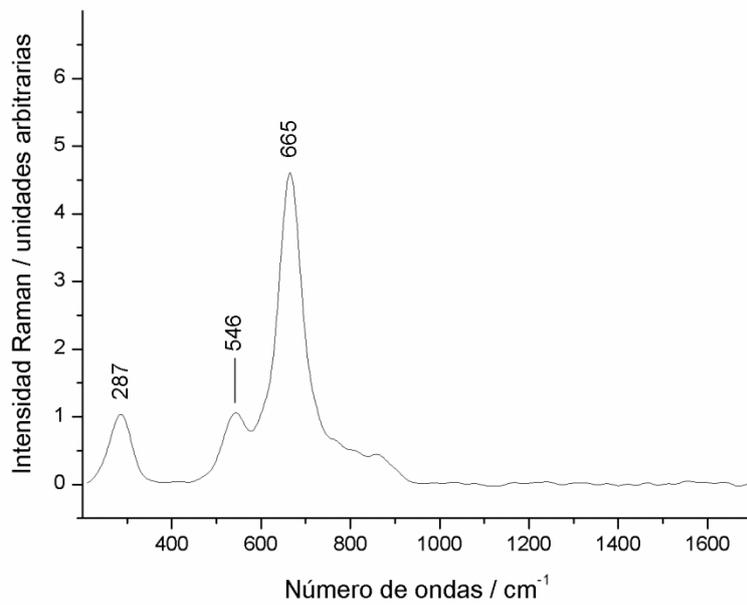


Figura 205. Espectro de magnetita tomado de la base de datos del proyecto RRUFF.

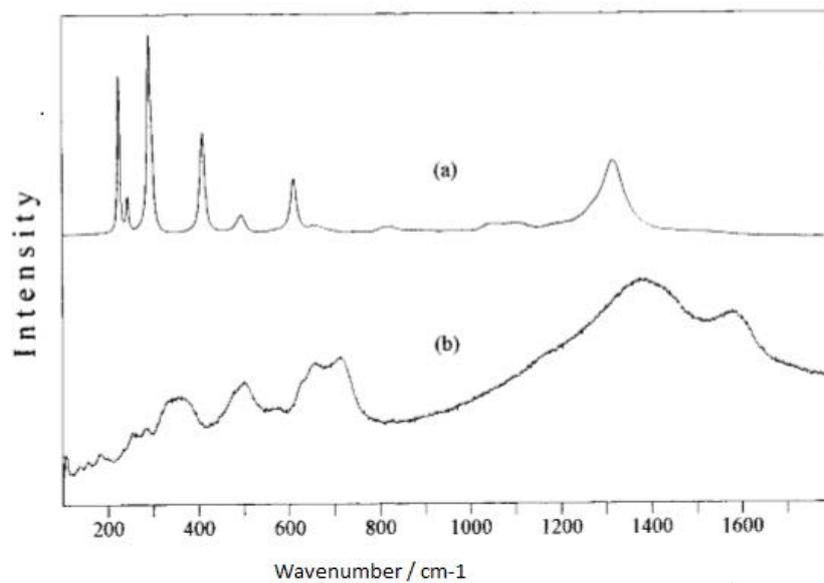


Figura 206. Espectros de a) hematites y b) maghemita ^[86].

No obstante, la coincidencia de la región estudiada del espectro con las bandas principales de maghemita no justificaba plenamente que existiera esa fase cristalina en la hematites, por lo que se optó por hacer un análisis de DRX de una muestra en polvo de la hematites de referencia usada en el ensayo de calentamiento. Los resultados revelaron que existían dos fases: un 91% de hematites y un 9% de goethita. En la Fig. 207 se muestra el espectro DRX de la muestra de hematites de referencia en polvo. La ausencia de maghemita en el espectro DRX descartó definitivamente la presencia de esta fase como causante de la doble banda a 660-715 cm^{-1} en la hematites.

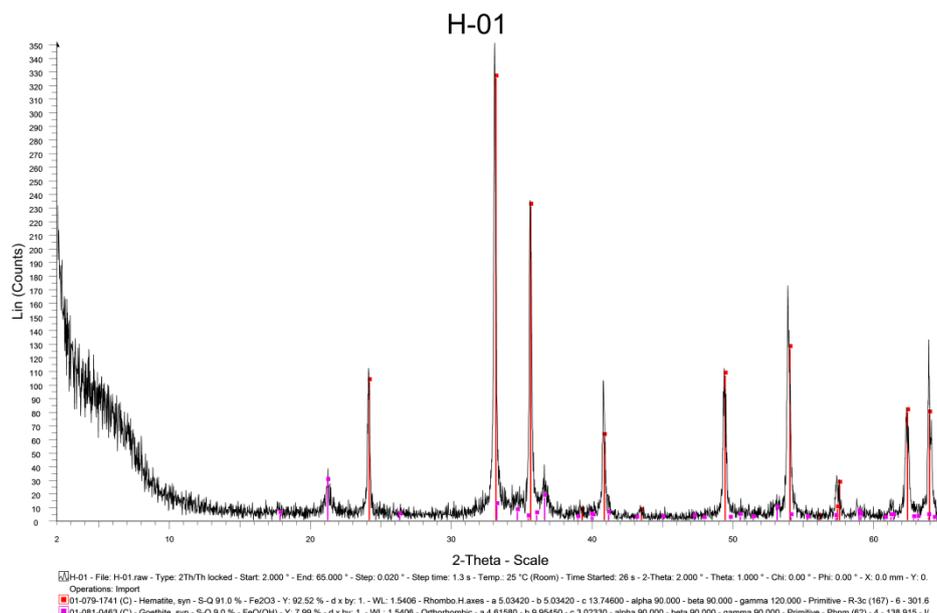


Figura 207. Espectro DRX de la muestra en polvo de hematites de referencia.

No había por tanto una fase diferente a la hematites (salvando el pequeño porcentaje de goethita que no se observa en los espectros Raman). De esta forma no se puede justificar la banda a 660 cm^{-1} como parte de una nueva fase cristalina y se apunta preferentemente al desorden del cristal. La alteración de la geometría de la celda unidad de la hematites puede ser provocada tanto por calentamiento como por molturación de la muestra. Los pigmentos que se estudiaron en el apartado de *Resultados*, y la mayor parte de pigmentos en pintura rupestre, han sufrido muy probablemente el estrés mecánico de la molturación en su elaboración. Desde el Paleolítico, ^[35] los artistas prehistóricos sabían que un pigmento muy finamente dividido tenía una gran capacidad de recubrimiento en el panel rocoso, potenciando su adherencia y por tanto la garantía de su permanencia a lo largo del tiempo. Así, llegaban a conseguir pigmentos con tamaños de grano inferiores a $1\ \mu\text{m}$ ^[35].

Existe otra banda en el espectro de hematites que aparece prácticamente siempre aunque con muy poca intensidad pero que merece especial mención. En la Figs. 176 y 179, donde se pueden ver espectros de hematites de los yacimientos y de la hematites de referencia, se aprecia en la región alrededor de los 818 cm^{-1} una débil banda. Esta banda no se menciona explícitamente en la literatura científica; sin embargo, al hacer el estudio del desplazamiento de sus números de ondas con la temperatura se observó que tiene un comportamiento inverso al del resto de bandas estudiadas; es decir, al aumentar la temperatura, se desplaza a mayores números de ondas y al enfriarse se desplaza a menores números de ondas, Fig. 208.

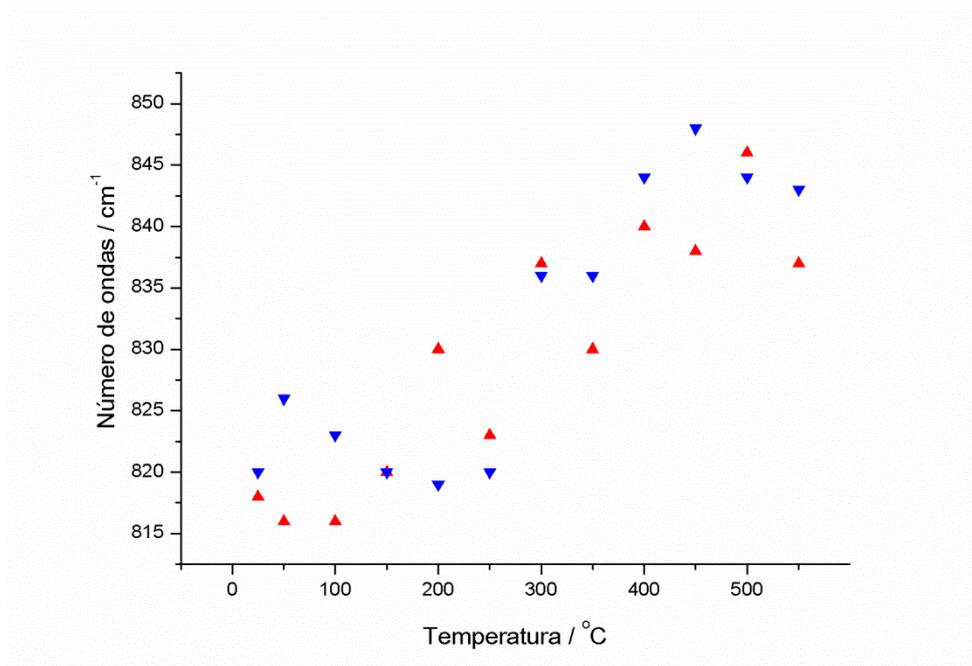


Figura 208. Variación del máximo de la banda Raman a 818 cm^{-1} de hematites de referencia en el calentamiento (triángulos rojos) y durante el enfriamiento (triángulos azules).

El origen de esa banda es desconocido aunque se sabe por estudios previos ^[159] que la región alrededor de los 800 cm^{-1} no es la zona donde se esperan bandas de interacción de magnones, que aparecen en la región del espectro entre los 1500 y 1600 cm^{-1} . El comportamiento con la temperatura en sentido contrario al del resto de bandas del espectro descarta el acoplamiento de fonones o un sobretono, así como bandas de combinación. En cuanto a las bandas calientes, que parten de una población de nivel excitado, muestran un aumento de intensidad con la temperatura, pero este parámetro no ha podido ser medido adecuadamente debido a la pobre señal de la banda. En cualquier caso, el hecho no justificaría por sí mismo el sentido con que se desplaza esta banda con la temperatura. Este hecho es reseñable y merecería un estudio más pormenorizado de esa banda y su comportamiento pero esta cuestión excede los objetivos de la presente tesis.

Evolución con el tiempo de la muestra de hematites que se sometió al experimento de calentamiento

Los resultados del estudio de calentamiento de hematites comercial que han sido discutidos en el apartado anterior arrojan luz sobre varios aspectos relacionados con la hematites. En primer lugar, después del ensayo de calentamiento resulta llamativa la diferencia de números de ondas entre las bandas de la hematites de referencia medidas a temperatura ambiente antes y después de acabar el experimento de calentamiento, apareciendo estas últimas a mayores números de ondas al final del experimento, Tabla 25. Sin embargo, el registro del espectro Raman de la misma pastilla de hematites de referencia usado en el ensayo de calentamiento realizado casi dos años más tarde mostró que todas las bandas se habían desplazado significativamente a números de ondas más bajos, lo que quizá podría interpretarse como un cambio en la estructura del cristal con el transcurso del tiempo. La magnitud de estos desplazamientos se detalla en la Tabla 25.

Tabla 25. Relación de bandas de hematites de referencia medidas a temperatura ambiente antes y después del proceso de calentamiento.

Hematites de referencia	Número de ondas / cm ⁻¹							
Antes del proceso de calentamiento (14-may-14)	225	243	290	408	495	609	657	1312
Después del proceso de calentamiento (14-may-14)	229	248	295	413	500	614	660	1320
Después del proceso de calentamiento (18-mar-16)	220	239	286	404	491	605	655	1315

Puesto que en todos los yacimientos se hallaron espectros de hematites, se hizo un tratamiento estadístico del número de ondas del máximo de las bandas Raman obteniéndose la media de su valor para cada banda y la correspondiente desviación estándar, Tabla 26. Este tratamiento nos da una idea del segmento de números de ondas en el que es más probable encontrar las bandas Raman de hematites en pigmentos de pintura rupestre. Los espectros Raman tomados a temperatura ambiente después del ensayo mostraron un aumento típico en el número de ondas de unos 4 cm⁻¹ respecto a los valores que tenían antes del calentamiento, es decir, del orden de la desviación estándar de la media.

Tabla 26. Datos estadísticos de las bandas Raman de hematites encontradas en los distintos yacimientos.

	Números de ondas / cm ⁻¹							
Media	226	246	294	409	495	610	659	1318
Desviación estándar	± 4	± 3	± 5	± 5	± 4	± 5	± 5	± 9
Valor inferior del intervalo	222	243	289	404	491	605	654	1309
Valor superior del intervalo	230	249	299	414	499	615	664	1327

Esta diferencia en números de ondas para la hematites tratada con calor de aquella no calentada merecía un estudio más detallado. En la Tabla 27 se muestra una relación de los números de ondas a los que aparece la hematites en todas las muestras de todos los yacimientos analizados en esta tesis. Se marcan en negrita los espectros Raman cuyos números de ondas están próximos a los encontrados en la hematites de referencia 22 meses después de haberla sometido al calentamiento.

Tabla 27. Relación de bandas de hematites de cada uno de los yacimientos. Marcados en negrita los espectros Raman de hematites que aparecen a números de ondas cercanos al espectro Raman de hematites de referencia medido dos años más tarde del ensayo de calentamiento.

Yacimiento	Número de ondas / cm ⁻¹							
Europa	225	246	295	410	492	610	658	1321
Remacha	225	246	295	410		610	658	1316
			292	410		613		
Europa	222	241	288	405	492	606	653	1306
El Reno	230	250	299	415	499	616	664	1321
	228		298	412		612	661	1321
	220		287	402		607	651	1315
	224		289	401		607	657	1303
	220		287	402		607	651	1315
	224		289	401		607	657	1303
	217		280	396		600	656	1308
Europa	230		300	414		620	667	1329
Francia	230		299	414		620	673	1337
	226		291	404		607	664	1315
	221		291	406		612	658	1330
	215		281	394		600	651	1301
	229		295	412		613	662	1315
	229		297	408		610	660	1318
	230	249	297	416	503	616		1325
	232		297	416		618	663	
África	225		289	408		610		1312
	222	242	289	407	495	608		1316
	223		289	407	499	610		1319
	225		295	408		609	661	1318
	233	252	299	417		618	670	1323
	229		298	413		615	663	1326
	227		296	413		614	664	1322
	228	248	297	412		612	662	1318
			295	410		610	660	1318
	224		289	407		608	657	1320
	228	249	297	412	495	612	662	1321
	228	249	297	412		613	661	1320
	230		299	416		617	664	
América	228		292	409		612	658	1314
			295	410		609	659	1316
	223	242	291	407		608	658	1312
	222		288	404		609	652	1344
	227	247	293	411		612	664	1318
	229		297	413		622	667	1341
	224	243	292	407		610	657	1318
	224		289	405		607	653	1312
	222	241	289	406		609	658	1316
	224	243	292	406		607	658	1308
	227	246	295	410	490	611	662	1318
China	228	246	297	412		613	658	1319
	228	246	295	409		609	658	1309
	223	243	291	404		605	654	1305

La temperatura que se alcanzó en la pastilla de hematites de referencia nunca excedió los 600 °C, sufriendo durante el proceso de calentamiento un debilitamiento de los enlaces entre los átomos del cristal y por tanto un debilitamiento de la constante de fuerza que durante el enfriamiento fue restaurada, a la vista de los datos ofrecidos en el estudio de las bandas a 228, 412, 610, 660 y 715 cm^{-1} del apartado anterior. Pero esta recuperación de la fuerza de los enlaces y de la geometría del cristal sufrió un cambio en sentido inverso en un proceso termodinámicamente lento proporcionando, 22 meses más tarde, un perfil de espectro Raman con bandas a menores números de ondas que las de la hematites original sin tratamiento. Es decir, expuesta la pastilla de hematites de referencia al aire durante ese tiempo, se produjo un debilitamiento de las constantes de fuerza en los átomos del cristal que se tradujo en el desplazamiento de las bandas a menores números de ondas.

Algunos arqueólogos han tenido la sospecha de que en algún momento del proceso de elaboración de los pigmentos estos se han sometido a un calentamiento^[26]. Hasta ahora este punto no ha podido ser demostrado mediante μ -ER; sin embargo, fruto de este estudio con la hematites de referencia tenemos un punto de partida desde el que sugerir una hipótesis respecto al calentamiento de pigmentos. La temperatura del ensayo se puede obtener fácilmente en una hoguera al aire libre, donde se puede llegar a alcanzar unos 700 °C. Resultaba posible, por lo tanto, para el hombre prehistórico calentar los pigmentos a temperaturas próximas a las empleadas en el ensayo de calentamiento de hematites. Además, como se ha visto en el estudio de los yacimientos, prácticamente todos los pigmentos tienen un tamaño de grano muy pequeño que ronda el tamaño de grano del polvo de la hematites de referencia, es decir alrededor de 1 μm de diámetro, y han estado depositadas miles de años sobre un panel rocoso después de su elaboración.

Estas consideraciones hacen que sea posible establecer una analogía del comportamiento del mineral sometido al calentamiento con el de la hematites del arte rupestre. Ya que el máximo de las bandas medidas a temperatura ambiente después del proceso de calentamiento aparece a números de ondas menores que la hematites antes de haber sido calentada, se podría suponer que aquellos espectros Raman de hematites cuyas bandas aparezcan por debajo del valor mínimo para el intervalo de la media más/menos la desviación podrían ser posibles pigmentos en cuya elaboración haya habido una cocción. Los cristales del mineral sufrirían, por causas que se desconocen, un deterioro de las fuerzas de enlace de los átomos, que colocan los espectros Raman en menores números de ondas que los encontrados habitualmente. De esta forma, aquellos espectros cuyas bandas Raman estén en el límite de los valores mínimos expresados en la Tabla 27 podrían someterse a esta hipótesis. En la Tabla 27 se marcan en negrita los espectros que cumplen esta condición.

El segundo resultado del estudio muestra que la banda a 660 cm^{-1} tiene bajo su envolvente dos señales Raman diferenciadas, aunque no siempre apreciables. Se observa que el comportamiento de las bandas fruto de la descomposición de la banda a 660 cm^{-1} , a 660 y 715 cm^{-1} , es similar entre sí con respecto a los cambios de temperatura. Otro caso es el de la banda a 1312 cm^{-1} , cuyo comportamiento con respecto al desplazamiento del máximo de banda es análogo al de la banda a 610 cm^{-1} (perteneciente a la hematites), mientras que la intensidad integrada y la anchura media de banda se asemejan más a las de la banda a 660 cm^{-1} . Como se ha mencionado antes, la banda a 1312 cm^{-1} se ha asignado al acoplamiento de dos fonones.

Existen ciertas evidencias que muestran que las bandas a 660 y 715 cm^{-1} pertenecen a otra estructura cristalina diferente a la de hematites: no aparecen en los análisis de coordenadas normales y en los cálculos teóricos para Raman, y aunque es habitual encontrar la banda a 660 cm^{-1} en hematites natural y sintética, no está presente para hematites bien cristalizada. De las posibles estructuras cristalinas candidatas, la magnetita ha quedado descartada ya en otros estudios pues solo ofrece una señal intensa en esa región del espectro y no puede justificar el hombro que oculta una tercera banda Raman. Por otra parte la maghemita, cuya señal es pobre en Raman^[86,122], muestra una doble banda en la zona entre los 500 y los 800 cm^{-1} , constituye una fase previa a la formación de hematites por calentamiento o por tratamiento mecánico de molturación y, además, tiene la misma proporción atómica de Fe y O que el hematites, lo cual la hacía una buena candidata para justificar esas bandas. Sin embargo el espectro DRX mostró la ausencia de maghemita en la muestra en polvo de hematites de referencia usado para el ensayo, con lo que esta última opción quedó descartada. Se aboga, por tanto, por la hipótesis más extendida en la bibliografía que asigna la banda a 660 cm^{-1} a motivos de desorden cristalino.

4.2.1 Estudio termodinámico de equilibrios entre fases de hematites

Estos resultados evidencian la existencia de una geometría en el cristal distinta a la esperada para la hematites bien cristalizada. Esa alteración de la geometría de la celda unidad del cristal de hematites puede deberse a un desorden no aclarado. Existe un equilibrio entre la geometría normal y la alterada a lo largo del proceso de calentamiento, orden-desorden, expresado por la relación de las bandas 610-660 cm^{-1} , ecuación [8]:



quedando asociada la banda a 610 cm^{-1} a la estructura del grupo puntual de la hematites, D_{3d}^6 , y a la banda a 660 cm^{-1} a una estructura desordenada y que denominaremos X_{660} . Este equilibrio se ve desplazado en uno u otro sentido dependiendo de la temperatura y del grado de cristalización de la muestra.



Los espectros obtenidos en función de la temperatura permitirán hallar la variación de entalpía que se produce en el cambio de geometría de la celda unidad. La ecuación de Van't Hoff expresa la relación entre la temperatura y la variación de entalpía^[169]:

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad [10]$$

donde K es la constante de equilibrio de las fases, ΔH es la variación de entalpía, R es la constante de los gases y T es la temperatura en kelvin.

Reordenando términos e integrando:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + c \quad [11]$$

Se obtiene la ecuación de una recta [11]; la representación gráfica de $\ln K$ frente a $1/T$ da como pendiente de la recta el término $-\frac{\Delta H}{R}$, siendo c (la constante de integración) la ordenada en el

origen. Por lo tanto, de la pendiente se puede obtener, con una sencilla operación, la variación de entalpía, ΔH .

La constante de equilibrio, K , viene definida como:

$$K = \frac{[D_{3d}^6]}{[X_{660}]} \quad [12]$$

En la ecuación [12] las concentraciones vendrían expresadas en mol·L⁻¹ para muestras en disolución, pero la muestra de hematites que aquí se estudia está en estado sólido prensado y no se conoce su concentración (densidad) en el punto microscópico donde se produce el efecto Raman. Sin embargo es posible hacer una cuantificación mediante la intensidad Raman aceptando ciertas aproximaciones. La expresión matemática que se aplica en la teoría Raman para la intensidad de la luz dispersada en la muestra, $I(\nu)_R$, es:

$$I(\nu)_R = \frac{2^4 \pi^3}{45 \cdot 3^2 \cdot c^4} \cdot \frac{h I_L N (\nu_0 - \nu)^4}{\mu \nu (1 - e^{-h\nu kT})} \cdot [45(\alpha'_a)^2 + 7(\gamma'_a)^2] \quad [13]$$

donde c es la velocidad de la luz, h es la constante de Planck, I_L es la intensidad del haz láser excitatriz, N es el número efectivo de moléculas que han sufrido el efecto Raman, ν es la frecuencia vibracional molecular en hercios, ν_0 es la frecuencia de la radiación del haz láser excitatriz en hercios, μ es la masa reducida de los átomos involucrados en la vibración, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en K, α'_a es el valor constante del tensor de polarizabilidad y γ'_a es el valor anisótropo constante del tensor de polarizabilidad^[53].

De la ecuación [13] se puede deducir que la intensidad de la banda es proporcional al número de moléculas, N , implicadas en el proceso de dispersión Raman. Se acepta que, dado que durante el estudio de temperatura no hay movimiento en los ejes X-Y del soporte que contiene la muestra, el haz de luz monocromática incide siempre en el mismo punto, asumiendo que se trata del mismo volumen de muestra para todo el estudio. Con esta premisa, el valor de N equivaldría a la concentración de la muestra sometida al efecto Raman^[53]. De esta forma la intensidad, $I(\nu)_R$, puede definir la constante de equilibrio de las fases:

$$K = \frac{[X_{660}]}{[D_{3d}^6]} = \frac{I_{660}}{I_{610}} \quad [14]$$

donde I es la intensidad de la banda correspondiente a cada una de las estructuras estudiadas. La ecuación [11] queda adaptada, entonces, como [15]:

$$\ln \frac{I_{660}}{I_{610}} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + c \quad [15]$$

Sin embargo, y aunque esta aproximación se ha validado en estudios cuantitativos Raman^[53], es prudente señalar algunos de los inconvenientes que tiene asociados. Uno de los inconvenientes es el ruido que tienen todos los equipos instrumentales. Parte de la señal que se recibe en el detector estará inevitablemente contaminada por algún tipo de ruido instrumental o químico. Del ruido químico en particular y para este estudio en concreto, el efecto de la temperatura en el equilibrio de las fases, en la humedad relativa de la muestra u otros factores que desconocemos fruto del aumento de temperatura podrían hacer variar el ruido a lo largo de la serie de los espectros Raman. En cuanto al ruido instrumental,

ciertamente los detectores de carga acoplada, CCD, han contribuido a reducir el ruido térmico o ruido de Johnson relacionado con la agitación térmica de los componentes electrónicos del instrumento; sin embargo, el ruido de parpadeo, cuyo origen es desconocido, aunque se sabe que tiene un valor inversamente proporcional a la frecuencia de la señal que se observa, o el ruido de disparo propio de cualquier movimiento o vibración que sufre el instrumento, son imposibles de eliminar por completo. Conscientes de este inconveniente inevitable, se hace una nueva presunción: dar por descontado que el ruido es constante para todo el intervalo de temperaturas en los espectros Raman, de modo que la relación señal/ruido, que es el parámetro de calidad en ordenadas de un espectro, solo se ve afectado por la calidad de la señal recibida^[51].

Tratamiento matemático de las intensidades

Cálculo de la entalpía a partir de las intensidades en el máximo de las bandas

Para trabajar de la forma más rigurosa posible para hacer los ajustes de curvas se hace un pretratamiento de la zona espectral que se va a resolver para medir la intensidad de las bandas componentes, entre los 530 y 770 cm^{-1} . Todos los espectros se someten a una corrección lineal de la base desde donde marcar el cero para medir la intensidad. Solo se trabaja con la banda alrededor de 610 cm^{-1} y que corresponde claramente con la hematites y la banda alrededor de 660 cm^{-1} . La banda oculta a 715 cm^{-1} , como un hombro de la de 660 cm^{-1} , no se tiene en cuenta para estos cálculos por ser de señal muy pobre y no verse siempre; no contribuye significativamente en el ajuste de la envolvente de las bandas. En la Fig. 209 se muestra un ejemplo del tratamiento de las bandas para obtener los datos de intensidades expresados en las tablas siguientes. En las Tablas 28 y 29 se muestran los datos para los procesos de calentamiento y enfriamiento.

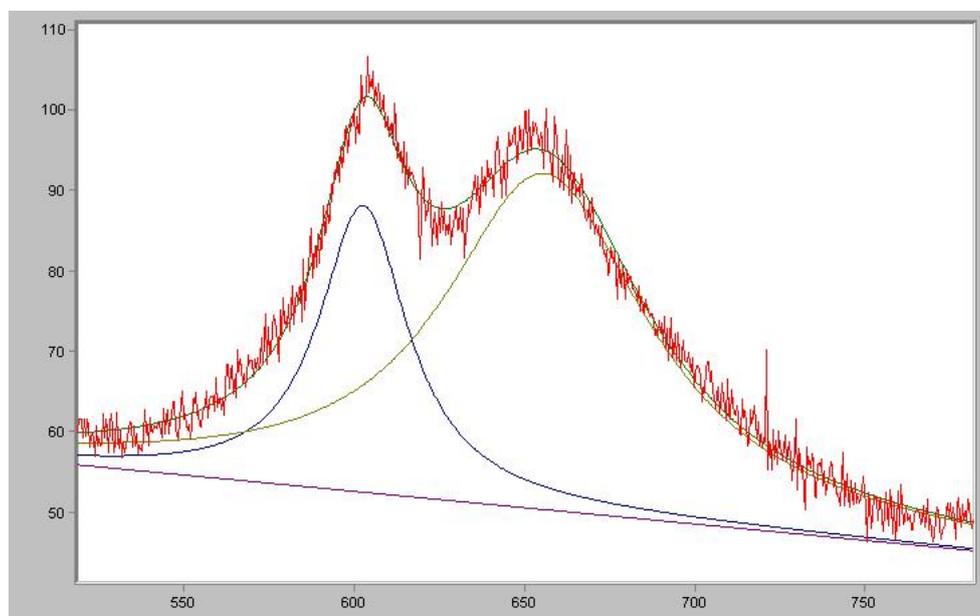


Figura 209. Descomposición de bandas en la región entre 530 y 770 cm^{-1} a 250 °C de la hematites de referencia.

Tabla 28. Datos del proceso del calentamiento de la muestra de hematites de referencia para la intensidad de las bandas a 660 y 610 cm^{-1}

Temperatura/K	I_{660} / unidades arbitrarias	I_{610} / unidades arbitrarias	$\ln \frac{I_{660}}{I_{610}}$	$\frac{1}{T} / \text{K}^{-1}$
298,15	144,1	446,8	-1,1315	0,0034
323,15	125,0	271,1	-0,7744	0,0031
373,15	70,6	68,1	0,0371	0,0027
423,15	68,5	40,7	0,5195	0,0024
473,15	49,6	30,7	0,4789	0,0021
523,15	41,8	35,6	0,1606	0,0019
573,15	30,5	18,3	0,5143	0,0017
623,15	18,1	19,2	-0,0580	0,0016
673,15	7,1	10,6	-0,3996	0,0015
723,15	9,7	11,7	-0,1908	0,0014
773,15	7,1	13,5	-0,6376	0,0013
823,15	9,2	12,7	-0,3265	0,0012
873,15	7,8	3,5	0,0011	0,0011

Tabla 29. Datos del proceso de enfriamiento de la muestra de hematites para la intensidad de las bandas a 660 y 610 cm^{-1}

Temperatura/K	I_{660} / unidades arbitrarias	I_{610} / unidades arbitrarias	$\ln \frac{I_{660}}{I_{610}}$	$\frac{1}{T} / \text{K}^{-1}$
298,15	69,76	144,63	-0,7299	0,0034
323,15	71,88	75,81	-0,0532	0,0031
373,15	68,85	69,33	-0,0069	0,0027
423,15	56,99	35,22	0,4813	0,0024
473,15	38,50	32,17	0,1798	0,0021
523,15	30,42	27,29	0,1085	0,0019
573,15	16,17	18,42	-0,1296	0,0017
623,15	11,55	16,10	-0,3318	0,0016
673,15	10,14	13,06	-0,2527	0,0015
723,15	9,66	11,69	-0,1908	0,0014
773,15	5,63	7,88	-0,3368	0,0013
823,15	11,18	12,757	-0,1314	0,0012

La representación del $\ln \frac{I_{660}}{I_{610}}$ frente a $\frac{1}{T}$ se muestra en las Figs. 210 y 211. En la Fig. 210 se hace la representación de Van't Hoff para el proceso de calentamiento.

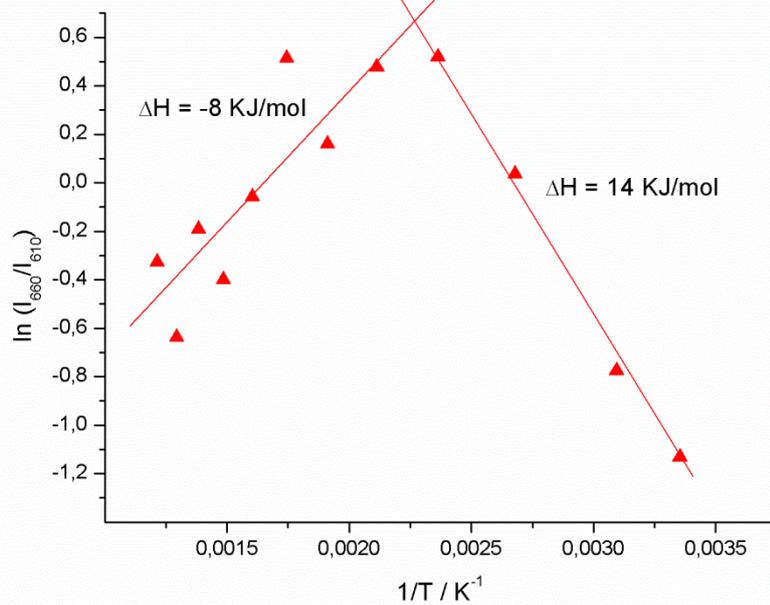


Figura 210. Representación del logaritmo neperiano del cociente de intensidades de las bandas Raman a 660 y 610 cm^{-1} respecto a la inversa de la temperatura para el proceso de calentamiento de hematites de referencia, el ajuste de sus rectas y el resultado del cálculo de la variación de entalpía.

Se observa que entre los 473,15 y 823,15 K existe un comportamiento lineal definido por:

$$\ln \frac{I_{660}}{I_{610}} = (-1,62 \pm 0,36) + (967 \pm 209) \cdot \frac{1}{T} \quad [16]$$

con un valor del coeficiente de correlación lineal de $r = 0,72$. El valor de la pendiente expresada en la ecuación [16] permite hallar la variación de entalpía para este tramo de la Fig. 209:

$$-\frac{\Delta H}{R} = (967 \pm 209)$$

$$\Delta H = -8040 \pm 1738 \text{ J/mol} = -8 \pm 2 \text{ kJ/mol}$$

Entre los 298,15 y 423,15 K el hábito lineal está invertido con respecto al otro grupo de puntos; su recta de ajuste viene definida por la ecuación [17]:

$$\ln \frac{I_{660}}{I_{610}} = (4,58 \pm 0,22) + (-1710 \pm 74) \cdot \frac{1}{T} \quad [17]$$

El valor del coeficiente de correlación lineal para esta recta se acerca mucho a la unidad, $r = 0,99$, y el valor de la variación de entalpía es:

$$-\frac{\Delta H}{R} = (-1710 \pm 74)$$

$$\Delta H = 14216 \pm 615 \text{ J/mol} = 14 \pm 1 \text{ kJ/mol}$$

El punto de intercesión de ambas rectas después de haber resuelto las ecuaciones correspondientes, está en los 158 °C.

En la Fig. 211 se expone el proceso de enfriamiento.

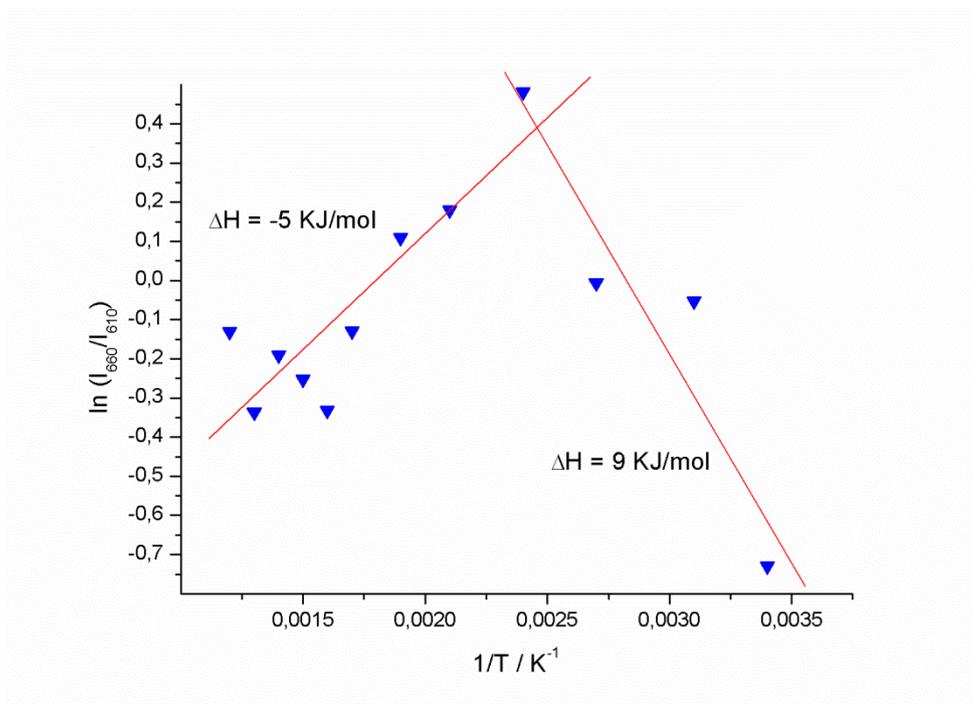


Figura 211. Representación del logaritmo neperiano del cociente de intensidades de las bandas Raman a 660 y 610 cm^{-1} respecto a la inversa de la temperatura para el proceso de enfriamiento de hematites de referencia, el ajuste de sus rectas y el cálculo de entalpía.

Entre los 473,15 y 823,15 K ($1/\text{K}$ entre 0,012 y 0,021) se observa un comportamiento lineal definido por:

$$\ln \frac{I_{660}}{I_{610}} = (-1,10 \pm 0,20) + (614 \pm 121) \cdot \frac{1}{T} \quad [18]$$

cuyo coeficiente de correlación lineal para este tramo es de $r = 0,75$. El cálculo de la variación de entalpía resulta:

$$-\frac{\Delta H}{R} = (614 \pm 121)$$

$$\Delta H = -5105 \pm 1006 \text{ J/mol} = -5 \pm 1 \text{ kJ/mol}$$

Entre los 298,15 y 423,15 K el hábito lineal está invertido con respecto al otro grupo de puntos y su recta de ajuste es:

$$\ln \frac{I_{660}}{I_{610}} = (3,00 \pm 0,82) + (-1060 \pm 281) \cdot \frac{1}{T} \quad [19]$$

Con un coeficiente de correlación lineal $r = 0,82$ y una variación de entalpía calculada de:

$$-\frac{\Delta H}{R} = (-1060 \pm 281)$$

$$\Delta H = 8813 \pm 2336 \text{ J/mol} = 9 \pm 2 \text{ kJ/mol}$$

En las Figs. 210 y 211 se observa un comportamiento similar para los datos de intensidades en el máximo. Aparecen dos grupos de datos con un hábito opuesto, encontrándose un punto de inflexión entre los 100 y 200 °C; resolviendo el sistema de ecuaciones, resulta que el punto de corte de ambas rectas está en los 135 °C. En el proceso de calentamiento los valores de la variación de entalpía son de -8 ± 2 y $+14 \pm 1$ kJ/mol para cada tramo mostrado en la Fig. 210; en el proceso de enfriamiento los valores de la variación de entalpía son de -5 ± 1 y $+9 \pm 2$ kJ/mol respectivamente para cada intervalo señalado en la Fig. 211.

Cálculo de la entalpía a partir de las intensidades integradas de las bandas

Los cálculos de la variación de entalpía hechos con la intensidad en el máximo de las bandas tienen las limitaciones de aproximación expresadas en los párrafos anteriores. En general y para bandas que estén solapadas suele ser una buena solución; sin embargo, cuando al espectro se le ha hecho un pretratamiento de ajuste de curvas, puede ser otra buena solución averiguar la variación de entalpía con la intensidad integrada de las bandas. Conocer a priori el origen del ruido que está presente en los espectros ayudaría a decidir qué intensidad (en el máximo o integrada) es la más apropiada. Trabajando en un intervalo de temperaturas que van desde los 25 °C hasta los 600 °C, donde la agitación térmica es evidente, es difícil reconocer qué otros ruidos son los que intervienen en la señal y en qué medida. Por ejemplo, para un ruido de disparo como principal fuente de ruido instrumental, la intensidad integrada de la banda es la más apropiada al contemplar todos los fotones Raman involucrados, de tal forma que se reduce el porcentaje de error. El ajuste de curvas permite discriminar unas bandas de otras cuando estas están solapadas, como es el caso. La concentración del analito es por tanto proporcional al área de la curva. También cabe anotar, por consiguiente, que si el origen del ruido en los espectros no se conoce, como es el caso, y no es constante, la intensidad de pico integrada no es una buena elección ya que el error queda aumentado. Es muy importante en el pretratamiento del espectro hacer el cero en la línea base en todos los casos para operar en las mismas condiciones. Ahora bien, el hecho de operar progresivamente hasta temperaturas elevadas afecta al área de las bandas, ya que el aumento de temperatura afecta a la densidad de la muestra y, por ende e inevitablemente, al número de moléculas presentes por volumen de muestra^[53]. Por ser la muestra un sólido prensado aceptaremos como aproximación que la variación de la densidad es tan pequeña que no varía apenas en el número de estructuras cristalinas analizadas.

Haciendo equivalente el área bajo la curva de cada una de las bandas a las concentraciones de las dos fases en equilibrio, la ecuación [15] queda como:

$$\ln \frac{A_{660}}{A_{610}} = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + c \quad [20]$$

Siendo A_{660} y A_{610} las áreas de las bandas a 660 cm^{-1} y 610 cm^{-1} , respectivamente.

En las Tablas 30 y 31 se muestran los datos de la integración de intensidades para los procesos de calentamiento y enfriamiento de la muestra de hematites.

Tabla 30. Datos del proceso de calentamiento de hematites para la intensidad integrada de las bandas a 660 y 610 cm^{-1} .

Temperatura/K	A_{660} / unidades arbitrarias	A_{610} / unidades arbitrarias	$\ln \frac{A_{660}}{A_{610}}$	$\frac{1}{T} / \text{K}^{-1}$
298,15	8029,10	13257,80	-0,5015	0,0034
323,15	7579,96	8313,52	-0,0924	0,0031
373,15	7043,24	2980,53	0,8600	0,0027
423,15	6813,94	1744,57	1,3625	0,0024
473,15	4888,76	1380,95	1,2642	0,0021
523,15	3941,05	1588,50	0,9087	0,0019
573,15	3521,54	848,09	1,4237	0,0017
623,15	1704,16	1107,14	0,4313	0,0016
673,15	679,62	685,50	-0,0086	0,0015
723,15	903,18	813,14	0,1050	0,0014
773,15	539,13	893,25	-0,5049	0,0013
823,15	1045,72	969,94	0,0752	0,0012

Tabla 31. Datos del proceso de enfriamiento de hematites para la intensidad integrada de las bandas a 660 y 610 cm^{-1} .

Temperatura/K	A_{660} / unidades arbitrarias	A_{610} / unidades arbitrarias	$\ln \frac{A_{660}}{A_{610}}$	$\frac{1}{T} / \text{K}^{-1}$
298,15	4325,67	3482,69	0,2168	0,0034
323,15	6512,15	1989,78	1,1857	0,0031
373,15	5893,34	2031,10	1,0652	0,0027
423,15	5531,98	1207,40	1,5221	0,0024
473,15	3443,77	1192,86	1,0602	0,0021
523,15	2811,60	1166,39	0,8798	0,0019
573,15	1524,40	989,90	0,4317	0,0017
623,15	1058,42	905,04	0,1566	0,0016
673,15	1089,68	832,72	0,2689	0,0015
723,15	903,20	813,19	0,1050	0,0014
773,15	651,14	563,37	0,1448	0,0013
823,15	1354,64	927,53	0,3788	0,0012

En la Fig. 212 se exponen los datos del proceso de calentamiento para la relación de intensidades integradas de las bandas a 610 y 660 cm^{-1} .

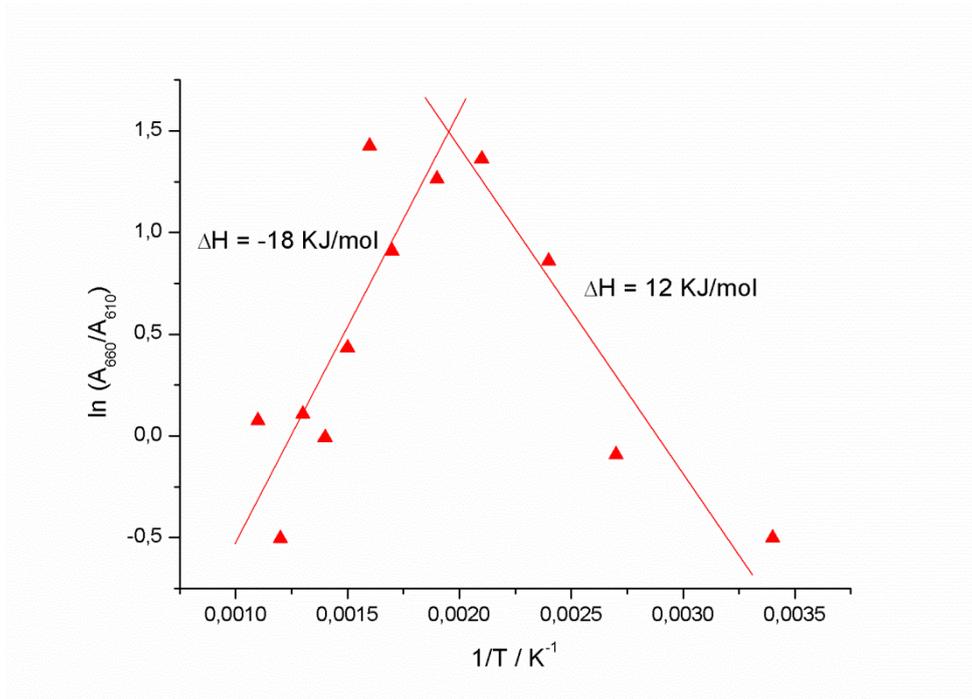


Figura 212. Representación del logaritmo del cociente del área de las componentes a 660 y 610 cm^{-1} respecto a la inversa de la temperatura para el proceso de calentamiento de hematites de referencia, el ajuste de sus rectas y el cálculo de entalpía.

Entre los 473,15 y 823,15 K se observa un comportamiento lineal definido por la ecuación de la recta [21]:

$$\ln \frac{A_{660}}{A_{610}} = (-2,67 \pm 0,82) + (2144 \pm 551) \cdot \frac{1}{T} \quad [21]$$

Cuyo coeficiente de correlación lineal es de $r = 0,67$. Con los datos de la pendiente de la recta se obtiene el cálculo de la variación de entalpía:

$$-\frac{\Delta H}{R} = (2144 \pm 551)$$

$$\Delta H = -17825 \pm 4581 \text{ J/mol} = -18 \pm 5 \text{ kJ/mol}$$

Entre los 298,15 y 423,15 K el hábito lineal está invertido con respecto al anterior grupo de puntos y su recta de ajuste es:

$$\ln \frac{A_{660}}{A_{610}} = (4,24 \pm 0,98) + (-1446 \pm 365) \cdot \frac{1}{T} \quad [22]$$

con un coeficiente de correlación lineal de $r = 0,83$ y un resultado del cálculo de la variación de entalpía de:

$$-\frac{\Delta H}{R} = (-1446 \pm 365)$$

$$\Delta H = 12022 \pm 3035 \text{ J/mol} = 12 \pm 3 \text{ kJ/mol}$$

El punto de corte de las dos rectas se encuentra en los 246 °C.

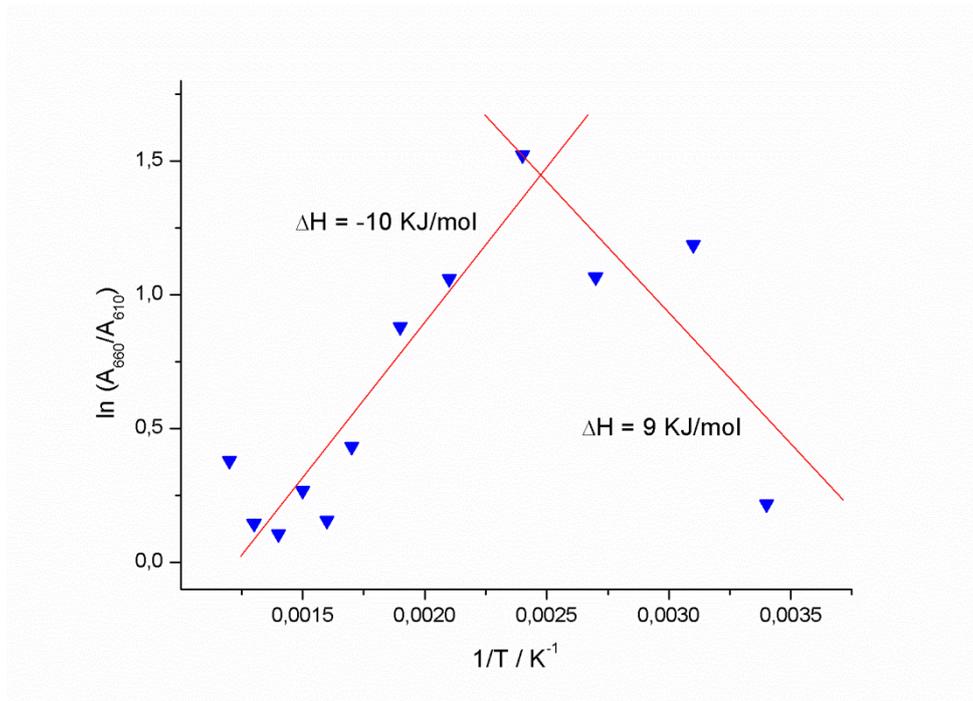


Figura 213. Representación del logaritmo del cociente las áreas de las componentes a 610 y 660 cm^{-1} respecto a la inversa de la temperatura para el proceso de enfriamiento de hematitas de referencia, el ajuste de sus rectas y el cálculo de entalpía.

En el proceso de enfriamiento, Fig. 213, también se distinguen dos comportamientos distintos en la serie de datos; entre los 473,15 y 823,15 K se observa un comportamiento lineal definido por la ecuación de la recta:

$$\ln \frac{A_{660}}{A_{610}} = (-1,39 \pm 0,32) + (1155 \pm 188) \cdot \frac{1}{T} \quad [23]$$

Con un coeficiente de correlación lineal igual a $r = 0,82$. Los datos de la pendiente de la recta expresados en la ecuación [23] permiten hallar la variación de entalpía:

$$-\frac{\Delta H}{R} = (1155 \pm 188)$$

$$\Delta H = -9603 \pm 1563 \text{ J/mol} = -10 \pm 2 \text{ kJ/mol}$$

Entre los 298,15 y 423,15 K el hábito lineal de los datos está invertido con respecto al anterior grupo de puntos y su recta de ajuste es:

$$\ln \frac{A_{660}}{A_{610}} = (4,14 \pm 1,34) + (-1084 \pm 458) \cdot \frac{1}{T} \quad [24]$$

El coeficiente de correlación lineal es de $r = 0,61$ y el cálculo de la variación de entalpía resulta:

$$-\frac{\Delta H}{R} = (-1084 \pm 458)$$

$$\Delta H = 9012 \pm 3808 \text{ J/mol} = 9 \pm 4 \text{ kJ/mol}$$

cuyo punto de cambio en la dirección de la variación de entalpía está a 132 °C.

El comportamiento de los puntos representados es análogo al encontrado en las Figs. 210 y 211. De nuevo aparecen dos tendencias claramente distintas para los cuatro primeros datos de temperatura con respecto a los datos calculados para mayor temperatura. Este cambio brusco en la tendencia implica un cambio en el signo de la entalpía, pasando de un proceso exotérmico a endotérmico o viceversa (según el sentido del experimento: calentamiento o enfriamiento). En la Tabla 32 se muestran los resultados de los cálculos de entalpías para cada proceso.

Tabla 32. Variación de entalpía para los procesos de calentamiento y enfriamiento de la hematites de referencia calculada por dos métodos: a partir de intensidades en el máximo y a partir de intensidades integradas.

Proceso	Calentamiento				Enfriamiento			
	Método	Intensidad máximo		Intensidad integrada		Intensidad máximo		Intensidad integrada
Intervalo	0,0012	0,0024	0,0012	0,0024	0,0012	0,0024	0,0012	0,0024
(1/T) / K ⁻¹	0,0021	0,0034	0,0021	0,0034	0,0021	0,0034	0,0021	0,0034
T / °C	600-200	150-25	600-200	150-25	600-200	150-25	600-200	150-25
ΔH / kJ·mol ⁻¹	-8±2	14±1	-18±5	12±3	-5±1	9±2	-10±2	9±4

Estas diferencias en los valores calculados para la variación de entalpía tienen su origen en la gran aproximación que se ha hecho asumiendo los errores inherentes al equipo instrumental y a los métodos, tal como se ha señalado anteriormente. De las dos parejas de datos mostrados, el enfriamiento ofrece unos resultados más próximos al comparar los obtenidos por el método de intensidad en el máximo con los obtenidos por el método de la intensidad integrada, coincidiendo plenamente en el valor de la variación de entalpía para el grupo de datos entre los 25 y 150 °C con una variación de entalpía de 9 kJ/mol, mientras que para los datos entre los 200 y 600 °C existe una mayor diferencia. Por otra parte, la variación de entalpía encontrada para el proceso de calentamiento muestra una diferencia más acusada entre los dos métodos empleados como se muestra en la Tabla 32. Cabe señalar que en las gráficas del proceso de enfriamiento tanto para los cálculos hechos con la intensidad en el máximo de la banda como para los de la intensidad integrada, el punto de corte de las rectas de la variación de entalpía es prácticamente el mismo, alrededor de los 130 °C; sin embargo, para las gráficas que representan la variación de entalpía en el proceso de calentamiento este punto se encuentra muy distante entre ellas, a 158 °C para la intensidad en el máximo y a 246 °C para la intensidad integrada.

Se pretende con el cálculo de la variación de entalpía tener una idea de la magnitud de la energía involucrada en el proceso de cambio de geometría en el cristal y de conocer si estamos ante un cambio exotérmico o endotérmico. Los resultados revelan un doble proceso de cambio de energía cuyo punto de inflexión se encuentra entre los 150 y los 200 °C tanto en el calentamiento como en el enfriamiento. Por debajo de esa temperatura el cambio de la geometría del cristal sufre un proceso exotérmico, mientras que por encima el proceso es endotérmico. Las propiedades magnéticas cambiantes de la hematites no explican el cambio

de dirección de la variación de entalpía ya que aparecen a temperaturas alejadas de la zona observada; así, resulta que el mineral es antiferromagnético por debajo de la temperatura Morin, que se sitúa en los 261 K (-12 °C), adopta propiedades ferromagnéticas entre la temperatura de Morin y la temperatura Néel, a 960 K (687 °C) y por encima de esta temperatura resulta un mineral paramagnético^[173].

Las causas del comportamiento de la variación de entalpía en el ensayo de calentamiento de la hematites son desconocidas y no se pueden justificar con un estudio con tantas limitaciones cuantitativas como las que presenta la μ -ER. Investigaciones en otros campos de estudio han encontrado comportamientos similares en la variación de entalpía para otros procesos que no arrojan luz sobre las posibles causas del cambio de la dirección de la variación de entalpía^[174,175]. Profundizar en el estudio termodinámico de la hematites con el calentamiento requeriría el análisis con técnicas complementarias como la termogravimetría (TG) o el análisis térmico diferencial (ATD), entre otras; sin embargo, ese estudio tan detallado se sale del objetivo de esta tesis.

Con todo, el resultado del cálculo de la variación de entalpía en los procesos indicados está muy por debajo de los valores de la variación de entalpía para la formación de enlaces, como se muestra en la Tabla 33.

Tabla 33. Entalpías de enlace medias^[169]

Enlace	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
H-H	436
F-O	185
I-I	151
Br-Br	193
N≡N*	946

*Entalpía del triple enlace

La variación de entalpía calculada para el cambio de intensidades de las bandas a 610 y 660 cm^{-1} tiene un orden de magnitud que se asemeja más a la energía conformacional de una molécula orgánica como el metilciclohexano. Las diferentes conformaciones que puede adoptar esa molécula, desde la conformación ecuatorial a la axial, ofrecen valores que van desde los 5,9 a los 7,9 kJ/mol ^[169]. Asimismo, para cambios de fases polimórficas en minerales^[172] se tienen unas variaciones de entalpía del mismo orden de magnitud, como se ve en la ecuación [25]:



Este resultado sustenta la tesis del equilibrio entre dos fases orden-desorden, proceso en el que no existen como tales ruptura y formación de enlaces sino un movimiento espacial de proximidad de los átomos de Fe y O dentro de la red cristalina.

5. CONCLUSIONES

Como cabía esperar por su abundancia en la corteza terrestre y su indiscutible presencia en pintura rupestre, la hematites se ha revelado como uno de los pigmentos fundamentales en prácticamente todos los yacimientos estudiados en esta tesis. Otros pigmentos, como la goethita, el carbón amorfo, el grafito, los óxidos u oxihidroxidatos de manganeso y la paracoquimbita, también hicieron aparición más modestamente sin restar protagonismo al pigmento rojo por excelencia, la hematites. Cabe destacar que el resultado de este estudio no se aplica solo al campo de la Arqueología sino que, precisamente por la abundante presencia 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.

Las conclusiones fruto de esta investigación quedan resumidas en los siguientes puntos:

1. El análisis por μ -ER de las muestras aquí estudiadas demuestra que el principal componente de la pintura roja usada en pinturas prehistóricas de yacimientos de los cuatro continentes es la hematites. Su tamaño de grano no supera, en general, 1 μ m de diámetro, lo que denota una técnica depurada de elaboración del pigmento.
2. Pintura negra. También se encuentran en varios yacimientos carbón amorfo y óxidos de manganeso para las pinturas negras y, excepcionalmente, un pigmento poco común: grafito bien cristalizado.
3. Otros pigmentos. Se ha encontrado un inédito pigmento negro azulado de sulfato de hierro no hidratado, la paracoquimbita.
4. Acreciones. En la superficie de paneles pictóricos que reciben radiación solar de algunos abrigos o cuevas se han encontrado dos formas del oxalato de calcio hidratado denominadas whewellita y weddellita, productos de la actividad metabólica de líquenes, hongos y bacterias que colonizan las paredes rocosas. 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 y la anhidrita.
5. Las principales causas de deterioro de los paneles pictóricos son los factores de erosión meteorológica como la lluvia o el viento que arrastra partículas que se depositan o deterioran la superficie de las pinturas, así como las escorrentías que cubren los paneles y que llevan disueltos sulfatos como el yeso, que al desecarse cristalizan y descaman la roca y las pinturas. Preservar las paredes pintadas de las filtraciones de aguas subterráneas así como de factores erosivos contribuiría a su mejor conservación.
6. La presencia de oxalatos cálcicos como la whewellita o weddellita en algunos yacimientos permitiría hacer una datación por AMS ^{14}C . Las pátinas de estos oxalatos cuando aparecen por debajo y por encima de los pigmentos permitiría acotar en una horquilla de tiempos el periodo en el que se realizaron las pictografías.
7. Los espectros Raman de hematites de los diferentes yacimientos de esta tesis presentan un perfil muy similar, con la sistemática aparición de una banda a 660 cm^{-1}

- no esperada en los cálculos teóricos. Solo en muy pocas ocasiones se encuentran espectros Raman de hematites que no contienen esta señal en esa región del espectro.
8. El estudio térmico del hematites de referencia permite descubrir, por un proceso de descomposición de curvas, que bajo la envolvente de la banda a 660 cm^{-1} existen dos señales a 660 y 715 cm^{-1} , aproximadamente. Primeramente se postuló la hipótesis de que esta doble banda se pudiera atribuir a otra fase del óxido de hierro (III) conocida como maghemita; sin embargo, la ausencia de otra fase cristalina en el análisis DRX descartó esa posibilidad. Este resultado apoya la idea de un equilibrio orden-desorden 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.
 9. Los espectros obtenidos 22 meses después de la misma pastilla de hematites de referencia con la que se hizo el experimento de calentamiento muestran un desplazamiento de las bandas a menores números de ondas que los registrados al final del experimento, al alcanzar la temperatura ambiente, por lo que se formula la hipótesis de que aquellos espectros de hematites encontrados en las pinturas rupestres que exhiban bandas a números de onda anormalmente bajos podrían ser de muestras susceptibles de haber sido calentadas.
 10. 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} muestran que existen dos procesos energéticos de signos opuestos (exotérmico-endotérmico) dentro de cada uno de los procesos de calentamiento y enfriamiento. Este cambio en la variación de entalpía tiene la zona de inflexión entre los 132 y 246 °C sin que se conozca la razón fisicoquímica de este comportamiento. La magnitud de los valores encontrados para la variación de entalpía oscilan entre los -18 ± 5 a $-5\pm 1\text{ kJ/mol}$ para los procesos exotérmicos y entre los $+9\pm 2$ a $+14\pm 1\text{ kJ/mol}$ para los procesos endotérmicos. Estos valores 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.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G.D. Smith, R.J.H. Clark, *J. Archaeol. Sci.* **2004** ; 31, 1137
- [2] <https://www.pinterest.com/pin/99923685454856631/> Último acceso en noviembre de 2015.
- [3] A. Diez Herrero, J.F. Martín Duque, *Las raíces del paisaje. Condicionantes geológicos del territorio de Segovia*, Junta de Castilla y León, Segovia. **2005**
- [4] M. Arenillas, T. Arenillas, T. Bullón, S.A. Burgués, D.R. Juárez, E. Martínez, C. Sanz, M.A. Troitiño, *Análisis del Medio Físico. Segovia. Delimitación de unidades y estructura territorial*, Junta de Castilla y León, Consejería de Fomento, Dirección General de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente, Valladolid, España. **1988**
- [5] M.S. Estremera, *Primeros agricultores y ganaderos en la Meseta Norte: el Neolítico de la Cueva de La Vaquera (Torreiglesias, Segovia)*. Memorias. Arqueología en Castilla y León, 11. Zamora: Junta de Castilla y León, España. **2003**.
- [6] P. Bueno Ramírez, R. de Balbín Behrmann, R. Barroso Bermejo, *L'Anthropologie* **2007**; 111, 590.
- [7] F. Carrera Ramírez, *El arte parietal en monumentos megalíticos del Noroeste ibérico. Valoración, diagnosis y conservación*, British Archaeological Reports International series S2190, Archaeopress, Oxford, UK, **2011**.
- [8] P. Bueno Ramírez, R. de Balbín Behrmann, *L'Anthropologie* **2002**; 106, 603.
- [9] P. Bueno Ramírez, Rodrigo de Balbín Behrmann, L. Laporte, P. Gouezin, F. Cousseau, R. Barroso, A. Hernanz, M. Iriarte. L. Quesnel, *Antiquity* **2015**; 89, 55.
- [10] P. Bueno Ramírez, R. de Balbín Behrmann, L. Laporte, P. Gouezin, R. Barroso Bermejo, A. Hernanz Gismero, J.M. Gavira-Vallejo, M. Iriarte Cela, *Trabajos de Prehistoria* **2012**; 69, 123.
- [11] G. Benéteau-Douillard, *Le complexe mégalithique du Bois de Fourgon à Avrillé (Vendée). Etudes archéologiques et techniques d'un ensemble de menhirs et stèles anthropomorphes en Centre-Ouest Atlantique*. Groupement Vendéen de Sauvegarde du Patrimoine Archéologique, La Roche-Sur-Yon, Francia, **2012**.
- [12] L. Salanova, M. Sohn, en *Le bois dans l'architecture et l'aménagement de la tombe: quelles approches?* (Eds: F. Carré, F. Henrion), Mémoires de l'Association Française d'Archéologie Mérovingienne (AFAM), vol. XXIII, Saint-Germain-en-Laye, Francia, **2012**, 221.
- [13] A. Sáenz de Buruaga. *Contribución al conocimiento del pasado cultural del Tiris. Sahara Occidental. Inventario del patrimonio arqueológico, 2005-2007*. Vitoria-Gasteiz: Servicio Central de Publicaciones del Gobierno Vasco-Departamento de Cultura, **2008**.
- [14] A. Sáenz de Buruaga. *Pinceladas de un desierto vivo desde la región del Tiris, en las tierras libres del Sahara Occidental*. Vitoria-Gasteiz: Servicio Central de Publicaciones del Gobierno Vasco-Departamento de Cultura, **2010**.
- [15] R. Viñas. *Biodiversidad y Sociedades Cazadoras Recolectoras del Cuaternario de México*. Memoria Técnica, Campaña 2007, IPHES-INAH, AECl, **2008**, 85 p. *Biodiversidad y Sociedades Cazadoras Recolectoras del Cuaternario de México* Memoria Técnica, Campaña 2008, IPHES-INAH, AECl, **2009**.
- [16] R. Viñas, J. Cabrales. *Investigaciones prehistóricas en el Noroeste de México: Baja California Sur y Sonora* (Biodiversidad y Sociedades Cazadoras Recolectoras del Cuaternario de México) (Campaña 2009), Memoria Técnica Parcial. IPHES-INAH. **2009**.

- [17] M. Messmacher. *Las pinturas rupestres de la Pintada, Sonora. Un Enfoque Metodológico*. Departamento de Prehistoria, Instituto Nacional de Antropología e Historia, México, **1981**.
- [18] R. McGuire, M. E. Villalpando, *An Archeological Survey of the Altar Valley, Sonora, México*. Tucson: Arizona State Museum-University of Arizona. **1993**.
- [19] P. Schaafsma. *Indian Rock Art of the Southwest*, A School of American Reserch Book, Santa Fe, Univerity of New Mexico Press, Albuquerque. **1986**.
- [20] D. Ballereau. *El arte rupestre en Sonora: petroglifos en Caborca*. Trace núm. 14, CEMCA, México, DF. **1988**; 5.
- [21] J.L. Sánchez Gómez, *Zephyrus*, **1983**; 36, 245.
- [22] C. Couraud, *L'Anthropologie*. **1988**; 92, 17.
- [23] A.M. Jubb, H.C. Allen. *Appl. Mater. & Interfaces*. **2010**; 2 , 2804.
- [24] E. Chalmin, M. Menu, M.P. Pomiès, C. Vignaud, N. Aujoulat, J-M. Geneste, *L'Anthropologie*, **2004**; 108, 571.
- [25] D.L.A . de Faria, F.N. Lopes, *Vib. Spectrosc.* **2007**; 45, 117.
- [26] C.B. de Boer, M.J. Dekkers. *Geophys. J. Int.* **2001**; 144, 481.
- [27] Y. El Mendili, J-F. Bardeau, N. Randrianantoandro, A. Gourbil, J-M. Greneche, A-M. Mercier, F. Grasset, *J. Raman Spectrosc.* **2011**; 42, 239.
- [28] M. Minsky, *Scanning* **1988**; 10, 128.
- [29] T. Diaeing, O. Hollricher, J. Toporski, *Confocal Raman Spectroscopy*, Ch. 1 y 3, Springer, London, **2010**.
- [30] E. Soto Eguibar, *Elementos*, **1993**; 3, 35.
- [31] A. Hernanz, J.F. Ruiz-López, J.M. Madariaga, E. Gavrilenko, M. Maguregui, Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo, I. Martínez-Arkarazo, R. Alloza-Izquierdo, V Baldellou-Martínez, e Ramón Viñas-Vallverdú, A. Rubio i Mora, À. Pitarch, A. Giakoumaki. *J. Raman Spectrosc.* **2014**; 45, 1236.
- [32] A. Hernanz, J.M. Gavira, J.F. Ruiz-Lopez, *Asian J. Phys.* **2006**; 15, 187.
- [33] P. Vandenabeele, K. Castro, M. Hargreaves, L. Moens, J.M. Madariaga, H.G.M. Edwards, *Analytica Chim. Acta.* **2007**; 588, 108.
- [34] P. Vandenabeele, M. Moens, *J. Raman Spectrosc.* **2012**; 43, 1545.
- [35] A. Hernanz, J.M.Gavira, J.F. Ruiz-Lopez, S. Martín, A. Maroto-Valiente, R. Balbín-Behrmann, M. Menendez, J. Alcolea-González, *J. Raman Spectrosc.* **2012**; 43, 1644.
- [36] L.C. Prinsloo, A. Touriné, P. Colomban, C. Paris, S.T. Basset, *J.Archaeo. Sci.* **2013**; 40, 2981.
- [37] H.D. Lutz, H. Haeuseler. *J. Mol. Struct.* **1999**; 511-512, 69.
- [38] A. Hernanz, J.M. Gavira-Vallejo; J.F. Ruiz-López, H.G.M. Edwards, *J. Raman Spectrosc.* **2008**; 39, 972.
- [39] A. Hernanz, Juan F. Ruiz-López, J.M. Gavira-Vallejo, S. Martin, E. Gavrilenko, *J. Raman Spectrosc.* **2010**; 41, 1394.
- [40] A. Hernanz, J.M. Gavira-Vallejo, J.F. Ruiz-López, *J. Raman Spectrosc.* **2006**; 37, 1054.
- [41] H.G.M. Edwards, E.M. Newton, J. Russ. *J. Mol. Struc.* **2000**; 550-551, 245.
- [42] G. Turrel, M. Delhayé, P. Dhamelincourt. *Characteristics of Raman Microscopy in Raman Microscopy. Developements and Applications*, Academic Press, London, **1996**.
- [43] J. Barbillat. *Raman Imaging in Raman Microscopy. Developements and applications*, Academic Press, London, **1996**.

- [44] A. Hernanz, J.M. Gavira-Vallejo, J.F. Ruiz-López, *J. Optoelectronics and Advanced Materials*. **2007**; 9, 512.
- [45] A.S.T.M. Subcommittee on Raman Spectroscopy. Raman Shift Frequency Standards: McCreery Group Summary (ASTM E 1840). American Society for Testing Materials: Philadelphia, PA; <http://www.chem.ualberta.ca/~mccreery/raman.html> (último acceso agosto **2015**).
- [46] S. Martín Fernández. *Cómo funciona un microscopio electrónico de barrido*; UNED, Dpto. Física Matemática y Fluidos, 100cias@uned, **2007**, 9, 151
- [47] ThermoScientific XPS. <http://xpssimplified.com/whatisxps.php> (último acceso octubre **2015**).
- [48] J. F. Ruiz, M. Mas, A. Hernanz, M. W. Rowe, K. L. Steelman, J. M. Gavira, *Int. Newsl. Rock Art (INORA)*, **2006**; 46, 1.
- [49] J.F. Ruiz-López, M.W. Rowe, A. Hernanz, J.M. Gavira, R. Viñas, A. Rubio, *Actas del IV Congreso: El Arte Rupestre del Arco Mediterráneo de la Península Ibérica. Generalitat Valenciana, Valencia*, **2009**; 303.
- [50] J.F. Ruiz-López, A. Hernanz, R.A. Armitage, R. Viñas-Vallverdú, J.M. Gavira-Vallejo, M.W. Rowe, A. Rubio i Mora, *J. Archaeol. Sci.* **2012**; 39, 2655.
- [51] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5 ed., McGraw Hill, Madrid, **2000**.
- [52] A. Hernanz, M. Iriarte, P. Bueno-Ramírez, R. de Balbín-Behrmann, J.M. Gavira-Vallejo, D. Calderón-Saturio, L. Laporte, R. Barroso-Bermejo, P. Gouezin, A. Maroto-Valiente, L. Salanova, G. Benetau-Douillard, E. Mens, *J. Raman Spectrosc.* **2016**; 47, 571.
- [53] M.J. Pelletier, *Appl. Spectrosc.* **2003**; 57, 1.
- [54] P. Colomban, *New Trends and Developements in Automotive System Ingeneering*. **2011**, 28, 567.
- [55] C.A. Parker, W.T. Rees, *Analyst*. **1960**; 85, 587.
- [56] M.A. Ziemann, Universität Postdam, Institut für Erd- und Umweltwissenschaften, Postdam, Germany, comunicación personal, 3 de septiembre de 2013.
- [57] B.S. Eiselt, R.S. Popelka-Filcoff, J.A. Darling, M.D. Glascock, *J. Archaeol. Sci.* **2011**; 38, 3019.
- [58] W.E. Krumbein, U. Brehm, G. Gerdes, A.A. Gorbushina, G. Levit, K. Palinska, En: Krumbein W.E, Paterson D.W, Zavarzin G.A (eds) *Fossil and Recent Biofilms. A Natural History of Life on Earth. Kluwer Academic Press Publishers, Dordrecht*, **2003**.
- [59] R.J. Frost, *Anal. Chim. Acta.* **2004**; 517, 207.
- [60] D. Hess, D.J. Coker, J.M. Loutsch, J. Russ, *Geoarchaeology*. **2007**; 23, 3.
- [61] A. Tournié, L.C. Prinsloo, C. Paris, P. Colomban, B. Smith, *J. Raman Spectrosc.* **2011**; 42, 399.
- [62] T. R. Ravindran, A. K. Arora, M. Singh, S. B. Ota, *J. Raman Spectrosc.* **2013**; 44, 108.
- [63] A. Watchman, S. O'Connor, R. Jones, *J. Archaeol. Sci.* **2005**; 32, 369.
- [64] H.G.M. Edwards, E.M. Newton, J. Russ., *J. Mol. Struct.* **2000**; 550, 245.
- [65] P. Carmona, J. Bellanato, E. Escolar, *Biospectroscopy* **1997**; 3, 331.
- [66] R.J. Frost, M.L. Weier, *J. Raman Spectrosc.* **2003**; 34, 776.
- [67] H.G.M. Edwards, M.R.D. Seaward, S.J. Attwood, S.J. Little, L.F.C. de Oliveira, M. Tretiach, *Analyst* **2003**; 128, 1218.

- [68] O. Beyssac, B. Goffé, J.P. Petit, E. Froigneaux, M. Moreau, J.N. Rouzaud, *Spectrochim. Acta, Part A*. **2003**; *59*, 2267.
- [69] A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B*. **2000**; *61*, 14095.
- [70] I.M. Bell, R.J.H. Clark, P.J. Gibbs, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1997**; *53*, 2159.
- [71] A.R. David, H.G.M. Edwards, D.W. Farwell, D.L.A. de Faria, *Archaeometry*. **2001**; *43*, 461.
- [72] Z.C. Ling, A. Wang, *Icarus*. **2010**; *209*, 422.
- [73] M. Maguregui, U. Knuutinen, K. Castro, J.M. Madariaga, *J. Raman Spectrosc.* **2010**; *41*, 1400.
- [74] J. Majzlan, T. Dordevic, U. Kolitsch, J. Schefer, *Miner Petrol.* **2010**; *100*, 241.
- [75] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1945**.
- [76] M. Maguregui, U. Knuutinen, I. Martinez-Arkarazo, K. Castro, J.M. Madariaga, *Anal. Chem.* **2011**; *83*, 3319.
- [77] A. Wang, Z. Ling, J.J. Freeman, W. Kong, *Icarus*. **2012**; *218*, 622.
- [78] D. Bikiaris, S. Daniilia, S. Sotiropoulou, O. Katsimbiri, E. Pavlidou, A.P. Moutsatsou, Y. Chrysoulakis, *Spectrochim. Acta, Part A*. **1999**; *56*, 3.
- [79] A. Zoppi, C. Lofrumento, E. M. Castellucci, C. Dejoie, Ph. Sciau. *J. Raman Spectrosc.* **2006**; *37*, 1131.
- [80] Mapa Geológica de España, escala 1: 200 000. Instituto Geológico y Minero. Hoja de Segovia, 38
- [81] J.M. Holder, D.D. Wynn-Williams, F. Rull Perez, H.G.M. Edwards, *New Phytol.* **2000**; *145*, 271.
- [82] J. Garty, P. Kunin, J. Delarea, S. Weiner, *Plant, Cell Environ.* **2002**; *25*, 1591.
- [83] S.E. Jorge Villar, H.G.M. Edwards, M.R.D. Seaward. *Analyst*. **2005**; *130*, 730.
- [84] S.E. Jorge Villar, H.G.M. Edwards, *J. Raman Spectrosc.* **2010**; *41*, 63.
- [85] C. Lofrumento, M. Ricci, L. Bachechi, D. De Feo, E.M. Castellucci, *J. Raman Spectrosc.* **2012**; *43*, 809.
- [86] D.L.A. de Faria, S.V. Silva, M.T. Oliveira. *J. Raman Spectrosc.* **1997**; *28*, 873.
- [87] RRUFF™project. Web site: <http://rruff.info/> (Último acceso noviembre **2015**).
- [88] R.L. Frost. *J. Raman Spectrosc.* **2011**; *42*, 1690.
- [89] F.J. Owens, J. Orosz, *Sol. State. Comm.* **2006**; *138*, 95.
- [90] S. Gianella, F. Girardi, G. Ischia, I. Lonardelli, M. Mattarelli, M. Montagna, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**; *102*, 867.
- [91] G.N. Kustova, E.B. Burgina, V.A. Sadykov, S.G. Poryvaev. *Phys. Chem. Minerals*, **1992**; *18*, 379.
- [92] E.B. Burgina, G.N. Kustova, L.A. Isupova, S.V. Tsybulya, G.N. Kryukova, V.A. Sadykov. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2000**; *158*, 257.
- [93] L.C. Prinsloo, W. Barnard, I. Meiklejohn, K. Hall. *J. Raman Spectrosc.* **2008**; *39*, 646.
- [94] J. Wang, W.B. White, J.H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**; *88*, 3449.
- [95] A. Zoppi, F. Giorgio Signorini, F. Lucarelli, L. Bachechi, *J. Cult. Herit.* **2002**; *4*, 299.
- [96] F. Ospitali, D.C. Smith, M. Lorblanchet, *J. Raman Spectrosc.* **2006**; *37*, 1063.
- [97] S. Lahlil, M. Lebon, L. Beck, H. Rousselière, C. Vignaud, I. Reiche, M. Menu, P. Paillet, F. Plassard, *J. Raman Spectrosc.* **2012**; *43*, 1637.
- [98] D.C. Smith, M. Bouchard, M. Lorblanchet, *J. Raman Spectrosc.* **1999**; *30*, 347.

- [99] A. Pitarch, J.F. Ruiz, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, A. Hernanz, M. Maguregui, J.M. Madariaga, *Anal. Methods*. **2014**; *6*, 6641.
- [100] C.M. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Frenger, S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, *Solid State Ion*. **2003**; *159*, 345.
- [101] H.-S. Kim, P.C. Stair, *J. Phys. Chem. B* **2004**; *108*, 17019.
- [102] S.-H. Shim, D. LaBounty, T.S. Duffy, *Phys. Chem. Minerals* **2011**; *38*, 685.
- [103] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, B. Vu Thi, S. Cordoba de Torresi, *J. Electrochem. Soc.* **1993**; *140*, 3065.
- [104] J. Zuo, C. Xu, Y. Liu, Y. Qian, *Nanostruct. Mater.* **1998**; *10*, 1331.
- [105] P. Jezequel, G. Wille, C. Beny, F. Delorme, V. Jean-Prost, R. Cottier, J. Breton, F. Dure, J. Desprie, *J. Archaeol. Sci.* **2011**; *38*, 1165.
- [106] R.T. Downs, The RRUFF Project, 19th General Meeting of the International Mineralogical Association, Kobe, Japan, **2006**; *3*, 13.
- [107] C.M. Julien, M. Massot, C. Poinignon, *Spectrochim. Acta A* **2004**; *60*, 689.
- [108] E. Cerrillo Cuenca, M. Sepúlveda. *J. Archaeol. Sci.* **2015**; *55*, 197.
- [109] F. Buciuman, F. Patras, C. Radu, D.R.T. Zahn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**; *1*, 185.
- [110] E. Chalmin, M. Menu, C. Vignaud, *Meas. Sci. Technol.* **2003**; *14*, 1590.
- [111] E. Chalmin, C. Vignaud, F. Farges, M. Menu, *Phas. Trans.* **2008**; *81*, 179.
- [112] M. Sepúlveda, D. Valenzuela, L. Cornejo, H. Lienqueo, H. Rousselière, *Revista de Antropología Chilena* **2013**; *45*, 143.
- [113] J.J. Freeman, A. Wang, K.E. Kuebler, B.L. Jolliff, L.A. Haskin, *Can. Mineral.* **2008**; *46*, 1477.
- [114] L.I. McCann, K. Trentelman, T. Possley, B. Golding, *J. Raman Spectrosc.* **1999**; *30*, 121.
- [115] L. Burgio, R.J.H. Clark, *Spectrochim. Acta Part A*. **2001**; *57*, 1491.
- [116] T.D. Chaplin, R.J.H. Clark, A. McKay, Sabina Pugh, *J. Raman Spectrosc.* **2006**; *37*, 865.
- [117] C. Defeyt, P. Vandenabeele, B. Gilbert, J. Van Pevenage, R. Clootse, D. Strivaya, *J. Raman Spectrosc.* **2012**; *43*, 1772.
- [118] V. Velde, *Contrib. Mineral. Petr.* **1972**; *77*, 235.
- [119] G. Monier, J.-L. Robert, *Mineral. Mag.* **1986**; *50*, 257.
- [120] L.M. Keller, C. de Capitani, R. Abart, *J. Petrol.* **2005**; *46*, 2129.
- [121] D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, *J. Raman Spectrosc.* **1999**; *30*, 355.
- [122] A.M. Jubb, H.C. Allen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**; *2*, 2804.
- [123] J. T. Klopogge, R. L. Frost. *J. Mat. Sci. Lett.* **2000**; *19*, 229.
- [124] J.L. Bishop, M.D. Lane, M.D. Dyar, S.J. King, A.J. Brown, G. Swayze, *Am. Mineral.* **2014**; *99*, 2105.
- [125] N. Prieto-Taboada, Gómez-Laserna, I. Martínez-Arkarazo, M.A. Olazábal, J.M. Madariaga, *Anal. Chem.* **2014**; *86*, 10131.
- [126] S. Markovic, L. Veselinovic, M.J. Lukic, L. Karanonic, I. Bracko, N. Ignjatovic, D. Uskokovic. *Biomed. Mater.* **2011**; *6*, 1.
- [127] K. Konstantinos, O. Malvina, K. Christos, *Analysis of bone composition with Raman spectroscopy. Department of Pharmacy. University of Patras. Greece.*
- [128] N. Buzgar, A. Buzatu, I.V. Sanislav. *Analele Stiintifice ale Universtitatii*, Universidad de Iași, Rumanía, **2009**; *LV*, 1.
- [129] Y. Liu, A. Wang, J.F. Freeman. *40th Lunar and planetary science conference*, Texas, EEUU, **2009**.
- [130] P.S.R. Prasad. *J. Raman Spectrosc.* **1999**; *30*, 693.

- [131] P.S.R. Prasad, A. Pradhan, T. N. Gowd. *Current Science*, **2001**; *80*, 9.
- [132] A. López-Delgado, S. López-Andrés, I. Padilla, M. Álvarez, R. Galindo, A. J. Vázquez. *Geomaterials*. **2014**; *4*, 82.
- [133] D.A. McKeown. *Am. mineral*. **2005**; *90*, 1506.
- [134] J. Sun, Z. Wu, H. Cheng, Z. Zhang, R.L. Frost. *Spectrochim. Acta Part A*. **2014**; *117*, 158.
- [135] W.D. Bischoff, S.K. Sharma, F.T. Mackenzie. *Am. mineral*. **1985**; *70*, 581.
- [136] U. Wehrmeister, A.L. Soldati, D.E. Jacob, T. Häger, W. Hofmeister, *J. Raman Spectrosc.* **2009**; *41*, 193.
- [137] K.J. Kingma, R.J. Hemley. *Am. mineral*. **1994**; *79*, 269.
- [138] S. Potgieter-Vermaak, N. Malendi, N. Wagner, J.H.P. Van Heerden, R. Van Grieken, J.H. Potgieter. *J. Raman Spectrosc.* **2011**; *42*, 123.
- [139] C. Beny-Bassez, J.N. Rouzaud, *Scanning Electron Microscopy*, **1985**; *12*, 119.
- [140] O. Beyssac, B. Goffé, C. Chopin, J.N. Rouzaud, *J. Metamorph. Geol.* **2002**; *20*, 859.
- [141] D.W. Olson, en U.S. Geological Survey 2014, Mineral Commodity Summaries 2014 (U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, USA, 2014) p.68
- [142] A.A. Obolenskiy, S.M. Rodionov, G. Dejidmaa, O. Gerel, D.H. Hwang, R.J. Miller, W.J. Nokleberg, M. Ogasawara, A.P. Smelov, H. Yan, Z.V. Seminskiy, en Metallogenic Belt and Mineral Deposit Maps of Northeast Asia: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Map 3022 (U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, USA, 2013), <http://pubs.usgs.gov/sim/3022/>. Último acceso el 13 de Abril de 2016. ISSN 2329-132X (online)
- [143] S. Wang, *Miner. Deposits*, **1989**; *8*, 85.
- [144] I.R. Beattie, T.R. Gilson. *J. Chem. Soc. (A)*. **1970**, 980, DOI: 10.1039/j19700000980.
- [145] C. Baratto, P.P. Lottici, D. Bersani, G. Antonioli. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**; *13*, 667.
- [146] E.B. Burgina, G.N. Kustova, L.A. Isupova, S.V. Tsybulya, G.N. Kryukova, V.A. Sadykov. *J. Struct. Chem.* **2000**; *41*, 3.
- [147] Y. Y. Fu, R. M. Wang, J. Xu, J. Chen, Y. Yan, A. V. Narlikar, H. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2003**; *379*, 373.
- [148] F. McCarty, D.S. Ginley, D.R. Boehme, R.J. Baughman, B. Morosin. *Solid State Commun.* **1988**; *68*, 77.
- [149] L. Wang, J. Zhu, Y. Yan, Y. Xie, C. Wang, *J. Raman Spectros.* **2009**; *40*, 998.
- [150] I.V. Chernyshova, M.F. Hochella Jr, A.S. Madden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**; *9*, 1736.
- [151] C. Klein, C.S. Hurlbut. *Manual de mineralogía*. Ed. Reverté. Vol. 2, Barcelona, **2001**.
- [152] C. Klein, C.S. Hurlbut. *Manual de mineralogía*. Ed. Reverté. Vol. 1, Barcelona, **2001**.
- [153] http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure/Hematite_bond.JPG
- [154] S. Onari, T. Arai, K. Kudo. *Phys. Rev. B*. **1977**; *16*, 1717.
- [155] A. Hunt, P. Thomas, D. James, B. David, J.M. Geneste, J.J. Delannoy, B. Stuart, *Microchem. J.* **2016**; *126*, 524.
- [156] I. Chamristky, G. Burns, *J. Phys. Chem. B* **2005**; *109*, 4965.
- [157] B. Amundsen, G. Burns, M. Saiful Islam, H. Kanoh, J. J. Roziere, *J. Phys. Chem. B* **1999**; *103*, 5175.
- [158] A. Gehring, A. Hofmeister. *Clays Clay Miner.* **1994**; *42*, 409.
- [159] M.J. Massey, U. Baier, R. Merlin, W.H. Weber, *Phys. Rev. B*. **1990**; *41*, 7822.
- [160] S.H. Shim, T.S. Duffy. *Am. Mineral.* **2002**; *87*, 318.

- [161] T.R. Hart, S.B. Adams, H. Tempkin, *Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids*, M. Balkanski, R. Leite, S. Porto (eds.), Flammarion, Paris, **1976**, 259.
- [162] P.J. Larkin, *IR and Raman spectroscopy*, Elsevier. Oxford, UK, **2011**.
- [163] W.G. Rothschild. *Dynamics of molecular liquids*; John Wiley, Nueva York, **1984**, 286.
- [164] J. Vincent-Geise en *Vibrational Spectroscopy of Molecular Liquids and Solids*, NATO. Advanced Study Institutes Series B 56; S. Bratos and R.M. Pick (eds.), Plenum, New York, **1980**; pp 120, 140-141.
- [165] L. B. Modesto Lopez, J. D. Pasteris, P. Biswas, *Appl. Spectrosc.* **2009**; *63*, 627.
- [166] M. Hanesch. *Geophys. J. Int.* **2009**; *177*, 941.
- [167] M.A. Legodi, D. de Waal, *Dyes Pigm.* **2007**; *74*, 161.
- [168] H. Cao, G. Wang, L. Zhang, Y. Liang, S. Zhang, X. Zhang. *Chem. Phys. Chem.* **2006**; *7*, 1897.
- [169] P. Atkins. *Química Física*. Ediciones Omega, S.A., Barcelona. **1999**.
- [170] C. Sánchez del Río, *Análisis de errores*. Ed. Eudema Universidad, Madrid, **1989**.
- [171] J.R. Taylor. *An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements*, University Science Book, CA, USA **1997**.
- [172] http://www.uni-muenster.de/3/imperia/md/content/mineralogie/lecture_1_basic_thermodynamics.pdf (Último acceso noviembre 2015).
- [173] Y. Tanabe. *Low Temp. Phys.* **2005**; *31*, 780.
- [174] R.E. McKnight, *J. Biophys. Chem.* **2010**; *1*, 3.
- [175] S. Vincenzetti, S. Pucciarelli, F. Martino, A. Vita, *Protein Pept. Lett.* **2012**; *20*, 538.

7. ANEXO

7.1 Artículos publicados

- M. Iriarte, A. Hernanz, J.F. Ruiz-López, S. Martín. *J. Raman Spectrosc.* **2013**; 44, 1557.
- Hernanz, M. Iriarte, P. Bueno-Ramírez, R. de Balbín-Behrmann, J.M. Gavira-Vallejo, D. Calderón-Saturio, L. Laporte, R. Barroso-Bermejo, P. Gouezin, A. Maroto-Valiente, L. Salanova, G. Benetau-Douillard, E. Mens *J. Raman Spectrosc.* **2016**; 47, 571.
- P. Bueno Ramírez, Rodrigo de Balbín Behrmann, L. Laporte, P. Gouezin, F. Cousseau, R. Barroso, A. Hernanz, M. Iriarte. L. Quesnel, *Antiquity* **2015**; 89, 55.
- P. Bueno Ramírez, R. de Balbín Behrmann, L. Laporte, P. Gouezin, R. Barroso Bermejo, A. Hernanz Gismero, J.M. Gavira-Vallejo, M. Iriarte Cela, *Trabajos de Prehistoria* **2012**; 69, 123.

Se adjunta copia de los artículos en las páginas siguientes.

μ -Raman spectroscopy of prehistoric paintings from the Abrigo Remacha rock shelter (Villaseca, Segovia, Spain)

Mercedes Iriarte,^{a*} Antonio Hernanz,^a Juan F. Ruiz-López^a and Santiago Martín^b

The composition of the materials present in prehistoric paintings discovered on the walls of the Abrigo Remacha rock shelter (Villaseca, Segovia, Spain) has been characterised by micro-Raman spectroscopy. In addition, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray microanalysis have been used as auxiliary techniques. The results show that haematite (α -Fe₂O₃) is the main component of the red pigment. Amorphous carbon and paracoquimbite (Fe₂(SO₄)₃·9H₂O) have been detected in the bluish black pigment used in a significant bi-colour pictograph. This is the first time that this mineral has been discovered in a prehistoric painting. Accretions of whewellite and weddellite form crusts covering most of the painting panel. Different carbonates are the main components of the rocky substrate. The detection of gypsum on the surface of the panel is associated to the flaking process that is affecting the painting panel. Copyright © 2013 John Wiley & Sons, Ltd.

Supporting information can be found in the online version of this article.

Keywords: paracoquimbite; SEM/EDX; rock art; pigments; prehistoric paintings

Introduction

There is an increasing interest in the study and preservation of prehistoric rock art paintings all over the world. A key point in these tasks is to characterise the composition of the materials present in the painting panels. Techniques used to prepare the pigments, pictorial recipes, relationships among pictographs, prospective radiocarbon dates, deterioration processes and possible forgeries may be determined from this data. Micro-Raman (μ -Raman) spectroscopy is a powerful tool to achieve this information.^[1–10]

The Iberian Peninsula is home for a large number of archaeological sites (caves, open-air rock shelters and megalithic monuments) with prehistoric paintings. Some significant sites have been studied previously by μ -Raman spectroscopy helped by auxiliary spectroscopic techniques.^[1,2,4,5,9,11,12] Fairly well-preserved schematic pictographs including an unusual bichrome figure were discovered in the Abrigo Remacha (Villaseca, Segovia, Spain) on the middle of the 1990s of the past century. The special characteristic of this schematic art site made it appropriated to carry out a study. In this work, μ -Raman spectroscopy and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDX) have been used for this purpose. The results of this study can provide information on the pigments used by the artists, the origin of a rare bluish black colour in a prehistoric painting, the potential dating of the panel and about deterioration processes that could endanger the art work.

Archaeological background

Abrigo Remacha is located in Las Hoces del Río Duratón Natural Park (Figs S1 and S2). More than 30 shelters with prehistoric paintings and engravings are known in this Park as the singular

geomorphology of the site. A chronology ranging from the middle of the second millennium BC to the beginning of the second millennium BC has been proposed for these sites according to the regional archaeological context and the kind of society that this imagery is depicting.^[13] However, sites from Ancient Neolithic onward are widely distributed in this area,^[14] so a broader chronological context cannot currently be rejected for some of these rock paintings. Pictographs in Abrigo Remacha are included in Schematic art. This style was extensively used all over the Iberian Peninsula during the last stages of prehistory, and it can also be found in other western Mediterranean areas. Chronology of schematic art is placed between Ancient Neolithic and Bronze Age according to many stylistic parallels with archaeological items such as decorated potteries and bone or stone mobiliary idols or even with engravings on Megalithic monuments. Our research group has gotten similar radiocarbon ages from oxalate crusts related to typical schematic motifs.^[11,12]

Schematic rock art was engraved and painted on open-air rock shelters, deep caves and on the top of rock outcrops. Pictographs were mainly painted in red colour, but black, white and even yellow paint were used as well. Broad brush strokes with irregular

* Correspondence to: Mercedes Iriarte, Departamento de Ciencias y Técnicas Físicoquímicas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED, Paseo de la Senda del Rey 9, Madrid E-28040, Spain. E-mail: meririarte@madrid.uned.es

^a Departamento de Ciencias y Técnicas Físicoquímicas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Paseo de la Senda del Rey 9, Madrid E-28040, Spain

^b Departamento de Física Matemática y de Fluidos, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Paseo Senda del Rey 9, Madrid E-28040, Spain

edges are predominant. They were probably made with *ad hoc* tools, such as brushes produced from small crushed branches or other vegetable fibre-like material. Dots and short dashes could also be produced with finger strokes. Schematic iconography is characterised by human and animal figures reduced to their essential shape, i.e. a simple scheme produced with just a couple of lines. Moreover, it includes several kinds of painted idols, abstract elements such as tree-shaped and star-shaped motifs, dots, dashes or zigzags. One hundred and eighty-two small pictographs (no more than 7 cm high) divided in seven groups or scenes are preserved on Abrigo Remacha walls. Anthropomorphs, abstract signs, dots and dashes compose the iconography of this site (Fig. S3). Most of the figures are painted in red, but one anthropomorph painted in bluish black and red stands out among them.

Experimental section

Sampling

According to the experimental protocol described elsewhere,^[2,4,15] six microspecimens (size $\leq 500 \mu\text{m}$) were removed from the painting panel of the Abrigo Remacha shelter. Criteria of archaeological interest, significance and representativeness were applied in order to select the sampled pictographs. Small fissures and rock areas showing detachments were used to make the removal easier, minimising damages on the panel. The shelter floor was covered with a plastic sheet in order to avoid dust contamination during the extractions (Fig. S4). Three microspecimens of red pigment (RV-01, RV-02 and RV-04) and one of black pigment from the bicolor figure (RV-03) were obtained; the corresponding locations are indicated in Fig. 1. Two specimens of the rock substrate (RV-05 and RV-06) were also extracted from flaking and spalling areas of the panel.

μ -Raman spectroscopy and SEM/EDX

The samples of the Abrigo Remacha shelter were investigated with no previous mechanical or chemical treatment. The μ -Raman spectroscopic study has been carried out with a Jobin Yvon LabRam-IR HR-800 spectrograph coupled to an Olympus BX41 microscope. The 632 nm line of a He/Ne laser was used for Raman excitation using effective powers of $548 \mu\text{W}$ (50 \times LWD objective lens) and

$566 \mu\text{W}$ (100 \times objective lens) measured at the sample position to avoid possible alteration or ablation of the specimens.^[16] The average spectral resolution in the Raman shift range of 100–1700 cm^{-1} was 1 cm^{-1} (focal length 800 mm, grating 1800 grooves/mm and confocal pinhole 100 μm). The lateral resolving power at the specimen in these conditions is $\sim 1\text{--}2 \mu\text{m}$ (100 \times objective lens) and $2\text{--}4 \mu\text{m}$ (50 \times LWD objective lens). Depending on the spectral background of fluorescence radiation and the intensity of the Raman signals, an integration time of between 2 and 10 s and from 36 to 64 spectral accumulations were used in order to achieve an acceptable signal-to-noise ratio. Up to 50 spectra of each specimen were obtained in this way. The sine bar linearity of the spectrograph was adjusted using the fluorescent lamps of the lab (zero order position) and the lines at 640.22 and 837.76 nm of a Ne lamp. The confocality of the instrument was refined using the 519.97 cm^{-1} line of a silicon wafer. Wavenumber shift calibration was accomplished with 4-acetamidophenol, naphthalene and sulfur standards^[17] over the range 150–3100 cm^{-1} . This result in a wavenumber mean deviation of $\Delta v_{\text{cal}} - \Delta v_{\text{obs}} = -0.01 \pm 0.17 \text{ cm}^{-1}$ (t_{student} 95%). The software package GRAMS/AI v.7.00 (Thermo Electron Corporation, Salem, NH, USA) was used to assist with the wavenumber peak-picking and baseline procedures.

The micromorphology and distribution of the components in the two specimens RV-05 and RV-06 from the substrate were observed with a Hitachi S-3000N scanning electron microscope equipped with an Everhart-Thornley detector of secondary electrons with an operating resolution of 3 nm. X-ray microanalyses (EDX) of the specimens were carried out with an energy dispersive X-ray spectrometer (Rontec Xflash Detector 3001) coupled to the scanning electron microscope, Peltier-refrigerated and with the Be window removed.

Results and discussion

According to previous geological data,^[18–20] Las Hoces del Río Duratón Natural Park is a karst massif with carbonate rock such as limestone, dolomite and marl containing clays. These last components could be the origin of the strong spectral background of fluorescence radiation observed in the spectra of the specimens.^[21,22] Nevertheless, in some cases, it was possible to distinguish significant Raman bands beyond this strong background.

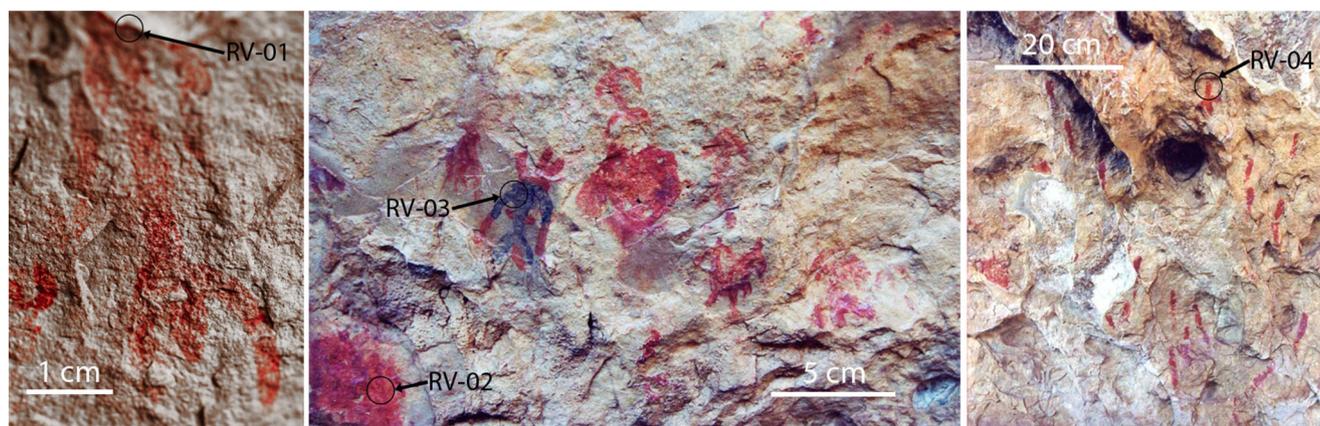


Figure 1. Pictographs from the painting panel of the Abrigo Remacha rock shelter indicating the sampling points. (Photographs: Luz Cardito Rollán and Ildefonso Ramírez).

Pigments

Haematite (α -Fe₂O₃), Fig. 2 and Table 1, is the principal component detected in the specimens of the red pigments RV-01, RV-02 and RV-04. No other iron oxide or oxyhydroxide has been found.^[16] This is the most common mineral identified in prehistoric red paintings.^[1–7,9,10] Seven vibrational modes of haematite are expected to be active in Raman spectroscopy. Two of them, with A_{1g} symmetry, give rise to the fundamental Raman bands observed at ca. 225 and 498 cm⁻¹. The remaining five modes, with E_g symmetry, generate the Raman fundamentals at ca. 247, 293, 299, 412 and 613 cm⁻¹. An additional strong and broad Raman band observed at about 1320 cm⁻¹ is assigned to a two-phonon interaction.^[23] The spectra of haematite obtained from the three specimens of red pigment show a typical doublet with peaks at ~610 and 660 cm⁻¹, Fig. 2 and Table 1. The spectrum of pure haematite in this region has only one band at 610 cm⁻¹.^[16,23] The other band at ~660 cm⁻¹ is assigned to a Raman forbidden longitudinal optical E_u mode. The activity in Raman of this mode is explained by disordered haematite structures that reduce its original D_{3d} symmetry and modify consequently the properties for scattering the longitudinal optical phonon.^[7,24] This band is associated to haematite lattice disorder in natural red ochre,^[7,23] this is a material commonly used by prehistoric artists to make red paint. Representative Raman signatures of the studied specimens are shown in Table 1. The ochre specimens RV-01, RV-02 and RV-04 show similar signatures, suggesting an analogous origin. Significant shift to lower wavenumbers (400–407 cm⁻¹) and broadening of the Raman band at ~410 cm⁻¹ are not observed, which would indicate well-crystallised haematite.^[3,9,25] Nevertheless, some partial disorder degree is present because of the intensity observed in the Raman band at ~660 cm⁻¹, Fig. 2 and Table 1.^[24,26–29] The haematite particles of these specimens have a fine granular size less than 1 μ m. This reveals that an elaborate technique was applied to prepare the pigment. A process that would have been carried out in several steps of grinding and levigation as it was suggested by Eiselt *et al.*^[30]

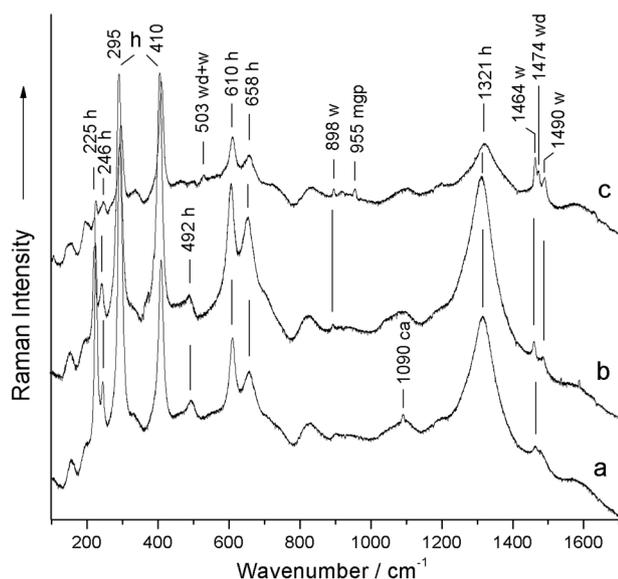


Figure 2. Raman spectra of the red pigments (a) RV-04, (b) RV-02 and (c) RV-01. Baseline and smoothing corrections have not been applied. Labels: ca, calcite; h, haematite; mgp, magnesium phosphate; w, whewellite; wd, weddellite.

Although haematite is the most abundant component in the specimens of red pigment, secondary phases with whewellite (CaC₂O₄·H₂O), weddellite [CaC₂O₄ (2 + x)H₂O, x ≤ 0.5], dolomite and calcite have also been detected in these specimens, Fig. 2 and Table 1. Crusts of whewellite and weddellite are frequently found on the surface of rocks, monuments and walls as the results of the metabolic activity of lichens, fungi, bacteria and microbes inhabiting their outer layers.^[31–33] Therefore, crusts of these hydrated forms of calcium oxalate are often detected on the walls of open-air rock shelters with prehistoric paintings.^[2,4–6,10,15] These oxalates could remain on the rock surface up to 45 000 years.^[34] The Raman bands of these compounds observed in the 1460–1490 cm⁻¹ region, Fig. 2 and Table 1, are assigned to the symmetric carbonyl stretching mode of the oxalate anion.^[35–38] Whewellite shows a doublet at ~1464 and 1490 cm⁻¹ in this region and weddellite a single band at ~1477 cm⁻¹. Three weak peaks are observed in the region of 900 cm⁻¹, two of them at ~898 and ~908 cm⁻¹ (Figs 2–4 and Table 1) are assigned to the C–C stretching mode of whewellite and weddellite, respectively.^[36–38] The other peak, at 955 cm⁻¹ (Fig. 2c), could tentatively be assigned to a form of magnesium phosphate: baricite, bobierite, isokite or whitlockite. Bobierite and whitlockite (associated to apatite) would indicate the use of bone ash in the pictorial recipe.^[4]

A microscopic examination of the bluish black pigment (specimen RV-03) reveals that most of it is composed by black microparticles whose spectra are similar to that shown in Fig. 3b. The strong and broad D1 and G bands of amorphous carbon at 1344 and 1594 cm⁻¹ are dominant in the spectra of these microparticles.^[1,39,40] The absence of bands in the 960–970 cm⁻¹ region indicates that bone or ivory black has not been used.^[35,41] Thus, charcoal of vegetal origin or soot appears as the main component of this paint.^[5,42] Nevertheless, violet microparticles were also observed in the specimen. Their Raman spectra, Fig. 3a, show rests of amorphous carbon and whewellite (weak bands at 1489, 1463 and 896 cm⁻¹). A very strong band at 1027 cm⁻¹ and other weak bands at 1170, 676, 634 and 493 cm⁻¹ that stand out from the intense background of fluorescence radiation are assigned to vibrational modes of the sulphate anion SO₄²⁻ of paracoquimbite.^[43–45] Fe₂(SO₄)₃·9H₂O, with T_d symmetry. The strong band at 1027 cm⁻¹ is assigned to the vibrational mode of A₁ symmetry ν_1 (totally symmetric stretching mode), the weak band at 1170 cm⁻¹ to the degenerated mode ν_3 (F₂ symmetry), the bands at 676 and 634 cm⁻¹ to the mode ν_4 (F₂ symmetry) and the band at 493 cm⁻¹ to the mode ν_2 (E symmetry).^[43,46] This is the first time that paracoquimbite is discovered in a prehistoric painting. Three hypotheses could explain the apparition of paracoquimbite in the black-bluish pigment:

Natural sources of paracoquimbite around the shelter. Deposits of paracoquimbite in Spain are mainly located in two different zones, Murcia and Huelva, far away from the influence area of Segovia. Although paracoquimbite may suffer a phase transition from other iron minerals like pyrite, deposits of pyrite are wide spread in Spain: Huelva, Sevilla, Lugo, Cantabria, Guipúzcoa, Teruel, Murcia, Jaén and some others, but no deposits are near the site.

Paracoquimbite formation *in situ*. This iron sulphate was also identified in fresco paintings on the walls of a Pompeian house. It was associated to a decaying process of haematite present in the original pigment provoked by atmospheric SO₂ pollutant. It is proposed in a way of synthesis involving a chemical equilibrium with Fe₂O₃ and CaCO₃, which is in agreement with the compounds found in Remacha shelter.^[44] Nevertheless, Las Hoces

Table 1. Representative Raman signatures of the pigments and substrate from the painting panel of the Abrigo Remacha rock shelter. Peaks observed in cm^{-1}

Component	Specimen					
	RV-01 Red	RV-02 Red	RV-03 Black	RV-04 Red	RV-05 Substrate	RV-06 Substrate
Calcite	—	(160m)	(163w)	(157w)	—	—
Dolomite	(177m)	—	—	—	—	—
Whew+Wedd	—	—	(157w)	—	—	—
Whewellite	197vw	194w	195w	194m	194s	—
α -quartz	—	—	(206m)	—	—	—
Haematite	227m	225w	—	225s	—	—
Haematite	248w	246w	—	245w	—	—
Calcite	—	—	(281s)	—	284m	—
Haematite	296vs	295s	—	292vvs	—	—
Dolomite	300s	—	—	—	—	—
α -quartz	—	—	(355vw)	—	—	—
Haematite	410vvs	410vs	—	409vs	—	—
FWHH ^a	12	14	—	14	—	—
α -quartz	—	—	(466vs)	—	—	—
Haematite	492 w	—	—	—	—	—
Paracoquimbite	—	—	493m	—	—	—
Whewellite	—	—	(489vww)	—	—	—
Weddellite	—	—	(506vww)	(503w)	—	—
Whewellite	—	—	(511vww)	—	—	—
Haematite	611s	610m	—	613m	—	—
Paracoquimbite	—	—	634m	—	—	—
Haematite	658m	657w	—	660m	—	—
Calcite	—	—	(712w)	—	715vw	—
Dolomite	727m	—	—	—	—	—
Whewellite	(898vww)	(896vw)	—	896s	897w	—
Weddellite	—	908m	903m	910s	912m	911m
Gypsum	—	—	—	—	1008m	—
Paracoquimbite	—	—	1027vvs	—	—	—
Calcite	—	—	(1086vs)	(1090w)	1089s	1088m
Dolomite	1099vvs	—	—	1099vw	—	1099m
Haematite	1318s	1321s	—	1325m	—	—
Amph. carbon	—	—	1344s	—	(1349s)	—
Whewellite	1464w	1463w	1463s	1464vw	1464s	1464m
Weddellite	1476w	1474vs	1477s	1476vvs	1464s	1477vs
Whewellite	1489vw	1490w	—	1489vs	—	1490w
Amph. carbon	—	—	—	—	(1585s)	—
Amph. carbon	—	—	1594m	—	—	—
Whewellite+weddellite	—	—	—	1629m	(1630vww)	(1629vww)

Wavenumbers between parentheses are sometimes observed.

Amph. carbon, amorphous carbon; vvs, very very strong; vs, very strong; s, strong; m, medium; w, weak; vw, very weak; vww, very very weak.

^aFWHH, full-width at half-height of the previous Raman band.

del Río Duratón Natural Park and their surroundings are free from atmospheric pollution, so these reactions are not the most likely chemical transition.

Besides, the fact that haematite is involved in the first step of the process should be a reason to find some more paracoquimbite in the red pigments where haematite is thoroughly present. No evidence of paracoquimbite has been found in the red samples. By the other hand in the bluish black pigment, there are no haematite remainder that can be consistent with the chemical reactions proposed. The corresponding specimen was extracted far from the red strokes of the bicolor figure. There are some other ways for synthesising paracoquimbite e.g. from

a saturated aqueous solution of ferric sulphates, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, adding sulfuric acid, crystallising a mixture of paracoquimbite and rhomboclase.^[47] Very acidic waters should flow through the rocks to the surface where other ferric sulphates may react. This hypothesis would be consistent if there were evidences of these primary ferric sulphates in samples or substrata but none of them have been found anywhere. Another phase transition stability for paracoquimbite has been studied coming from ferric sulphates (ferricopiapite, rhomboclase or kornelite) in a range of relative humidity and temperature.^[48] Again, no evidences of these iron sulphates have been found in pigments or substrate.

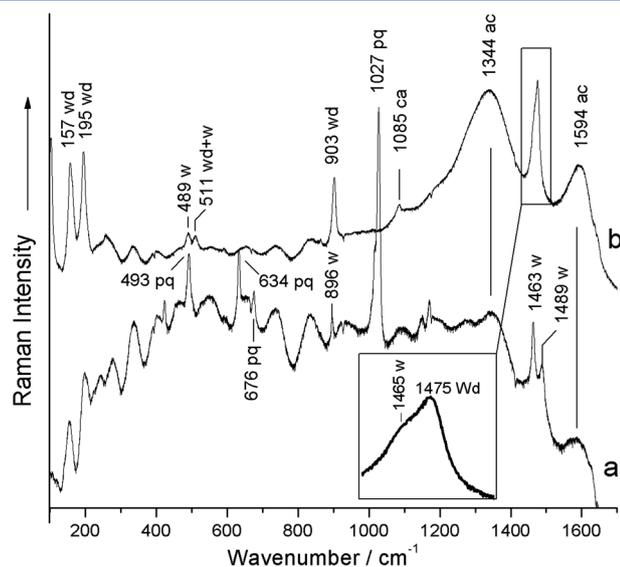


Figure 3. Raman spectra of the bluish black pigment RV-03 (a) representative spectrum of the light violet microparticles in the specimen and (b) representative spectrum of the black microparticles. Baseline and smoothing corrections have not been applied. Labels: ac, amorphous carbon; ca, calcite; pq, paracoquimbite; w, whewellite; wd, weddellite.

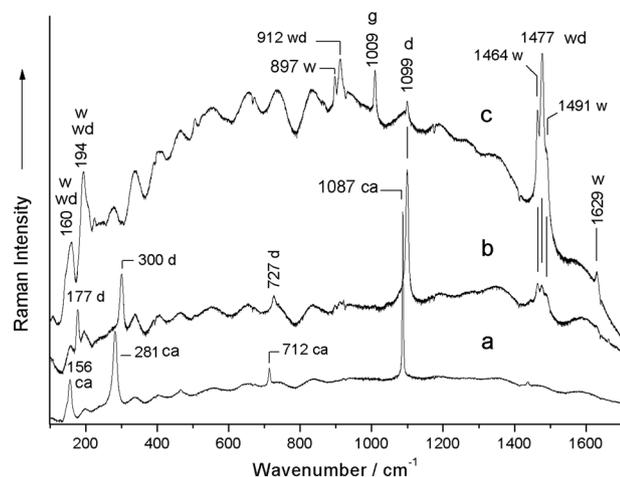


Figure 4. Raman spectra of the substrate specimens (a) RV-06 and (b) RV-05. Labels: d, dolomite; g, gypsum; w, whewellite; wd, weddellite.

Pigments transportation from other location. It would be not the first time that pigments found in caves or shelters are not identified with natural sources close to the site.^[49] This hypothesis of moving groups of people carrying some pigments from other sites would explain satisfactory the absence of deposits of this mineral close to the shelter as well as the absence of paracoquimbite in the red samples where haematite is the main component. Hence, the presence of paracoquimbite in this pictograph should be associated to the original composition of the materials used to make the paint. Whewellite and weddellite are also present in the specimen of the black pigment, Fig. 3. In the region of $\sim 500\text{ cm}^{-1}$, whewellite shows two very weak bands at 489 and 511 cm^{-1} and weddellite one band at 506 cm^{-1} , Figs 2 and 3 and Table 1; these bands are assigned to the $\delta\text{O-C=O}$ bending, CaO ring deformation and CaO stretching modes of these oxalates.^[37,50] The bands at 157 and 195 cm^{-1} are assigned

to lattice modes of both oxalates.^[32,37] Traces of calcite and α -quartz have also been identified in the spectra of this pigment. No binder has been detected in all studied specimens.

Substrate and accretions

Intense fluorescence radiation is also detected in the spectra of the substrate specimens RV-05 and RV-06. However, bands of weddellite, whewellite, dolomite, calcite and gypsum can be distinguished from the spectral background, Fig. 4 and Table 1. The EDX spectra of these specimens (Fig. S5) reveal signals of Ca, O, Mg, C and S in accordance with the content in calcium oxalates, dolomite, calcite and gypsum detected by Raman spectroscopy. Nevertheless, further signals of Si, Al, K and Fe suggest the presence of clay minerals. This could be the origin of the strong fluorescence radiation observed in the spectra, as clay is well known to provoke this effect when excited by the laser line.^[21,22] Geological studies^[18,19] indicate that clay minerals are abundant in the park. The SEM images of the substrate specimens, Fig. S6, show microcrystals with the typical sheet micromorphology of clay minerals. Gypsum is frequently detected on the walls of sandstone or limestone rock shelters with paintings that are suffering flaking and spallation processes. Rainwater and soil moisture dissolve sulphates that penetrate into the rock pores and crystallise in form of gypsum by evaporation arriving at the rock surface.^[2,4,5] This could be the origin of the flaking process that may be observed in some areas of the Abrigo Remacha painting panel, Figs 1 and S3. Protection from rain and humidity is recommended in order to prevent further deterioration of the panel.

The very weak peak at 1630 cm^{-1} , Fig. 4b, corresponds to the antisymmetric stretching mode of the carbonyl groups of the oxalate anion of whewellite and weddellite.^[32,36,37] Greyish white layers of these oxalates are covering pictographs and most of the painting panel, Figs 1, S3 and S4. They have been detected in the specimens from the substrate (far from the figures), as well as in those from the pigments (Table 1). Black accretions on the surface of the wall of the rock shelter, Fig. S4, suggest the presence of colonies of lichens like *Verrucaria nigrescens*.^[4] Colonies of lichens, fungi or bacteria could have left the oxalate layers on the painting panel as result of their metabolic activity.^[15,31,38,51–54] This natural process would exclude the addition of materials with oxalates to the paint recipes or the use of an organic stuff to spread the pigments on the substrate.^[7] Whewellite and weddellite layers like these are very useful to achieve radiocarbon (AMS ^{14}C) dates of the pictorial events.^[11,12] On the other side, the presence of thick oxalate layers overlaying the figures is an additional support on the prehistoric origin of the pictographs.

Conclusions

The specimens of red pigment, RV-01,02 and 04, have very similar Raman signatures. The same or an analogous source of ochre could have been used by the prehistoric artists. The main component of these specimens is haematite with a partial disordered crystal structure and a fine granular size ($<1\ \mu\text{m}$). This last feature improves the covering power of the paint and indicates that an elaborate technique was applied to make it. The bluish black pigment was made with amorphous carbon from charcoal or soot and paracoquimbite. This is the first time that this mineral has been found in a prehistoric painting. Traces of calcite and α -quartz have also been identified in

this pigment. Binders have not been detected. Dolomite and calcite are the main components of the rock where the figures were painted. Clay minerals (layer silicates) produce strong spectral background of fluorescence radiation that makes difficult to identify Raman signals from the components of the specimens. Gypsum has been observed in flaking and spallation areas of the panel. This indicates that a well-known deterioration process provoked by sulphated water is taking place. Therefore, protection against humidity and raining water is suggested to the conservators of the site. No synthetic or modern materials have been detected in the specimens. Furthermore, the discovery of whewellite and weddellite layers on the pictographs is an indication of the age of the paintings, and they can be used to establish an *ante quem* date for the paintings by radiocarbon AMS¹⁴ C dating.

Acknowledgements

We gratefully appreciate archaeologists and rock art experts who collaborated with us: Luz Cardito Rollán, María de Andrés Herrero, Ildefonso Ramírez and Daniel de Cruz Gómez. In addition, we acknowledge the European Regional Development Fund (ERDF) and MICINN (project I+D+i CTQ 2009–12489 subprogramme BQU) for financial support. We also thank the Junta de Castilla y León for permission to take photographs and extract micro-samples of the paintings. As well, we would like to express gratitude to the comments offered by three reviewers and Philippe Colomban that significantly improve this paper.

Supporting information

Supporting information can be found in the online version of this article.

References

- [1] A. Hernanz, M. Mas, B. Gavilán, B. Hernández, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 492.
- [2] A. Hernanz, J. M. Gavira-Vallejo, J. F. Ruiz-López, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1054.
- [3] F. Ospitali, D. C. Smith, M. Lorblanchet, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1063.
- [4] A. Hernanz, J. M. Gavira-Vallejo, J. F. Ruiz-López, H. G. M. Edwards, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 972.
- [5] A. Hernanz, J. F. Ruiz-López, J. M. Gavira-Vallejo, S. Martín, E. Gavrilenko, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 1104.
- [6] A. Tournié, L. C. Prinsloo, C. Paris, P. Colomban, B. Smith, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 399.
- [7] C. Lofrumento, M. Ricci, L. Bachechi, D. De Feo, E. M. Castellucci, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 809.
- [8] S. Lahliel, M. Lebon, L. Beck, H. Rousselière, C. Vigneaud, I. Reiche, M. Menu, P. Paillet, F. Plassard, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1637.
- [9] A. Hernanz, J. M. Gavira-Vallejo, J. F. Ruiz-López, S. Martín, A. Maroto-Valiente, R. de Balbín-Berhmann, M. Menéndez, J. J. Alcolea González, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1644.
- [10] T. R. Ravindran, A. K. Arora, M. Singh, S. B. Ota, *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 108.
- [11] J. F. Ruiz, M. Mas, A. Hernanz, M. W. Rowe, K. L. Steelman, J. M. Gavira, *Int. Newsl. Rock Art (INORA)* **2006**, *46*, 1.
- [12] J. F. Ruiz, A. Hernanz, R. A. Armitage, M. W. Rowe, R. Viñas, J. M. Gavira-Vallejo, A. Rubio, *J. Archaeol. Sci.* **2012**, *39*, 2655.
- [13] M. R. Lucas, Cuadernos Prehistoria Arqueología Univ. Aut. Madrid. **1975**, *2*, 69.
- [14] L. M. Cardito, M. de Andrés, *Férvades.* **2011**, *7*, 97.
- [15] A. Hernanz, J. M. Gavira-Vallejo, J. F. Ruiz-López, *J. Optoelectron Adv. Mater.* **2007**, *9*, 512.
- [16] D. L. A. de Faria, S. V. Silva, M. T. de Oliveira, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*:873.
- [17] A.S.T.M. Subcommittee on Raman Spectroscopy. Raman shift frequency standards: McCreery Group Summary (ASTM E 1840). *American Society for Testing Materials: Philadelphia*, PA; <http://www.chem.ualberta.ca/~mccreery/raman.html> (last accessed May **2013**)
- [18] Mapa Geológico de España, escala 1: 200 000. Instituto Geológico y Minero. Hoja de Segovia, 38
- [19] A. Diez Herrero, J. F. Martín Duque, *Las Raíces Del Paisaje. Condicionantes geológicos del territorio de Segovia*. Junta de Castilla y León, Segovia, Spain. **2005**.
- [20] M. Arenillas, T. Arenillas, T. Bullón, S. A. Burgués, D. R. Juárez, E. Martínez, C. Sanz, M. A., Troitiño, *Análisis del Medio Físico. Segovia. Delimitación de unidades y estructura territorial*, Junta de Castilla y León, *Consejería de Fomento, Dirección General de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente, Valladolid, Spain.* **1988**
- [21] D. Bikiaris, D. S. Sotiropoulou, O. Katsimbiri, E. Pavlidou, *Spectrochim. Acta, Part A.* **1999**, *56*, 3.
- [22] A. Zoppi, C. Lofrumento, E. M. Castellucci, C. Dejoie, P. Sciau, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1131.
- [23] L. Wang, J. Zhu, Y. Yan, Y. Xie, C. Wang, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 998.
- [24] I. V. Chernyshova, M. F. Hochella Jr, A. S. Madden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1736.
- [25] D. C. Smith, M. Bouchard, M. Lorblanchet, *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30*, 347.
- [26] D. Bersani, P. P. Lottici, A. Montenero, *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30*, 355.
- [27] J. Wang, W. B. White, J. H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 3449.
- [28] A. Zoppi, C. Lofrumento, E. M. Castellucci, P. Sciau, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 40.
- [29] F. Froment, A. Tournié, P. Colomban, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 560.
- [30] B. S. Eiselt, R. S. Popelka-Filcoff, J. A. Darling, M. D. Glascock, *J. Archaeol. Sci.* **2011**, *38*, 3019.
- [31] W. E. Krumbein, U. Brehm, G. Gerdas, A. A. Gorbushina, G. Levit, K. Palinska, In: Krumbein W. E., Paterson D. W., Zavarzin G. A. (eds) *Fossil and Recent Biofilms. A Natural History of Life on Earth*. Kluwer Academic Press Publishers, Dordrecht. **2003**.
- [32] R. J. Frost, *Anal. Chim. Acta.* **2004**, *517*, 207.
- [33] D. Hess, D. J. Coker, J. M. Loutsch, J. Russ, *Geophys. J. Roy. Astron. Soc.* **2007**, *23*, 3.
- [34] A. Watchman, S. O'Connor, R. Jones, *J. Archaeol. Sci.* **2005**, *32*, 369.
- [35] H. G. M. Edwards, E. M. Newton, J. Russ, *J. Mol. Struct.* **2000**, *550–551*, 245.
- [36] P. Carmona, J. Bellanato, E. Escolar, *Biospectroscopy* **1997**, *3*, 331.
- [37] R. J. Frost, M. L. Weier, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 776.
- [38] H. G. M. Edwards, M. R. D. Seaward, S. J. Attwood, S. J. Little, L. F. C. de Oliveira, M. Tretiach, *Analyst* **2003**, *128*, 1218.
- [39] O. Beyssac, B. Goffé, J. P. Petit, E. Froigneaux, M. Moreau, J. N. Rouzaud, *Spectrochim. Acta, Part A.* **2003**, *59*, 2267.
- [40] A. C. Ferrari, Robertson, *Phys. Rev. B.* **2000**, *61*, 14095.
- [41] I. M. Bell, R. J. H. Clark, P. J. Gibbs, *Spectrochim. Acta, Part A* **1997**, *53*, 2159.
- [42] A. R. David, H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, D. L. A. de Faria, *Archaeometry.* **2001**, *43*, 461.
- [43] Z. C. Ling, A. Wang, *Icarus.* **2010**, *209*, 422.
- [44] M. Maguregui, U. Knuutinen, K. Castro, J. M. Madariaga, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 1400.
- [45] J. Majzlan, T. Dordevic, U. Kolitsch, J. Schefer, *Miner. Petrol.* **2010**, *100*, 241.
- [46] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. II Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1945**.
- [47] Z. C. Ling, A. Wang, *Icarus.* **2010**, *209*, 422.
- [48] A. Wang, Z. Ling, J. J. Freeman, W. Kong, *Icarus.* **2012**, *218*, 622.
- [49] A. Hernanz, J. M. Gavira-Vallejo, J. F. Ruiz-López, S. Martín, A. Maroto-Valiente, R. Balbín-Berhmann, M. Menéndez, J. J. Alcolea-González, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1644.
- [50] H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, S. J. Rose, D. N. Smith, *J. Mol. Struct.* **1991**, *249*, 233.
- [51] J. M. Holder, D. D. Wynn-Williams, F. Rull Perez, H. G. M. Edwards, *New Phytol.* **2000**, *145*, 271.
- [52] J. Garty, P. Kunin, J. Delarea, S. Weiner, *Plant Cell Environ.* **2002**, *25*, 1591.
- [53] S. E. Jorge Villar, H. G. M. Edwards, M. R. D. Seaward, *Analyst* **2005**, *130*, 730.
- [54] S. E. Jorge Villar, H. G. M. Edwards, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 63.

Raman microscopy of prehistoric paintings in French megalithic monuments

Antonio Hernanz,^{a*} Mercedes Iriarte,^a Primitiva Bueno-Ramírez,^b Rodrigo de Balbín-Behrmann,^b Jose M. Gavira-Vallejo,^a Delia Calderón-Saturio,^a Luc Laporte,^c Rosa Barroso-Bermejo,^b Philippe Gouezin,^c Angel Maroto-Valiente,^d Laure Salanova,^e Gerard Benetau-Douillard^f and Emmanuel Mens^g



Remains of pictorial decorations in a series of six representative megalithic monuments of Brittany (France) and two French stelae have been studied by micro-Raman spectroscopy for the first time. Fungal colonies on the painted orthostats made it difficult to obtain *in situ* Raman spectra of the paint components. Nevertheless, paint micro-specimens studied in the laboratory by micro-Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electronic microscopy combined with energy dispersive X-ray spectroscopy have made possible to characterise the materials present. The minerals α -quartz, albite, microcline, muscovite, phlogopite, celadonite, beryl and anatase have been identified in the granitic rocks supporting the paintings, while dolomite and calcite are dominant in the calcareous rocky substrata. Haematite is the main component of the red pictographs, whereas amorphous carbon and manganese oxides/oxihydroxides have been used in the black ones. Calcite, gypsum and amorphous carbon have been detected as additional components of the paint in some cases. Contamination with modern tracing materials (polystyrene and ϵ -copper-phthalocyanine blue) has been detected in several cases. The presence of pigments as decorative elements in megalithic monuments of Western France and its possible relation with those of the Iberian Peninsula create interesting expectations for the knowledge of the European megalithic culture. Copyright © 2015 John Wiley & Sons, Ltd.

Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's web site.

Keywords: portable Raman microscopy; SEM/EDX; XPS; megalithic monuments; prehistoric paintings

Introduction

Western France megalithism represents the biggest group of decorated monuments found within the Atlantic façade. Megalithic art was characterised as a discipline based on the data obtained in this area. Along this process, engraving was defined to be the only identifiable intervention. The presence of pigments as decorative elements was only admitted for a scarce number of sites located in northwestern Iberian Peninsula. Nevertheless, new techniques have led to demonstrate the abundance of pigments in megalithic monuments around the Iberian Peninsula. The knowledge of the building process, the maintenance and the use of megaliths are benefited by the increasing possibilities for characterising and dating pigments.^[1,2] Thereby, the more pigments are found within the megaliths record from such a representative area as Brittany, the deeper impact on the interpretation of the Atlantic façade's symbolic world, and the wider our understanding becomes.^[3,4] Raman spectroscopy with complementary techniques is a powerful tool to identify prehistoric pigments.^[5–12] Hence, it is very motivating to investigate vestiges of pictorial decorations in this fundamental megalithic area for the first time. Six representative megalithic monuments and two stelae from Western France have been selected for this purpose, Fig. S1 (Supporting Information). Raman spectra from a large number of points may be obtained *in situ* with portable micro-Raman spectroscopy (μ -RS) instruments, thereby avoiding numerous extractions of specimens.^[8,10,12,13] Orthostats

with possible rests of paintings are usually in tumulus chambers without light and wind, two advantages for *in situ* μ -RS.^[12] Possible

* Correspondence to: Antonio Hernanz, Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Paseo Senda del Rey 9, E-28040 Madrid, Spain.
E-mail: ahernanz@ccia.uned.es

a Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Paseo Senda del Rey 9, E-28040 Madrid, Spain

b Departamento de Historia y Filosofía, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Alcalá de Henares, Colegios 2, E-28801 Alcalá de Henares, Madrid, Spain

c UMR 6566-CReAAH, Université Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

d Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Paseo Senda del Rey 9, E-28040 Madrid, Spain

e UMR 7401, Université Paris Ouest Nanterre La Défense, 21 allée de l'Université, 92023 Nanterre, France

f Laboratoire d'Archéologie et d'Anthropologie Sociale, Z. A. Les Guignerries, 85320 La Bretonnière-La Claye, France

g Laboratoire TRACES, UMR5608, Université Toulouse Jean Jaurés, Maison de la Recherche 5, allée Antonio Machado, 31058 Toulouse Cedex 9, France

pictorial materials have been analysed by *in situ* μ -RS. Some micro-specimens from carefully selected points have been removed in order to be studied in the laboratory by μ -RS, scanning electronic microscopy combined with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Possible pigment characterisation and dating^[14,15] contribute invaluable insight to the construction, preservation and use of the megaliths. To assess the presence of painted decorations in such a characteristic megalithic region as Brittany is an effort with evident consequences for the knowledge of the megalithic culture in Atlantic Europe.

Archaeological background

The chosen megaliths are the most representative within the classic sequence of Brittany: chambers A and H from Barnenez tumulus (Plouezoc'h, Finistère), the gallery of Goërem (Gâvres, Morbihan), the monuments from Dissignac (Saint-Nazaire, Loire-Atlantique) or the dolmens integrated inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Carnac, Morbihan).^[16] Another group of monuments has been chosen because of their current preservation state: Mané Rutual (Locmariaquer, Morbihan) and Mané Kerioned B (Carnac, Morbihan). Although they are open to the public and have been vandalised, it is still feasible to restore some of the decorations. The oldest megalithic monuments from Brittany are dated around the fifth millennia cal BC including Barnenez tumulus,^[17] Mont-Saint-Michel and other earlier evidences. The stelae from the megalithic quarry of L'Hirondelle (Bois de Fourgon, Avrillé, Vendée)^[18] and the one from the Neolithic collective grave from Saint-Claude (Bury, Oise)^[19] are included within this timeframe as well. The selected stelae describe the link between anthropomorphic figures and the northwestern Atlantic contexts, on one hand. On the other hand, L'Hirondelle's site is an outdoor area that proves the presence of open-air decorated complexes way beyond the Mediterranean area.

Experimental

Descriptions of the instruments used for the μ -RS, SEM/EDS and XPS studies, as well as the protocol used for micro-specimen extractions, have been given elsewhere.^[11,12,20] Specific experimental details of this work are reported here. *In situ* μ -RS spectra have been obtained with a BWTEK innoRam 785H portable Raman microscope. An optical fibre cable connects the spectrometer to a handheld probe head with 10 \times magnification and alternatively to a microscope/video camera set with 20 \times objective lens supported on an XYZ focusing system, Fig. S2 (Supporting Information). The laser line at 785 nm has been used for Raman excitation with powers between 3 and 16 mW measured at the focus position. Càrol's cap^[12] was mounted over the probe head or the objective to avoid sunlight or other external radiation entering in the spectrometer. The spectral range from 65 to 2500 cm^{-1} (Stokes) was recorded with a spectral resolution $s \sim 3.5 \text{ cm}^{-1}$. Integration times of 2–3 s and 36 spectral accumulations have been used to achieve an acceptable signal-to-noise ratio. Wavenumber shift calibration of this spectrometer was accomplished with Hg-I lines, 4-acetamidophenol, naphthalene and sulfur standards^[21] over the range 150–1800 cm^{-1} . This resulted in a wavenumber mean deviation of $\Delta v_{\text{cal}} - \Delta v_{\text{obs}} = -0.01 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ (t_{Student} 95%).^[21] The location of some of the points that have been analysed *in situ* is indicated (red circles) in Figs S3–S23 (Supporting Information). Micro-specimens (size $\leq 1 \text{ mm}^2$) of the pigmented areas were extracted from the different sites for additional laboratory analyses;

the points of these extractions are indicated with white circles in Figs S3–S23 (Supporting Information). Microphotographs of the points analysed *in situ* and those used for the extractions were obtained with a portable microscope Lumos X-Loupe G20-FA11-00 equipped with a digital camera Canon IXUS 120IS using 10 \times magnification. The μ -RS study of the extracted specimens has been carried out with a Jobin Yvon LabRam-IR HR-800 confocal Raman spectrograph coupled to an Olympus BX41 microscope. The 632.8 nm line of a He/Ne laser has been used for Raman excitation with powers of 764 and 745 μW (100 \times and 50 \times LWD objective lenses, respectively) measured at the sample position. The average spectral resolution in the Raman shift range of 100–1700 cm^{-1} was 1 cm^{-1} (focal length 800 mm, grating 1800 grooves/mm and confocal pinhole 100 μm). These conditions involved a lateral resolving power of $\sim 1\text{--}2 \mu\text{m}$ (100 \times objective lens) and $\sim 5 \mu\text{m}$ (50 \times LWD objective lens) at the specimen. The depth of laser focus is 0.34 and 1.10 μm for the 100 \times and 50 \times LWD objective lenses, respectively. An integration time of between 2 and 30 s and up to 64 accumulations have been used to achieve an acceptable signal-to-noise ratio. Wavenumber shift calibration applying the method indicated previously^[21] over the range 150–3100 cm^{-1} resulted in a wavenumber mean deviation of $\Delta v_{\text{cal}} - \Delta v_{\text{obs}} = 2.01 \pm 1.79 \text{ cm}^{-1}$ (t_{Student} 95%). Spectral smoothing was not applied to the observed spectra. The software package GRAMS/AI v.7.00 (Thermo Electron Corporation, Salem, NH, USA) has been used to correct the spectral background of fluorescence radiation, as well as to assist in determining the wavenumber of the peaks. Halogen lamp spectra from a cold light source Euromex LE.5210 have been used for spectral background corrections.

X-ray microanalyses of the extracted specimens have been carried out using an EDS spectrometer Rontec Xflash Detector 3001 with the Be window removed and coupled to a Hitachi S-3000 N scanning electron microscope (Everhart–Thornley detector of secondary electrons) with an operating resolution of 3 nm (working distance 4 mm, voltage applied 30 kV and pressure 1.5×10^{-3} Pa).

X-ray photoelectron spectroscopy spectra have been recorded with an Omicron spectrometer equipped with an EA-125 hemispherical electron multichannel analyser and unmonochromatised Al K α X-ray source with a radiation energy of 1486.6 eV. The specimens have been pressed into small pellets of $\sim 5\text{--}15$ mm diameter. Nevertheless, because of their solid consistency, the surface with pictorial materials of the specimens 6 and 1, from the chamber H of Barnenez tumulus and Mané Rutual monument respectively, have been studied with no physical treatments prior to their analyses. The resulting spectral data have been analysed using the CASA XPS software and RSF database for peak fitting and Shirley background correction. The binding energy has been referenced to the adventitious C 1 s peak at 285 eV.

Results and discussions

Pictorial materials from eight French megalithic sites are considered next. The results obtained are summarised in Table 1.

Barnenez tumulus

Initial studies on the chamber H of this monument,^[4,16] Figs S4–S6 (Supporting Information), revealed that the main components of its orthostats were α -quartz, albite and muscovite; all of them are common components of granitic rocks. The SEM/EDS spectra of the specimens 1, 2 and 6 from this chamber reveal a significant content of Mn, Fig. S24 (Supporting Information). The presence of

Table 1. Components identified in the rock and paintings in eight French megaliths

Megalith	Specimen	Rock components		Paint components	
		Primary phase	Secondary phases	Primary phases	Secondary phases
Barnenez tumulus chamber H, orth. C	1, 2, 6	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite	a.c., Manganese oxides/oxihydroxides (bixbyite, haussmanite, pyrochroite, todorokite, manganosite, cryptomelane)	Calcite, haematite, tracing materials ^a
	3	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite, phlogopite, beryl	Haematite	Gypsum, a.c., calcite, tracing materials ^a
	4	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite	Haematite	Gypsum, a.c., calcite
	5	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite	a.c. (Charcoal)	
	1, 8	<i>Albite</i>	<i>α-Quartz</i>	—	—
	2–4	<i>α-Quartz</i>	<i>Albite</i>	—	—
	5, 7	<i>Fungi</i>	—	—	—
	6, 10–13	<i>Fungi</i>	—	—	—
	9, 14	<i>α-Quartz</i>	—	—	—
	Barnenez tumulus chamber A, entrance orth.	1	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite	Goethite
2		<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite	Goethite	
Gallery of Goërem	1–4	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite, anatase	a.c.	—
	5	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite, anatase	—	—
Mont-Saint-Michel tumulus, Dolmen 1	1	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite, celadonite	Haematite	—
Dolmen 2	1	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite, celadonite	a.c.	—
Dolmen 3	1	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite, celadonite	a.c.	—
	2	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite, celadonite	a.c., Haematite	—
	3, 4	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite, celadonite	a.c.	—
	1	<i>Fungi</i>	<i>α-Quartz</i>	—	—
	2, 3	<i>α-Quartz</i>	—	—	—
	4–6	<i>Fungi</i>	—	—	—
Dissignac tumulus	1–7, 10, 11	<i>Fungi</i>	—	—	—
	8, 9	<i>Fungi</i>	<i>α-Quartz</i>	—	—
Mané Rutual dolmen	1	<i>α-Quartz</i>	—	Haematite	—
Mané Kerioned B dolmen	1	<i>α-Quartz</i>	Albite, muscovite	Haematite	a.c.
L'Hirondelle stela	1	Dolomite	Calcite	Haematite	a.c.
	2	Dolomite	Calcite	Goethite	a.c.
Bury stela	1	<i>α-Quartz</i>	—	—	—
	2	<i>α-Quartz</i>	—	a.c.	Calcite
	3	<i>α-Quartz</i>	Microcline, anatase	Haematite	—
	4	<i>α-Quartz</i>	—	a.c.	Calcite

a.c., amorphous carbon; orth., orthostat.

^apolystyrene, ϵ -copper-phthalocyanine blue and a saturated organic compound.

The components are given in order of abundance. Results for points analysed *in situ* by micro-Raman spectroscopy are indicated in italics.

Mn in these specimens has also been identified by XPS, Table S1 (Supporting information). Raman spectra of these specimens of black paint from the chamber H, Fig. 1A, show broad bands in the typical spectral region of Mn–O and Mn–OH bending and stretching vibrations (450–800 cm⁻¹).^[22–30] This suggests the presence of Mn oxides (Mn_xO_y) and oxyhydroxides (Mn_xO_y(OH)_z). The identification of manganese compounds used in rock art by Raman spectroscopy is frequently difficult.^[6,10,31–33] No clear Raman signature is often obtained probably because of the low Raman activity of the manganese-based pigments, low crystallinity^[10] and high degree of chemical heterogeneity (different manganese compounds can be present simultaneously even at the microscopic level).^[33] Manganese oxides/hydroxides may suffer thermal alterations even at low laser power values,^[23–25,29,31,34] manganese exists in several oxidation states and exhibits many hydro-oxides

modifications, many of them being non-stoichiometric and disordered compounds.^[35] Furthermore, changes in the Raman spectra of manganese minerals have been related to their crystal size,^[36] and significant wavenumber variations of the Raman bands of cryptomelane, a manganese mineral used in rock art, have been related to variations in the composition of this mineral.^[37] Consequently, only a tentative assignment of the representative Raman spectra shown in Fig. 1A is considered next. A very broad and asymmetric band with a maximum at 643 cm⁻¹, Fig. 1A(a), is frequently observed in these specimens. A study on Magdalenian pigments from Grottes de la Garenne (France) assigned this band to cryptomelane,^[37] in disagreement with UV Raman data for this mineral.^[25] This band could also be assigned to todorokite,^[24,38] pyrochroite^[4,38] and manganosite.^[22] A multi-peak Lorentzian curve fitting of a similar band observed in black drawings from an

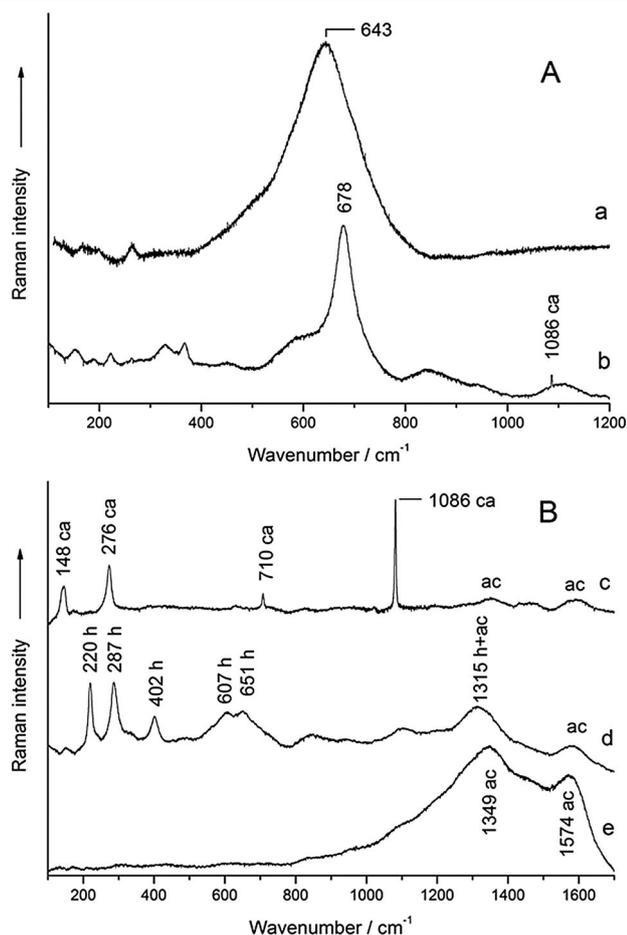


Figure 1. Representative micro-Raman spectroscopy spectra obtained from specimens 1, 2 and 6 of the black paint used in the chamber H of Barnenez tumulus, Fig. S6 (Supporting Information). A: spectra (a) and (b) suggest the presence of Mn oxides/oxyhydroxides. B: additional components. ac, amorphous carbon; ca, calcite; h, haematite.

Eritrean rock art site suggested the presence of bixbyite and hausmanite.^[32] In fact, the large half bandwidth of the band indicates a not well-crystallised material; this makes its assignment difficult. Moreover, the asymmetry of the band admits several components to describe the spectral profile. Hence, a mixture of different Mn oxides/oxyhydroxides is possible. Wüstite, a non-stoichiometric iron oxide ($\text{Fe}_{0.84}\text{O}-\text{Fe}_{0.95}\text{O}$) shows a similar broad Raman band^[11,39] at 643 cm^{-1} . However, the SEM spectra indicate that the content of Fe in these specimens is lower than the content of Mn. For all these reasons, the assignment of this band is not conclusive. Another common spectrum from the specimens 1, 2 and 6, Fig. 1A(b), would support the presence of bixbyite^[22,24,29] in this black paint. Calcite has been identified in these specimens as well, Fig. 1A(b) and 1B(c). Haematite has also been discovered as another minor component, Fig. 1B(d), and amorphous carbon appears as the most abundant phase in the paint, Fig. 1B(e). Carbon atoms from amorphous carbon and carbonates have also been detected by XPS in these specimens, Figs S25 and S26 (Supporting information). These results suggest the use of a pictorial recipe with several components to prepare black paint. Amorphous carbon, Fig. S27b (Supporting Information), is also the dominant phase of the black paint used in other orthostat of this chamber, specimen 5, Fig. S6 (Supporting information). The micromorphology of the particles of this specimen reveals the presence of charcoal

microparticles, Fig. S28 (Supporting information). On the other hand, the main component of the red paint observed in the area of the specimens 3 and 4 is haematite, Figs S6 and S27a (Supporting Information). Secondary phases of gypsum, amorphous carbon and calcite have also been detected in this paint, Figs S27c and S27d (Supporting Information), indicating that a pictorial recipe was also used to elaborate the red paint. As stated previously, the basic components of the orthostats of the chamber H of the tumulus contain α -quartz, albite^[40] and muscovite. Nevertheless, phlogopite^[41,42] and beryl,^[43,44] two frequent minerals in granitic rocks, have also been detected in the specimen 3, Fig. 2(a, b, d, e, f) and Table 1.

A sinusoidal spectral profile is often observed in the μ -RS spectra of particles producing an intense spectral background of fluorescence radiation,^[12,20,45–47] Fig. 3a. This sinusoidal profile appears as a characteristic spectral pattern of the Raman microscope used. Therefore, a correction of this spectral artefact is possible. The μ -RS spectrum of white light may be used (M. A. Ziemann, Universität Potsdam, Institut für Erd- und Umweltwissenschaften, Potsdam, Germany, personal communication, September 3, 2013), Fig. 3b, applying the appropriated baseline and subtraction procedures, Fig. 3c. Most of the spectra showing the indicated spectral background have been corrected by this method. Interferences of the fluorescence radiation in the Raman microscope are the probable origin of the observed sinusoidal signals. Thus, the μ -RS spectrum of a polychromatic radiation like the white light can be used to obtain a reference pattern of these signals.

Some surprising materials have been discovered in the specimens 2, 3 and 6, Fig. 4. Microparticles of the synthetic polymer polystyrene have been detected in the specimen 3, Fig. 4a. A saturated

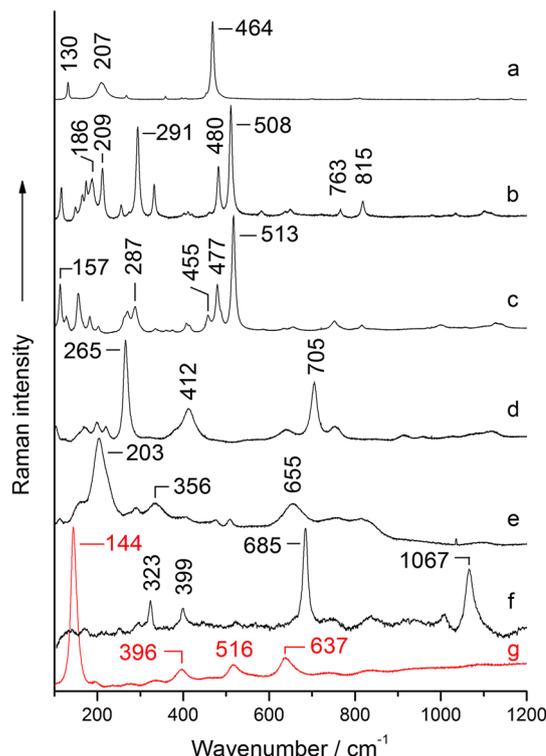


Figure 2. Representative micro-Raman spectroscopy spectra of components of the granitic orthostats with pictorial decorations in the megalithic monuments of Barnenez, Mont-Saint-Michel, Dissignac, Mané Rutual, Mané Kerioned B, gallery of Goërem and Bury stela: a, α -quartz; b, low albite; c, microcline; d, muscovite; e, phlogopite; f, beryl; g, anatase.

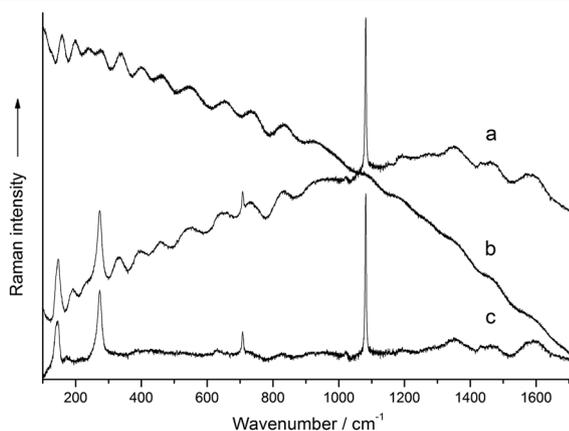


Figure 3. (a, b) Micro-Raman spectroscopy spectra recorded with the laboratory Raman microscope Jobin Yvon LabRam-IR HR-800 using 100 \times magnification and the laser line at 632.8 nm. (a) Raw spectrum of calcite from the specimen 2 of black paint from the chamber H of Barnenez tumulus. (b) Spectrum of the white light from a halogen cold light source (Euromex LE.5210) with a maximum colour temperature at 3100 K. (c) Spectrum obtained after baseline and sinusoidal background corrections.

organic compound with Raman bands of methyl groups and C-C skeletal vibrations of linear chains is present in the specimen 2. The corresponding spectrum, Fig. 4b, has not yet been assigned to any common natural or synthetic compound. Finally, some blueish microparticles containing the synthetic polymorphic pigment copper-phthalocyanine blue^[48–50] have been observed in the specimen 6, Fig. 4c. The intensity ratio between the bands at 484 and 172 cm⁻¹ indicates that the pigment corresponds to the crystalline structure of ϵ -copper-phthalocyanine blue.^[51] Polystyrene and copper-phthalocyanine were first produced about 1931 and 1935, respectively. These organic compounds could be considered as contamination from an external source, such as a marker pen and tracing materials. The chambers of this tumulus were discovered in the 1950s. The first tracings and photographs of the paintings of the chamber H were done on 1956 and 1958,

respectively.^[4,17] A second series of tracings and photographs were obtained on 1968.^[4] After that, direct tracings using transparent films and felt-tipped pens were made between 1968 and 1971. Since then, the chamber remained closed until restoration and research works were carried out last year. As a strict protocol to avoid contamination in the scission and handling of the specimens has been followed,^[52,53] the presence of these materials in the paints could be attributed to inappropriate tracing techniques over the painted surfaces.

Intense spectral background of fluorescence radiation dominates the *in situ* μ -RS spectra of a series of pictographs in this chamber, Fig. S6 (Supporting Information). Nevertheless, these spectra confirmed that α -quartz and albite are components of the painted rocks. Characteristic spectral features in the region 1000–1500 cm⁻¹, Fig. 5h, appear in numerous spectra. These features and the associated fluorescence emission could be related to colonies of fungi living on the surface of the rocks,^[54–56] Fig. S29A (Supporting Information). The intense spectral background of the μ -RS collected *in situ* makes difficult to identify Raman bands from the pigments.

Several pictographs may be observed on the orthostat of the entrance to the chamber A, Figs S4 and S7 (Supporting Information). The μ -RS spectra of specimens of paint extracted from locations 1 and 2, Fig. S7 (Supporting Information), revealed the presence of goethite in both locations, Fig. 5a, and traces of haematite in the location 1, Table 1.

Gallery of Goërem

The black pictographs of the P2 orthostat in the gallery of Goërem that have been studied in this work, Figs S9 and S10 (Supporting Information), were made using amorphous carbon as pigment, Fig. 5d and Table 1. The μ -RS spectra of the extracted micro-specimens also indicate that besides α -quartz, albite and muscovite, the granitic orthostat contains anatase, Fig. 3g. The contents in Na and K of the specimen 2 obtained by XPS, Table S1 (Supporting Information), would be due to the proximity of the gallery to the Atlantic Ocean.

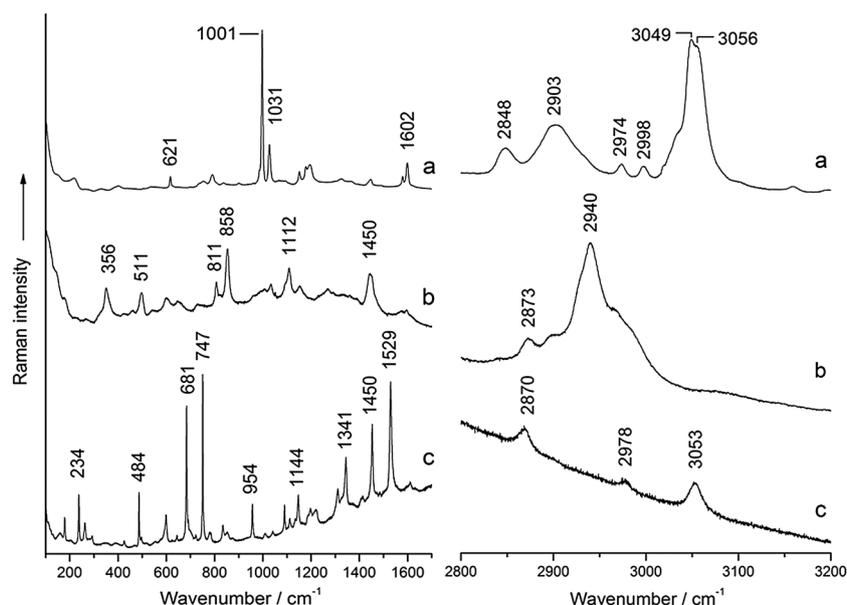


Figure 4. Representative micro-Raman spectroscopy spectra of contaminants present in the specimens of paints from the chamber H of Barnenez tumulus: (a) polystyrene, specimen 3; (b) saturated organic compound, specimen 2; (c) ϵ -copper-phthalocyanine blue, specimen 6.

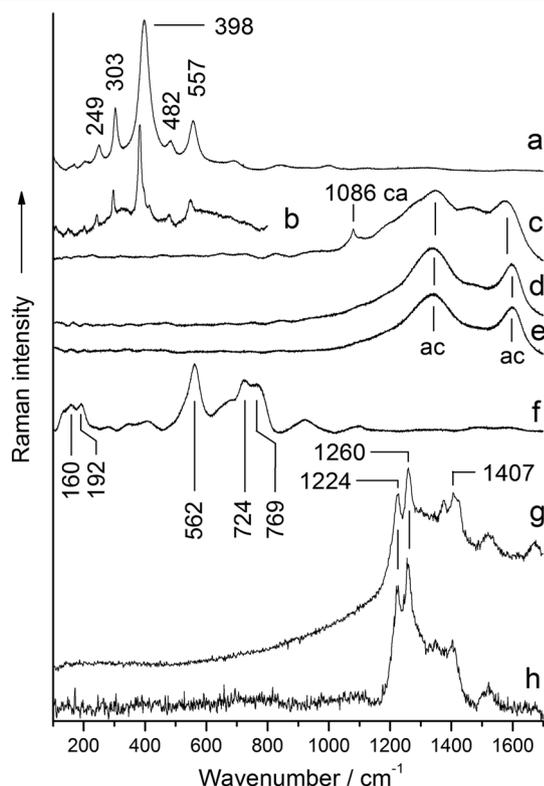


Figure 5. Representative micro-Raman spectroscopy spectra of: a, goethite from the paint specimen 2 of the Barnenez tumulus (chamber A); b, goethite from the paint specimen 2 of the L'Hirondelle stela; c, amorphous carbon from paint specimens of the Bury stela with traces of calcite; d, amorphous carbon from paint specimens 1–4 of the gallery of Goërem; e, amorphous carbon from paint specimens of the dolmens 2 and 3 of the Mont-Saint-Michel tumulus; f, celadonite from granitic rocks of the Mont-Saint-Michel tumulus. Representative *in situ* micro-Raman spectroscopy spectra of fungi covering the paintings of the (g) Dissignac and (h) Barnenez (chamber H) tumuli.

Mont-Saint-Michel tumulus

Remains of painted decorations on orthostats of three dolmens of this tumulus have been studied, Figs S11–S17 (Supporting Information). The μ -RS spectra of the specimen of red paint removed from the orthostat located in the ceiling of the chamber of the dolmen 1 show that haematite was used as pigment, Figs S11, S12 and S30d (Supporting Information). Amorphous carbon was used in the black paint of the dolmen 2 as well as in the specimens 1–4 of paints from the dolmen 3, Fig. 5e and Figs S14–S17 (Supporting Information). Nevertheless, haematite was mixed with amorphous carbon to prepare the paint used in the location of the specimen 2 from the dolmen 3, Figs S30b and S16 (Supporting Information). In addition to the usual rock components α -quartz, albite and muscovite, green particles with layer structure have been detected in the orthostats of the three dolmens. The micas celadonite and muscovite form a mixed-layer join system generally described as solid solutions^[57–59] that could account for the broad Raman bands observed in the spectra of these green particles, Fig. 5f. Colonies of fungi over the painted areas of the orthostats have made difficult to obtain *in situ* μ -RS spectra of the pictorial materials, Figs S16 and S29BC (Supporting Information). Intense fluorescence emission from these colonies masks the Raman signals from the paint components. Raman bands of the fungi comparable with those obtained in the Barnenez and Dissignac tumulus, Fig. 5, and peaks of α -quartz are hardly discernible from the spectral background.

Dissignac tumulus

An analogous situation has been found in the *in situ* μ -RS study of Dissignac tumulus, Figs S18 and S19 (Supporting Information). Spectral profiles similar to those obtained in the chamber H of Barnenez have been obtained from all the points of the orthostat with apparent traces of paint in the carvings. Raman bands of the fungi dominate the spectra, Fig. 5g, and very weak bands of α -quartz are sometimes distinguishable.

Mané Rutual dolmen

Despite aggressions suffered by this open monument, some traces of red paint are still evident inside. The μ -RS spectra of a specimen of red paint extracted from one of these traces, Fig. S20 (Supporting Information), have shown that its main component is haematite, Fig. S30c, a common pigment used in prehistoric decorations. Very weak signals of α -quartz from the rocky substratum appear in these spectra.

Mané Kerioned B dolmen

Traces of red paint may also be perceived in the carvings of some orthostats of the Mané Kerioned B dolmen. A specimen of red paint, Fig. S21 (Supporting Information), has been analysed by μ -RS and besides spectra of the usual components of the granitic substratum, Table 1, Raman bands of haematite and amorphous carbon, Fig. S30e (Supporting Information), are also shown in the spectra of the paint. As in the case of a pictograph of the dolmen 3 in the Mont-Saint-Michel tumulus, a pictorial recipe mixing haematite and amorphous carbon was used to elaborate the paint.

L'Hirondelle stela

The stela from the megalithic quarry of L'Hirondelle has different areas painted in red and yellow, Fig. S22 (Supporting Information). A μ -RS study of micro-specimens of these areas has shown that the red and yellow pigments used are respectively haematite and goethite, Fig. S30f (Supporting Information) and Fig. 5b, respectively. Very weak bands of amorphous carbon have also been detected. The stela was made from a dolomitic rock with some content of calcite, Table 1 and Fig. S31 (Supporting Information).

Bury stela

Traces of pigments have been observed in this Neolithic stela. Several micro-specimens of them have been extracted. Their μ -RS spectra have demonstrated that amorphous carbon mixed with calcite was used in the black traces of paint corresponding to the locations of the specimens 2 and 4, Fig. 5c, and haematite in the red trace corresponding to specimen 3, Figs S23 and S30a (Supporting Information). Abundant particles of α -quartz and some of microcline, Fig. 2c, and anatase have also been detected in these specimens. Minerals that would come from rock used to make the stela.

Representative Raman spectra and signatures of haematite from the different monuments and stelae are collected in Fig. S30 (Supporting Information) and Table 2, respectively. Significant changes of relative intensity and full width at half height of some Raman bands are observed, particularly relevant are the changes of the bands at about 406 and 662 cm^{-1} . The observed broadening of the band at $\sim 406 \text{ cm}^{-1}$ with respect to full width at half height of this band in the Bury stela, Table 2, indicates that while well-crystallised

Table 2. Representative Raman signatures of haematite from different megalithic monuments and stelae

Paint micro-specimen								
BTH	BTH	BTA	MSMT 1	MSMT 3	MRD	MKDB	HS	BS
1, 2, 6	3, 4	1	1	2	1	1	1	3
220 vs	224 s	217 s	230 vw	230 m	226 m	221 m	215 s	229 vs
287 vs	289 s	280 vs	300 s	299 vs	291 vs	291 s	281 vs	295 s
402 m	401 m	396 m	414 s	414 m	404 m	406 vs	394 m	412 w
(22)	(33)	(31)	(21)	(31)	(35)	(25)	(30)	(16)
607 m	607 m	600 m	620 m	620 m	607 w	612 m	600 sh	613 w
651 m	657 m	656 m	667 vs	673 m	664 w	658 s	651 vs	662 w
1315 s	1303 vs	1308 s	1329 s	1337 m	1315 s	1330 m	1301 vs	1315 m

BTH, Barnenez tumulus, chamber H; BTA, Barnenez tumulus, chamber A; MSMT 1, Mont-Saint-Michel tumulus, dolmen 1; MSMT 3, Mont-Saint-Michel tumulus, dolmen 3; MRD, Mané Rutual dolmen; MKDB, Mané Kerioned B dolmen; HS, L'Hirondelle stela; BS, Bury stela; vs, very strong; s, strong; m, medium; w, weak; sh, shoulder.

Peaks observed in cm^{-1} . Wavenumbers between parentheses are the full width at half height of the previous Raman band.

It is the way to indicate the relevance of this parameter (full width at half height for the band around 400 cm^{-1}) in order to estimate the crystallinity of the haematite used as pigment.

haematite was used in this stela, structural disordered haematite was used in the other cases.^[6] The increase of relative intensity of the band at $\sim 662 \text{ cm}^{-1}$ respect to the band at $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$ is an additional indication of the presence of disordered crystal structures of haematite. The band at 610 cm^{-1} is assigned to a Raman active E_g phonon,^[60,61] whereas the band at $\sim 662 \text{ cm}^{-1}$ is assigned to an infrared active longitudinal optical E_u mode, observable in Raman because of the change of symmetry in disordered structures.^[9,11,62]

Conclusions

The μ -RS studies of micro-specimens of traces of paintings from a significant group French megalithic monuments and stelae have revealed the use of typical prehistoric pigments like haematite, goethite, amorphous carbon and manganese oxides/oxyhydroxides. Pictorial recipes to prepare the paint by mixing some of these pigments and adding calcite and gypsum have been detected in a number of cases. Additional *in situ* μ -RS studies using a portable Raman microscope have faced a difficult problem, colonies of fungi living over the paintings in closed chambers of the monuments. Intense fluorescence emission and Raman bands from the fungi masked the bands from the pictorial materials. Only bands from the rock components have been able to detect in several cases. The presence of these colonies over paintings containing amorphous carbon poses a serious problem to obtain reliable radiocarbon dates of these paintings. The SEM/EDX and XPS complimentary techniques have contributed to interpret the μ -RS spectra. Several particles of organic compounds, some of them of modern synthetic origin (polystyrene and ϵ -copper-phthalocyanine blue), have been detected in a pictograph from Barnenez tumulus. They would be the result of an external contamination, possibly by the use of inappropriate tracing techniques. Well-crystallised haematite has been detected in the red paintings of the Bury stela. However, haematite with disordered structures was used in the paintings from the other sites. The sinusoidal spectral pattern from the fluorescence emission background has been properly corrected using the μ -RS spectrum of white light. Pictorial decoration appears as a frequent practice in French megalithism. The pigment specimens studied here are the first to be documented within the megalithic contexts

from northwestern France. The red, yellow and black paintings, and fillers inside the engravings, are considerably appealing to understand systematic techniques and themes already broadly documented with similar chronologies in the Iberian Peninsula,^[1,4] and thereby to understand late prehistory rituals around Europe.

Acknowledgements

We thank Dr S. Martin (UNED) for his help in recording SEM/EDX data. This work presents results from the Colours of Death research project HAR2012-34709 of the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad and the Barnenez, Plouezoc'h, Finistère research project supported by the Direction Régionale des Affaires Culturelles de Bretagne and its Regional Archaeological Service. Financial support from the European Regional Development Fund (ERDF) is also gratefully acknowledged. Three referees and the Editor Philippe Colomban offered comments that improved the manuscript.

References

- [1] P. Bueno Ramírez, R. de Balbín Behrmann, R. Barroso Bermejo, *L'Anthropologie* **2007**, *111*, 590.
- [2] F. Carrera Ramírez, *El arte parietal en monumentos megalíticos del Noroeste ibérico. Valoración, diagnosis y conservación*, British Archaeological Reports International series S2190, Archaeopress, Oxford, UK, **2011**.
- [3] P. Bueno Ramírez, R. de Balbín Behrmann, *Anthropologie* **2002**, *106*, 603.
- [4] P. Bueno Ramírez, R. de Balbín Behrmann, L. Laporte, P. Gouezin, F. Cousseau, R. Barroso, A. Hernanz, M. Iriarte, L. Quesnel, *Antiquity* **2015**, *89*, 55.
- [5] H. G. M. Edwards, E. M. Newton, J. Russ, *J. Mol. Struct.* **2000**, *550–551*, 245.
- [6] F. Ospitali, D. C. Smith, M. Lorblanchet, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1063.
- [7] A. Hernanz, J. M. Gavira-Vallejo, J. F. Ruiz-López, H. G. M. Edwards, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 972.
- [8] A. Tournié, L. C. Prinsloo, C. Paris, P. Colomban, B. Smith, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 399.
- [9] C. Lofrumento, M. Ricci, L. Bachechi, D. De Feod, E. M. Castellucci, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 809.
- [10] S. Lahlii, M. Lebon, L. Beck, H. Rousselière, C. Vignaud, I. Reiche, M. Menu, P. Paillet, F. Plassard, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1637.

- [11] A. Hernanz, J. M. Gavira-Vallejo, J. F. Ruiz-López, S. Martín, Á. Maroto-Valiente, R. de Balbín-Behrmann, M. Menéndez, J. J. Alcolea-González, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1644.
- [12] A. Hernanz, J. F. Ruiz-López, J. M. Madariaga, E. Gavrilenko, M. Maguregui, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, I. Martínez-Arkarazo, R. Alloza-Izquierdo, V. Baldellou-Martínez, R. Viñas-Vallverdú, A. Rubio i Mora, Á. Pitarch, A. Giakoumaki, *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 1236.
- [13] T. R. Ravindran, A. K. Arora, M. Singh, S. B. Ota, *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 108.
- [14] J. F. Ruiz, M. Mas, A. Hernanz, M. W. Rowe, K. L. Steelman, J. M. Gavira, *Int. Newsl. Rock Art (INORA)* **2006**, *46*, 1.
- [15] J. F. Ruiz-López, A. Hernanz, R. A. Armitage, R. Viñas-Vallverdú, J. M. Gavira-Vallejo, M. W. Rowe, A. Rubio i Mora, *J. Archaeol. Sci.* **2012**, *39*, 2655.
- [16] P. Bueno Ramírez, R. de Balbín Behrmann, L. Laporte, P. Gouezin, R. Barroso Bermejo, A. Hernanz Gismero, J. M. Gavira-Vallejo, M. Iriarte Cela, *Trabajos de Prehistoria* **2012**, *69*, 123.
- [17] P. R. Giot, *Bamenez, Guenno, Carn*, Travaux du Laboratoire d'Anthropologie – Préhistoire Protohistoire Quaternaire armoricains, Université du Rennes I, Rennes, France, **1987**.
- [18] G. Benéteau-Douillard, *Le complexe mégalithique du Bois de Fourgon à Avrillé (Vendée). Etudes archéologiques et techniques d'un ensemble de menhirs et stèles anthropomorphes en Centre-Ouest Atlantique*, Groupement Vendéen de Sauvegarde du Patrimoine Archéologique, La Roche Sur Yon, France, **2012**.
- [19] L. Salanova, M. Sohn, in *Le bois dans l'aménagement de la tombe: quelques approches?* (Eds: F. Carré, F. Henrion), *Mémoires de l'Association Française d'Archéologie Mérovingienne (AFAM)* vol. XXIII, Saint-Germain-en-Laye, France, **2012** p. 221–228.
- [20] A. Hernanz, J. F. Ruiz-López, J. M. Gavira-Vallejo, S. Martín, E. Gavrilenko, *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 1394.
- [21] A.S.T.M. Subcommittee on Raman Spectroscopy, *Raman Shift Frequency Standards: McCreery Group Summary (ASTM E 1840)*. American Society for Testing Materials: Philadelphia, PA, **2015**. <http://www.chem.ualberta.ca/~mccreery/raman.html>.
- [22] F. Buciuman, F. Patras, C. Radu, D. R. T. Zahn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 185.
- [23] C. M. Julien, M. Massot, R. Baddour-Hadjean, S. Frenger, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ion.* **2003**, *159*, 345.
- [24] C. M. Julien, M. Massot, C. Poinsignon, *Spectrochim. Acta A* **2004**, *60*, 689.
- [25] H.-S. Kim, P. C. Stair, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17019.
- [26] H. Y. Xu, S. L. Xu, X. D. Li, H. Wang, H. Yan, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 4091.
- [27] L.-X. Yang, Y.-J. Zhu, H. Tong, W.-W. Wang, G.-F. Cheng, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1225.
- [28] N. Mironova-Ulmanea, A. Kuzmina, M. Grubeb, *J. Alloys Compd.* **2009**, *480*, 97.
- [29] S.-H. Shim, D. LaBounty, T. S. Duffy, *Phys. Chem. Minerals* **2011**, *38*, 685.
- [30] Z.-Y. Tian, P. M. Kouotou, N. Bahlawane, P. H. T. Ngamou, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6218.
- [31] D. C. Smith, M. Bouchard, M. Lorblanchet, *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30*, 347.
- [32] A. Zoppi, G. F. Signorini, F. Lucarelli, L. Bachechi, *J. Cult. Herit.* **2002**, *3*, 299.
- [33] A. Pitarch, J. F. Ruiz, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, A. Hernanz, M. Maguregui, J. M. Madariaga, *Anal. Methods* **2014**, *6*, 6641.
- [34] F. Froment, A. Tournié, P. Colombari, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 560.
- [35] M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, B. Vu Thi, S. Cordoba de Torresi, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3065.
- [36] J. Zuo, C. Xu, Y. Liu, Y. Qian, *Nanostruct. Mater.* **1998**, *10*, 1331.
- [37] P. Jezequel, G. Wille, C. Bery, F. Delorme, V. Jean-Prost, R. Cottier, J. Breton, F. Dure, J. Despré, *J. Archaeol. Sci.* **2011**, *38*, 1165.
- [38] R. T. Downs, The RRUFF Project, 19th General Meeting of the International Mineralogical Association, Kobe, Japan, **2006**, O03–13, 117.
- [39] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, M. T. de Oliveira, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873.
- [40] J. J. Freeman, A. Wang, K. E. Kuebler, B. L. Jolliff, L. A. Haskin, *Can. Mineral.* **2008**, *46*, 1477.
- [41] A. Tlili, D. C. Smith, J.-M. Beny, H. Boyer, *Mineral. Mag.* **1989**, *53*, 165.
- [42] D. A. McKeown, M. I. Bell, E. S. Etz, *Am. Mineral.* **1999**, *84*, 970.
- [43] O. F. Mets, *Int. Geol. Rev.* **1975**, *17*, 382.
- [44] P. Uher, P. Chudík, P. Bačík, T. Vaculovič, M. Galiová, *J. Geosci.* **2010**, *55*, 69.
- [45] T. R. Ravindran, A. K. Arora, M. Singh, S. B. Ota, *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 108.
- [46] M. Iriarte, A. Hernanz, J. F. Ruiz-López, S. Martín, *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 1557.
- [47] H. Gomes, H. Collado, A. Martins, G. H. Nash, P. Rosina, C. Vaccaro, L. Volpe, *Mediterr. Archaeol. Ar.* **2015**, *15*, 163.
- [48] L. I. McCann, K. Trentelman, T. Possley, B. Golding, *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30*, 121.
- [49] L. Burgio, R. J. H. Clark, *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, *57*, 1491.
- [50] T. D. Chaplin, R. J. H. Clark, A. McKay, S. Pugh, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 865.
- [51] C. Defeyt, P. Vandenabeele, B. Gilbert, J. Van Pevenage, R. Clootse, D. Strivaya, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1772.
- [52] A. Hernanz, M. Mas, B. Gavilán, B. Hernández, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 492.
- [53] A. Hernanz, J. M. Gavira-Vallejo, J. F. Ruiz-López, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1054.
- [54] H. G. M. Edwards, N. C. Russell, R. Weinstein, D. D. Wynn-Williams, *J. Raman Spectrosc.* **1995**, *26*, 911.
- [55] S. Ghosal, J. M. Macher, K. Ahmed, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6088.
- [56] K. D. Gussemma, P. Vandenabeele, A. Verbeken, L. Moens, *Spectrochim. Acta Part A* **2005**, *61*, 2896.
- [57] V. Velde, *Contrib. Mineral. Petr.* **1972**, *77*, 235.
- [58] G. Monier, J.-L. Robert, *Mineral. Mag.* **1986**, *50*, 257.
- [59] L. M. Keller, C. de Capitani, R. Abart, *J. Petrol.* **2005**, *46*, 2129.
- [60] I. Chamritski, G. J. Burns, *Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4965.
- [61] D. Bersani, P. P. Lottici, A. Montenero, *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30*, 355.
- [62] A. M. Jubb, H. C. Allen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2804.

Supporting information

Additional supporting information may be found in the online version of this article at the publisher's web site.

Raman microscopy of prehistoric paintings in French megalithic monuments.

Antonio Hernanz,^{1*} Mercedes Iriarte,¹ Primitiva Bueno-Ramírez,² Rodrigo de Balbín-Behrmann,² Jose M. Gavira-Vallejo,¹ Delia Calderón-Saturio,¹ Luc Laporte,³ Rosa Barroso-Bermejo,² Philippe Gouezin,³ Ángel Maroto-Valiente,⁴ Laure Salanova,⁵ Gerard Benetau-Douillard,⁶ Emmanuel Mens⁷

¹Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Paseo Senda del Rey 9, E-28040 Madrid, Spain.

²Departamento de Historia I y Filosofía, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Alcalá de Henares, Colegios 2, E-28801 Alcalá de Henares, Madrid, Spain.

³UMR6566-CReAAH Université Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France.

⁴Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, UNED, Paseo Senda del Rey 9, E-28040 Madrid, Spain.

⁵UMR 7401, Université Paris Ouest Nanterre La Défense, 21 allée de l'Université, 92023 Nanterre, France.

⁶Laboratoire d'Archéologie et d'Anthropologie Sociale, Z.A. Les Guignerries, 85320 La Bretonnière-La Claye, France.

⁷UMR 7055, Université Paris Ouest Nanterre La Défense, 21 allée de l'Université, 92023 Nanterre, France

*corresponding author

tel +34 91 3987377

Fax +34 91 3986697

ahernanz@ccia.uned.es

Supplementary Material

- Fig. S1.** Location of megalithic monuments and stelae studied by μ -RS, SEM/EDS and XPS. (Author: R. Barroso-Bermejo).
- Fig. S2.** The portable Raman microscope BWTEK innoRam 785H in the dolmen 3, orthostat 1, of the tumulus of the Mont-Saint-Michel (Carnac, Morbihan, France).
- Fig. S3.** Barnenez tumulus (Plouezoc'h, Finistère, France).
- Fig. S4.** Plan of the Barnenez tumulus (according to Giot, 1987) indicating the location of the chambers A and H. Red stars: approximate situation of the orthostats with painted decorations that have been analysed (Plan enlarged after P. Bueno Ramírez, R. de Balbín Behrmann, *L'Anthropologie* **2002**; 106, 603).³
- Fig. S5.** Entrance to chamber H of the Barnenez tumulus. (Photo: R. de Balbín-Behrmann)
- Fig. S6.** Interior of the chamber H in the Barnenez tumulus. Red circles: points with painted decorations that have been analysed in situ using a portable μ -RS microscope. White circles: points from which micro-specimens of paint have been removed. (Photographic stitching after elevation in P. Bueno Ramírez et al., *Antiquity* **2015**; 89, 55).⁴
- Fig. S7.** Points of the entrance to the chamber A of the Barnenez tumulus from which micro-specimens of paint have been extracted. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).

- Fig. S8.** Entrance to the gallery of Goërem (Gâvres, Morbihan, France).
- Fig. S9.** Plan of the gallery of Goërem. Red star: location of the orthostat P2 that contains painted decorations studied in this article. (Authors: P. Bueno and R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S10.** Points of the orthostat P2 in the gallery of Goërem (Fig. S9) from which micro-specimens of paint (1-4) and the rocky support (5) have been extracted. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S11.** Plan of the dolmen 1 inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Carnac, Morbihan, France). (Author: P. Gouezin). A red star indicates the location of the orthostat in the ceiling of the chamber that contains painted decorations studied in this article. (Authors: P. Bueno-Ramírez and R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S12.** Point (1) of the orthostat in the ceiling of the chamber of the dolmen 1 inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Fig. S11) from which a micro-specimen of paint has been extracted. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S13.** Plan of the dolmen 2 inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Author: P. Gouezin). Red star: location of the orthostat that contains painted decorations studied in this article. (Authors: P. Bueno-Ramírez and R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S14.** Point (1) of the dolmen 2 inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Fig. S13) from which a micro-specimen of paint has been extracted. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S15.** Plan of the dolmen 3 inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Author: P. Gouezin). Red stars: locations of the orthostats that contain painted decorations studied in this article. (Authors: P. Bueno-Ramírez and R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S16.** Points of the dolmen 3 inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Fig. S15) from which micro-specimens of paint have been extracted (white circles 1 and 2) and those studied *in situ* with a portable Raman microscope (red circles 1-6). (Photo: R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S17.** Points (3 and 4) of the dolmen 3, inside the tumulus of the Mont-Saint-Michel (Fig. S15), from which micro-specimens of paint have been extracted. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S18.** Plan of the Dissignac tumulus (Saint-Nazaire, Loire-Atlantique, France). Red star: location of the orthostat with carvings containing possible traces of paint studied in this article (Fig. S19). (Authors: P. Bueno-Ramírez and R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S19.** Orthostat inside the Dissignac tumulus with carvings, Fig. S18. Possible traces of paint in the carvings have been studied *in situ* with a portable Raman microscope (red circles 1-11). (Photo: R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S20.** Orthostats in the chamber of the Mané Rutual dolmen (Locmariaquer, Morbihan, France) with carvings. Point (white circle 1) from which a micro-specimen of paint has been removed. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S21.** Orthostat in the Mané Kerioned B dolmen (Carnac, Morbihan, France) with carvings. Point (white circle 1) from which a micro-specimen of paint has been removed. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S22.** Stela from the megalithic quarry of l'Hirondelle (Bois de Fourgon, Avrillé, Vendée, France). Points (1, 2) from which micro-specimens of paint have been removed. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S23.** Stela from the Neolithic collective grave from Saint-Claude (Bury, Oise, France). Points (1-4) on the front (left) and the back (right) of the stela from which micro-specimens of paint have been removed. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).
- Fig. S24.** Representative EDS spectrum of the specimen 1, 2 and 6 extracted from the chamber H of the Barnenez tumulus (Fig. S6). (*) Peak due to copper from the holder used.

- Fig. S25.** XPS spectrum of the specimen 6 of paint from the chamber H of the Barnenez tumulus, expansion of the C 1s region. C 1s peaks from amorphous carbon and carbonate anion are differentiated by a curve fitting of the spectral profile. Label: a.c., amorphous carbon.
- Fig. S26.** XPS spectrum of the specimen 2 of paint from the chamber H of the Barnenez tumulus, expansion of the C 1s region. C 1s peaks from amorphous carbon and carbonate anion are differentiated by a curve fitting of the spectral profile. Label: a.c., amorphous carbon.
- Fig. S27.** Representative μ -RS spectra obtained from the red (specimens 3 and 4) and black paints (specimen 5) used in the chamber H of Barnenez tumulus, Fig. S6 (Supporting Information): a, haematite; b, amorphous carbon; c, amorphous carbon calcite and gypsum; d, gypsum, amorphous carbon and albite. Labels: ac, amorphous carbon; alb, albite; ca, calcite; g, gypsum.
- Fig. S28.** Microphotograph of a particle of the specimen 5 extracted from the chamber H of the Barnenez tumulus (Fig. S6). A black microparticle of charcoal may be observed in the centre of the image.
- Fig. S29.** Microphotographs of colonies of fungi living on painted surfaces of the: (A) chamber H of the Barnenez tumulus; (B) and (C) dolmen 3 of the Mont-Saint-Michel tumulus.
- Fig. S30.** Representative μ -RS spectra of haematite from: a, Bury stela; b, Mont-Saint-Michel tumulus, dolmen 3; c, Mané Rutual dolmen; d, Mont-Saint-Michel tumulus, dolmen 1; e, Mané Kerioned B dolmen; f, L'Hirondelle stela; g, Barnenez tumulus chamber A. Weak and broad bands of amorphous carbon are observed in the spectra from Mané Kerioned B dolmen and l'Hirondelle stela. Label: ac, amorphous carbon.
- Fig. S31.** Representative Raman spectra of components of the dolomitic rock of the l'Hirondelle stela: A, calcite and amorphous carbon; B, dolomite. Labels: ac, amorphous carbon; ca, calcite; *, interference signal from the spectrometer.
- Table S1.** Surface atomic composition detected in paint specimens from different megalithic monuments by XPS. Abbreviations: BCH, Barnenez tumulus, chamber H; GG, gallery of Goërem; MR, Mané Rutual; sp., specimen.

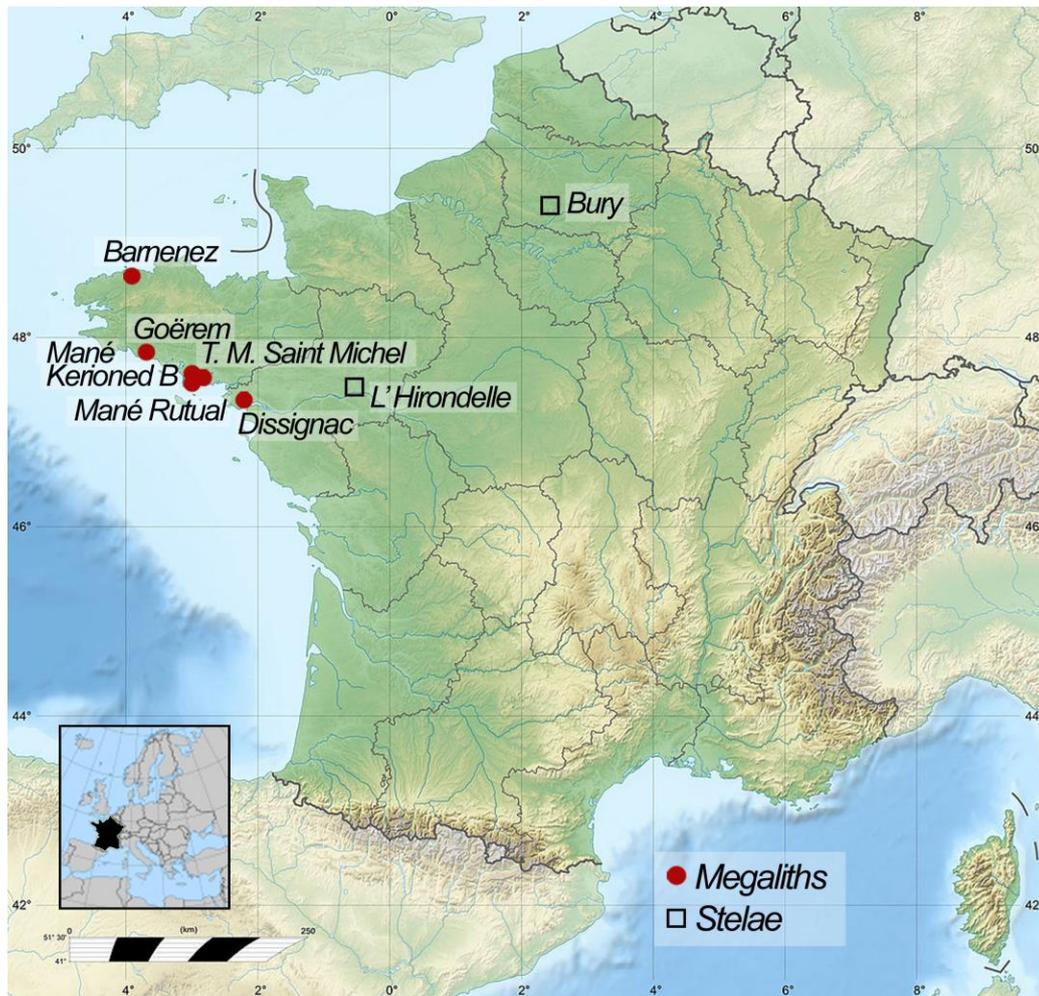


Figure S1. Location of megalithic monuments and stelae studied by μ -RS, SEM/EDS and XPS. (Author: R. Barroso-Bermejo).



Figure S2. The portable Raman microscope BWTEK innoRam 785H in the dolmen 3, orthostat 1, of the tumulus of the Mont-Saint-Michel (Carnac, Morhiban, France).



Figure S3. Barnenez tumulus (Plouezoc'h, Finistère, France).

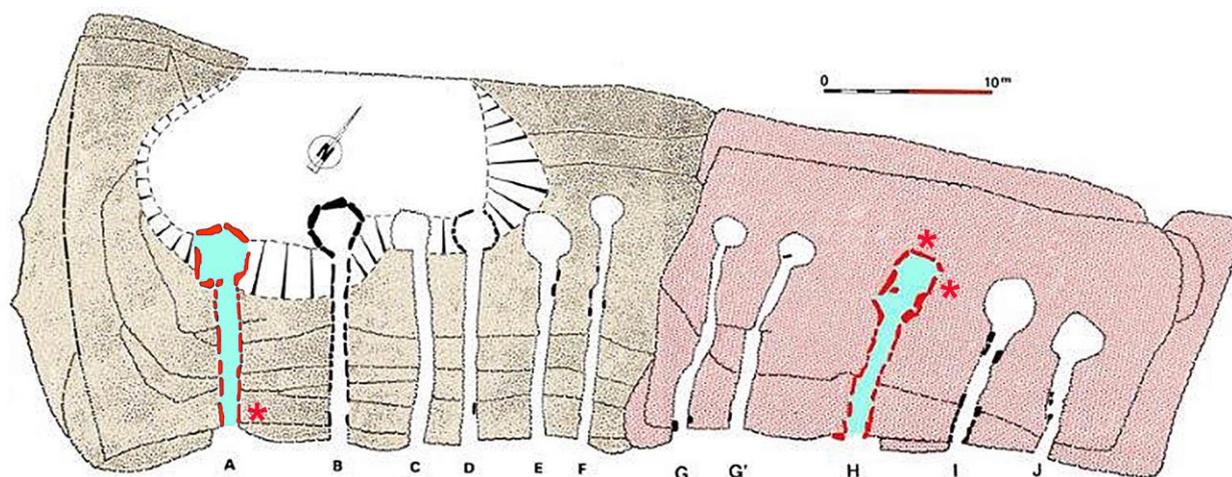


Figure S4. Plan of the Barnenez tumulus (according to Giot, 1987) indicating the location of the chambers A and H. Red stars: approximate situation of the orthostats with painted decorations that have been analysed. (Plan enlarged after P. Bueno Ramírez, R. de Balbín Behrmann, *L'Anthropologie* **2002**; 106, 603).³



Figure S5. Entrance to chamber H of the Barnenez tumulus. (Photo: R. de Balbín-Behrmann)

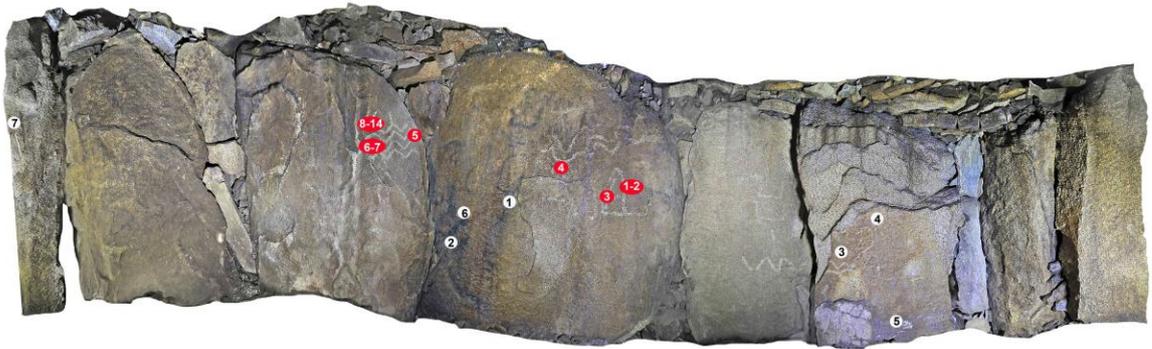


Figure S6. Interior of the chamber H in the Barnenez tumulus. Red circles: points with painted decorations that have been analysed *in situ* using a portable μ -RS microscope. White circles: points from which micro-specimens of paint have been removed. (Photographic stitching after elevation in P. Bueno Ramírez et al., *Antiquity* **2015**; 89, 55).⁴



Figure S7. Points of the entrance to the chamber A of the Barnenez tumulus from which micro-specimens of paint have been extracted. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).



Figure S8. Entrance to the gallery of Goërem (Gâvres, Morbihan, France).

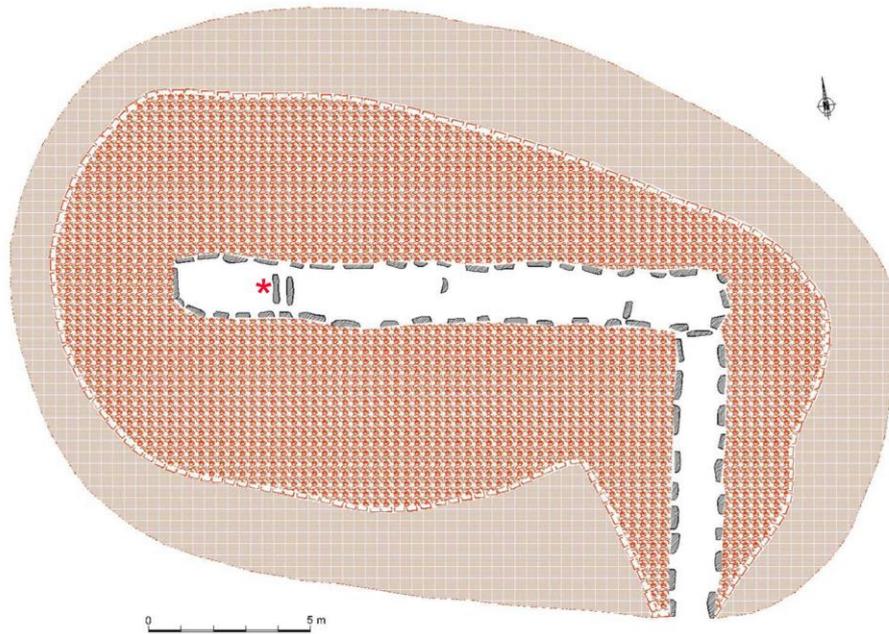


Figure S9. Plan of the gallery of Goërem .Red star: location of the orthostat P2 that contains painted decorations studied in this article. (Authors: P. Bueno and R. de Balbín-Behrmann).



Figure S10. Points of the orthostat P2 in the gallery of Goërem (Fig. S9) from which micro-specimens of paint (1-4) and the rocky support (5) have been extracted. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).

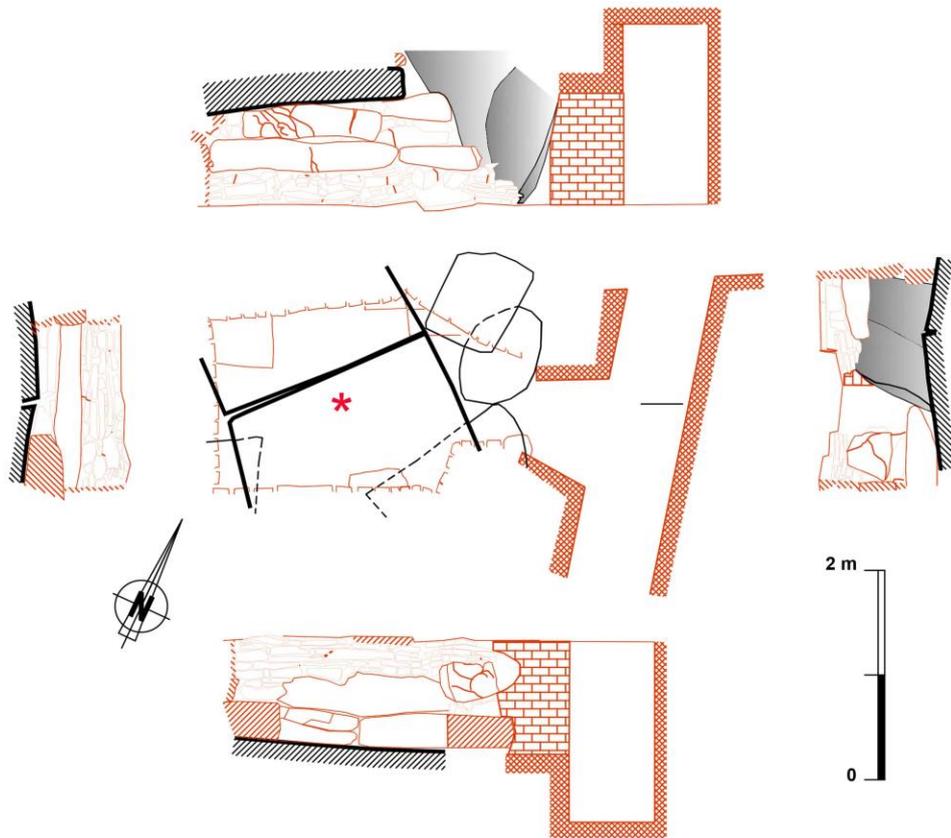


Figure S11. Plan of the dolmen 1 inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Carnac, Morbihan, France). (Author: P. Gouezin). A red star indicates the location of the orthostat in the ceiling of the chamber that contains painted decorations studied in this article. (Authors: P. Bueno-Ramírez and R. de Balbín-Behrmann).



Figure S12. Point (1) of the orthostat in the ceiling of the chamber of the dolmen 1 inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Fig. S11) from which a micro-specimen of paint has been extracted. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).

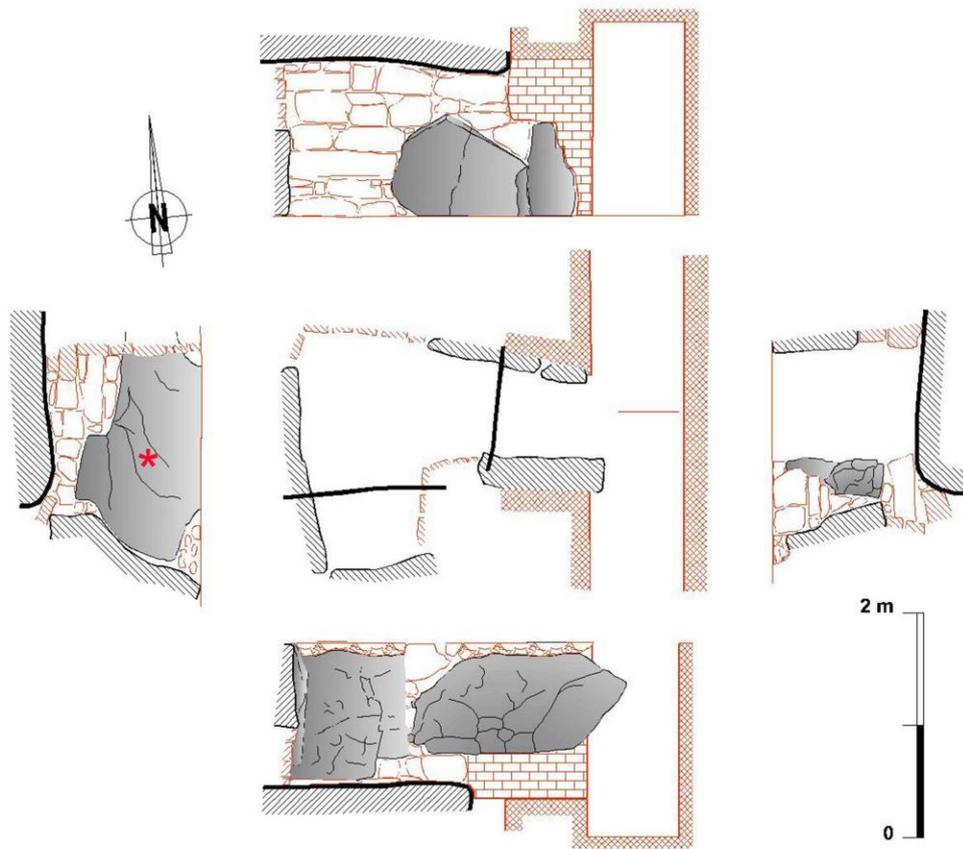


Figure S13. Plan of the dolmen 2 inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Author: P. Gouezin). Red star: location of the orthostat that contains painted decorations studied in this article. (Authors: P. Bueno-Ramírez and R. de Balbín-Behrmann).



Figure S14. Point (1) of the dolmen 2 inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Fig. S13) from which a micro-specimen of paint has been extracted. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).

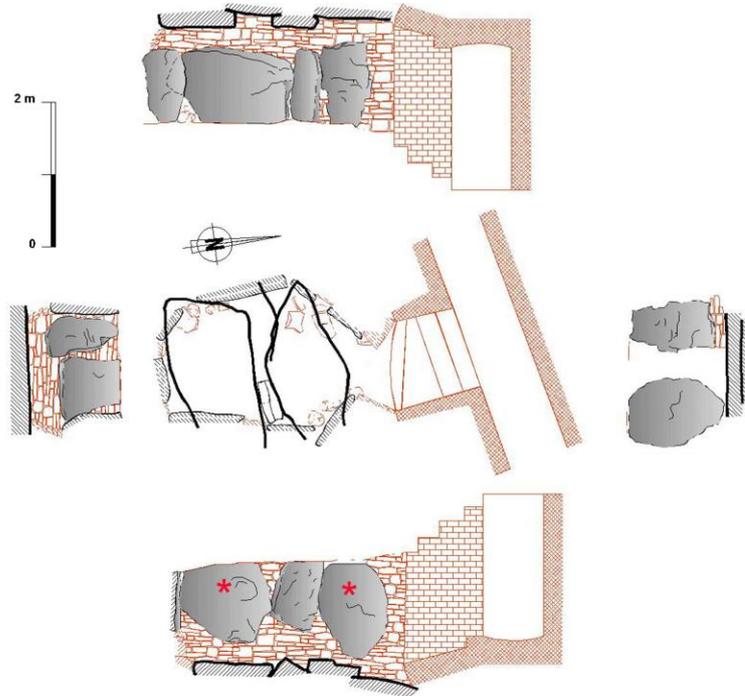


Figure S15. Plan of the dolmen 3 inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Author: P. Gouezin). Red stars: locations of the orthostats that contain painted decorations studied in this article. (Authors: P. Bueno-Ramírez and R. de Balbín-Behrmann).

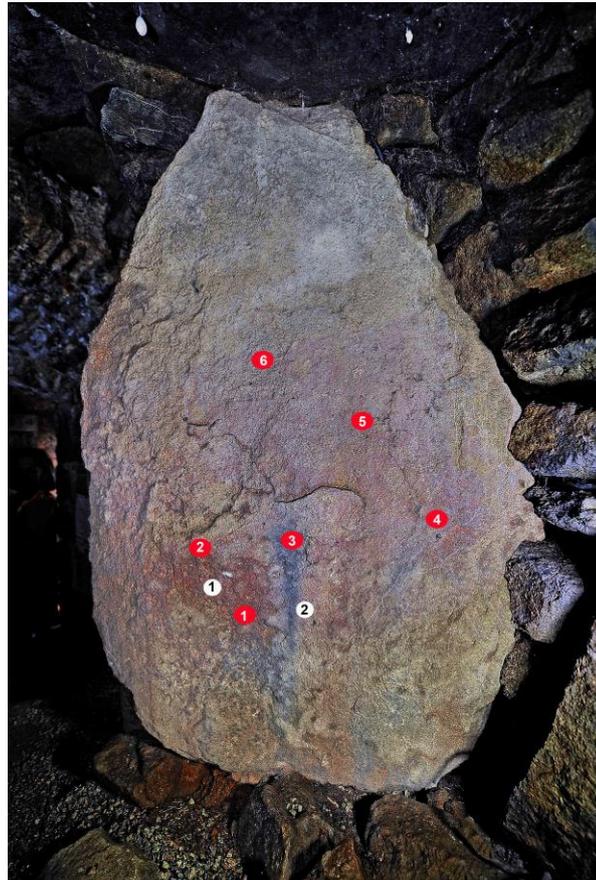


Figure S16. Points of the dolmen 3 inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Fig. S15) from which micro-specimens of paint have been extracted (white circles 1 and 2) and those studied *in situ* with a portable Raman microscope (red circles 1-6). (Photo: R. de Balbín-Behrmann).



Figure S17. Points (3 and 4) of the dolmen 3, inside the tumulus of Mont-Saint-Michel (Fig. S15), from which micro-specimens of paint have been extracted. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).

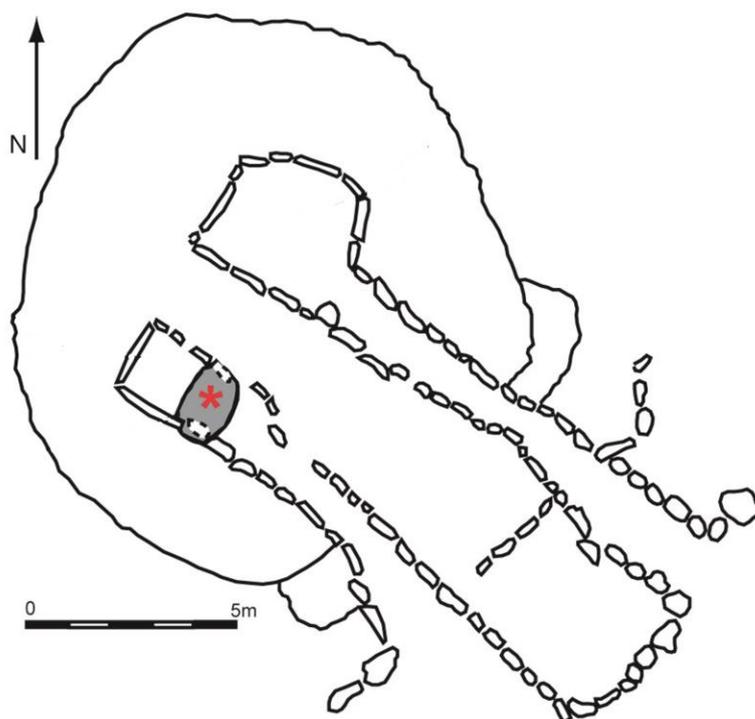


Fig. S18. Plan of the Dissignac tumulus (Saint-Nazaire, Loire-Atlantique, France). Red star: location of the orthostat with carvings containing possible traces of paint studied in this article (Fig. S19). (Authors: P. Bueno-Ramírez and R. de Balbín-Behrmann).



Fig. S19. Orthostat inside the Dissignac tumulus with carvings, Fig. S18. Possible traces of paint in the carvings have been studied *in situ* with a portable Raman microscope (red circles 1-11). (Photo: R. de Balbín-Behrmann).



Fig. S20. Orthostats in the chamber of the Mané Rutual dolmen (Locmariaquer, Morbihan, France) with carvings. Point (white circle 1) from which a micro-specimen of paint has been removed. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).



Fig. S21. Orthostat in the Mané Kerioned B dolmen (Carnac, Morbihan, France) with carvings. Point (white circle 1) from which a micro-specimen of paint has been removed. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).

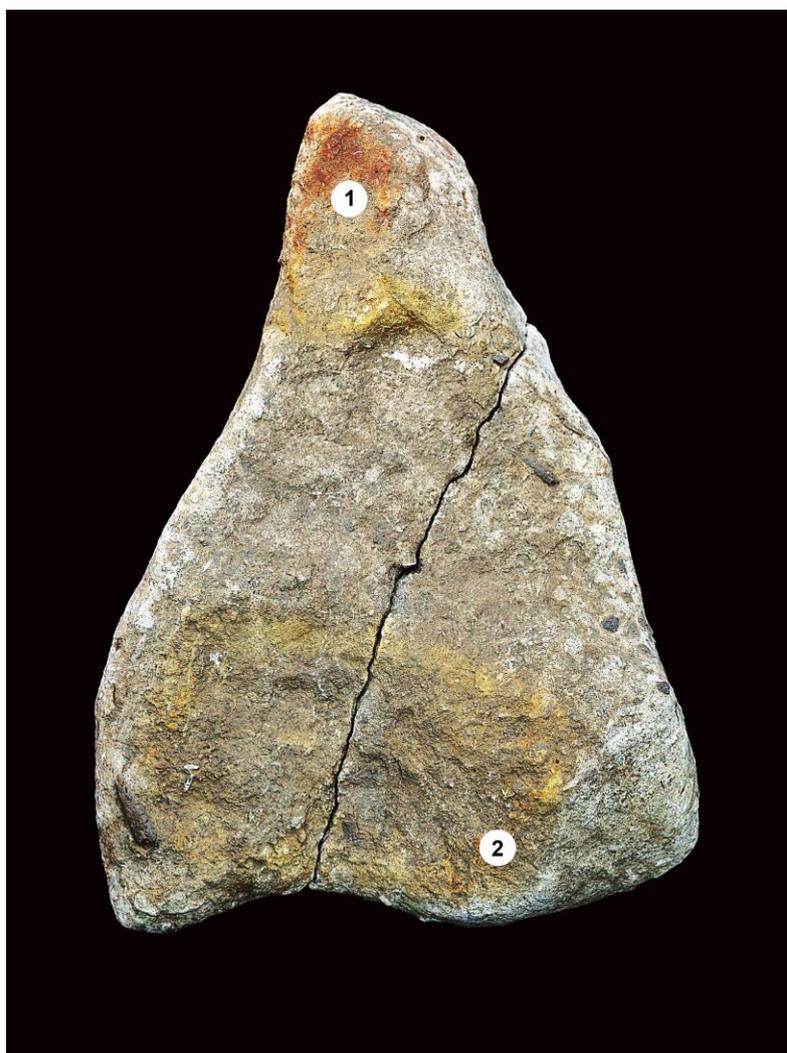


Fig. S22. Stela from the megalithic quarry of l'Hirondelle (Bois de Fourgon, Avrillé, Vendée, France). Points (1, 2) from which micro-specimens of paint have been removed. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).

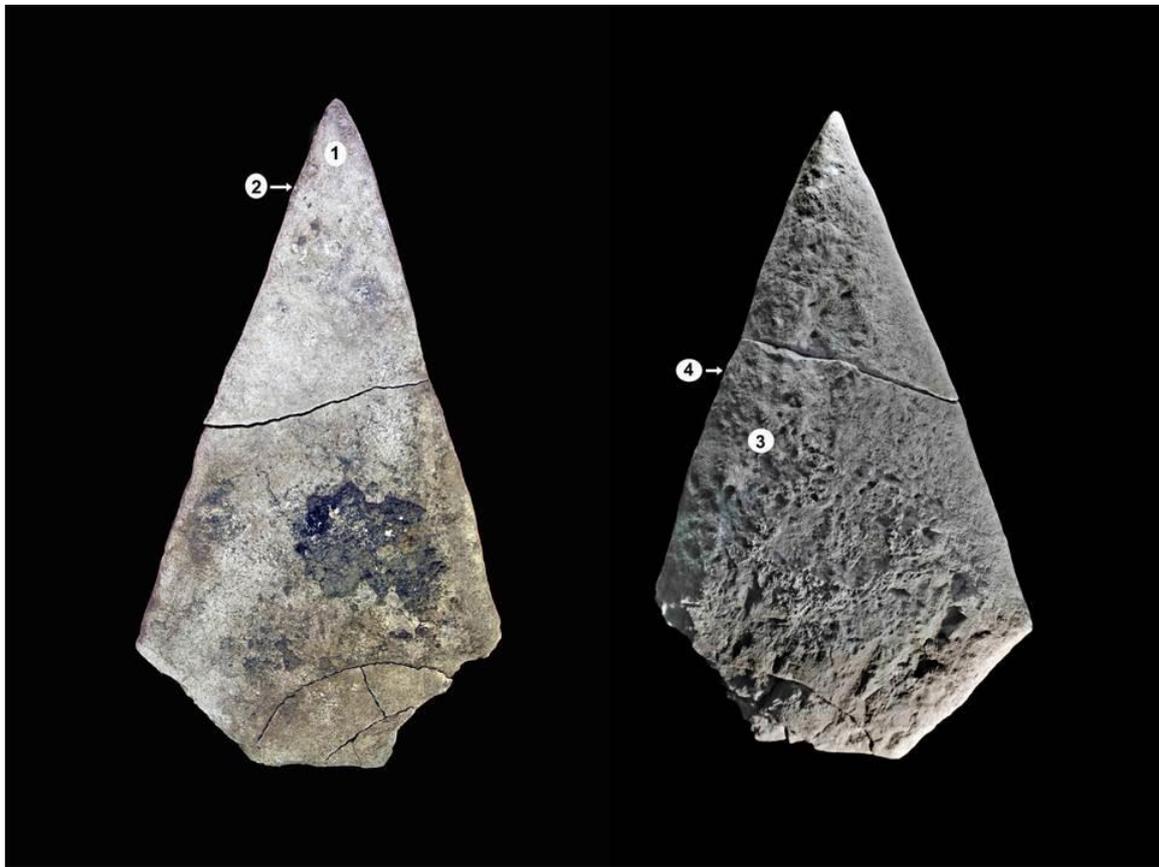


Fig. S23. Stela from the Neolithic collective grave from Saint-Claude (Bury, Oise, France). Points (1-4) on the front (left) and the back (right) of the stela from which micro-specimens of paint have been removed. (Photo: R. de Balbín-Behrmann).

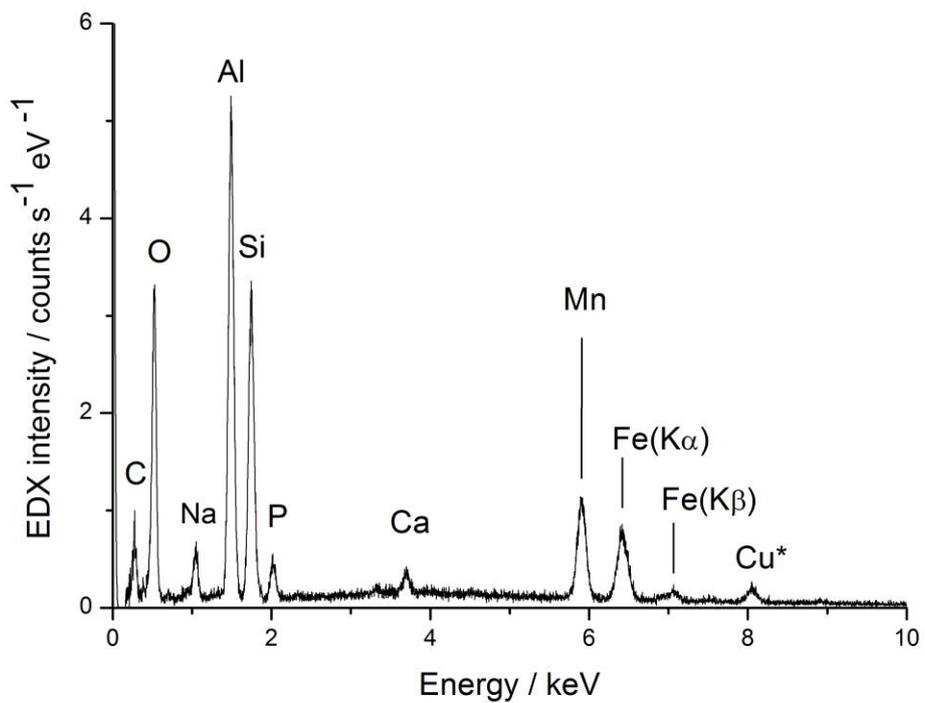


Fig. S24. Representative EDS spectrum of the specimens 1, 2 and 6 extracted from the chamber H of the Barnenez tumulus (Fig. S6). (*) Peak due to copper from the holder used.

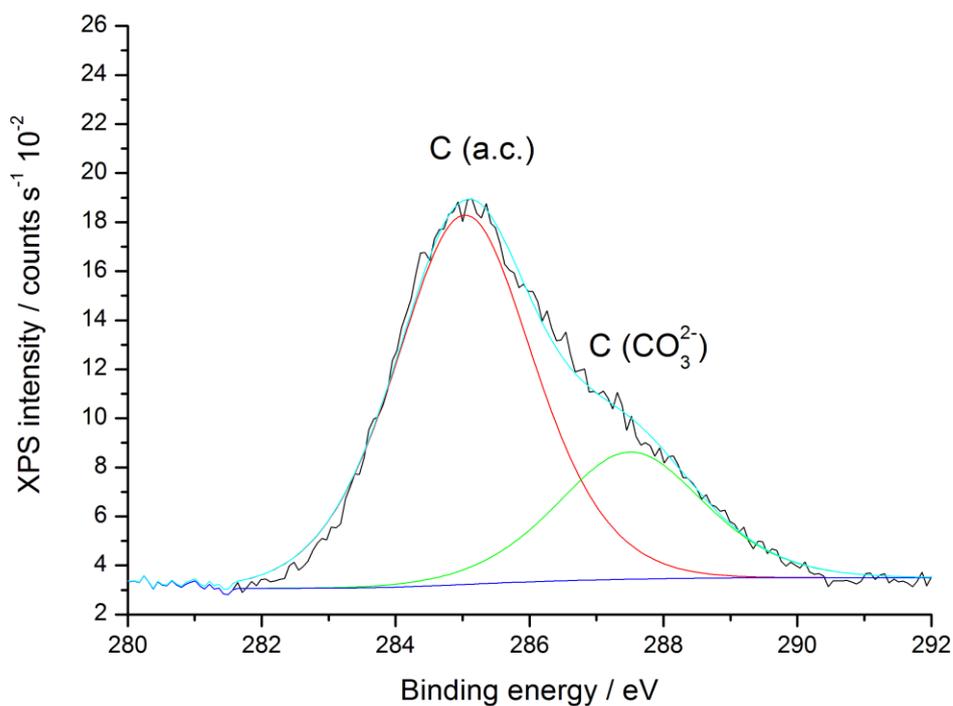


Fig. S25. XPS spectrum of the specimen 6 of paint from the chamber H of the Barnenez tumulus, expansion of the C 1s region. C 1s peaks from amorphous carbon and carbonate anion are differentiated by a curve fitting of the spectral profile. Label: a.c., amorphous carbon.

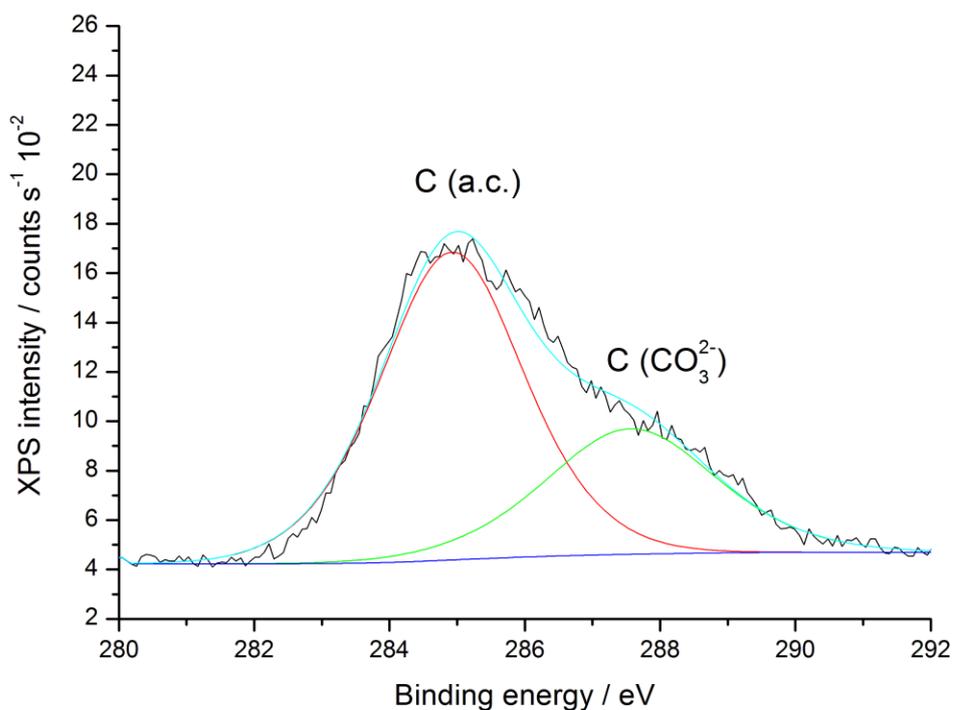


Fig. S26. XPS spectrum of the specimen 2 of paint from the chamber H of the Barnenez tumulus, expansion of the C 1s region. C 1s peaks from amorphous carbon and carbonate anion are differentiated by a curve fitting of the spectral profile. Label: a.c., amorphous carbon.

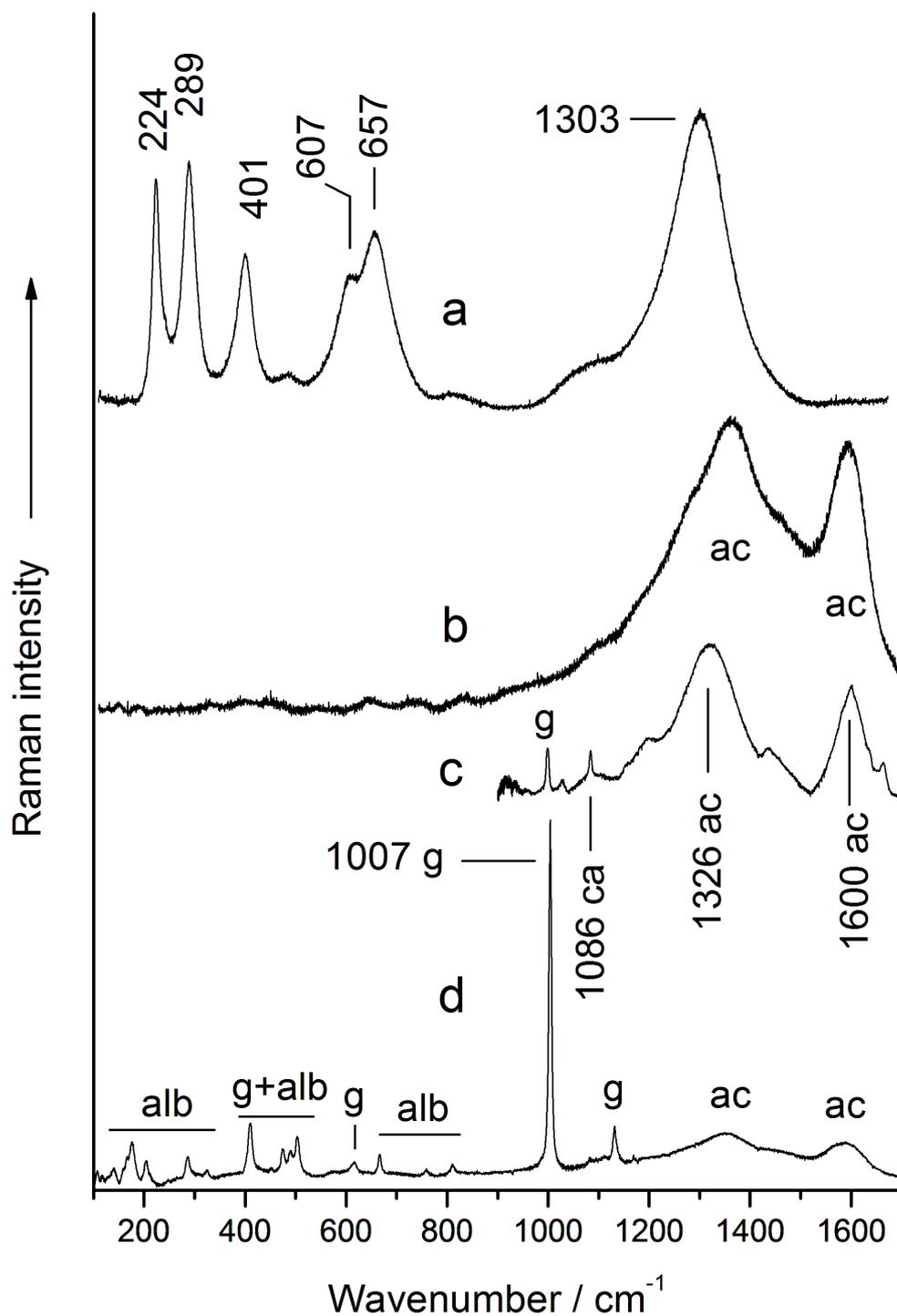


Fig. S27. Representative μ -RS spectra obtained from the red (specimens 3 and 4) and black paints (specimen 5) used in the chamber H of Barnenez tumulus, Fig. S6 (Supporting Information): a, haematite; b, amorphous carbon; c, amorphous carbon calcite and gypsum; d, gypsum, amorphous carbon and albite. Labels: ac, amorphous carbon; alb, albite; ca, calcite; g, gypsum.



Fig. S28. Microphotograph of a particle of the specimen 5 extracted from the chamber H of the Barnenez tumulus (Fig. S6). A black microparticle of charcoal may be observed in the centre of the image.

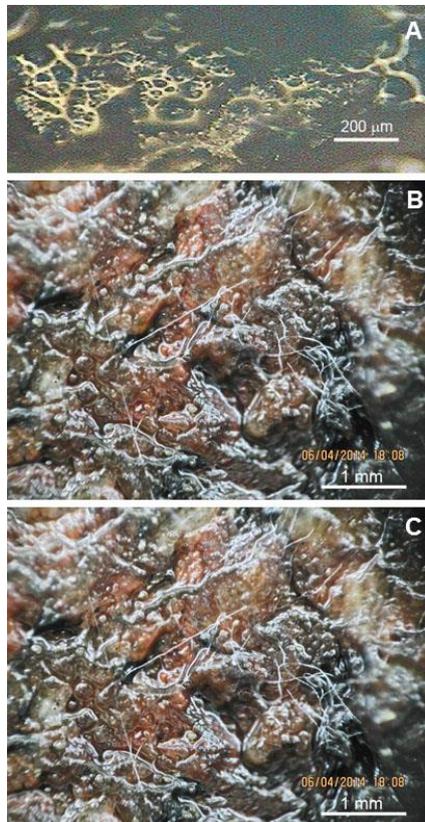


Fig. S29. Microphotographs of colonies of fungi living on painted surfaces of the: (A) chamber H of the Barnenez tumulus; (B) and (C) dolmen 3 of the Mont-Saint-Michel tumulus.

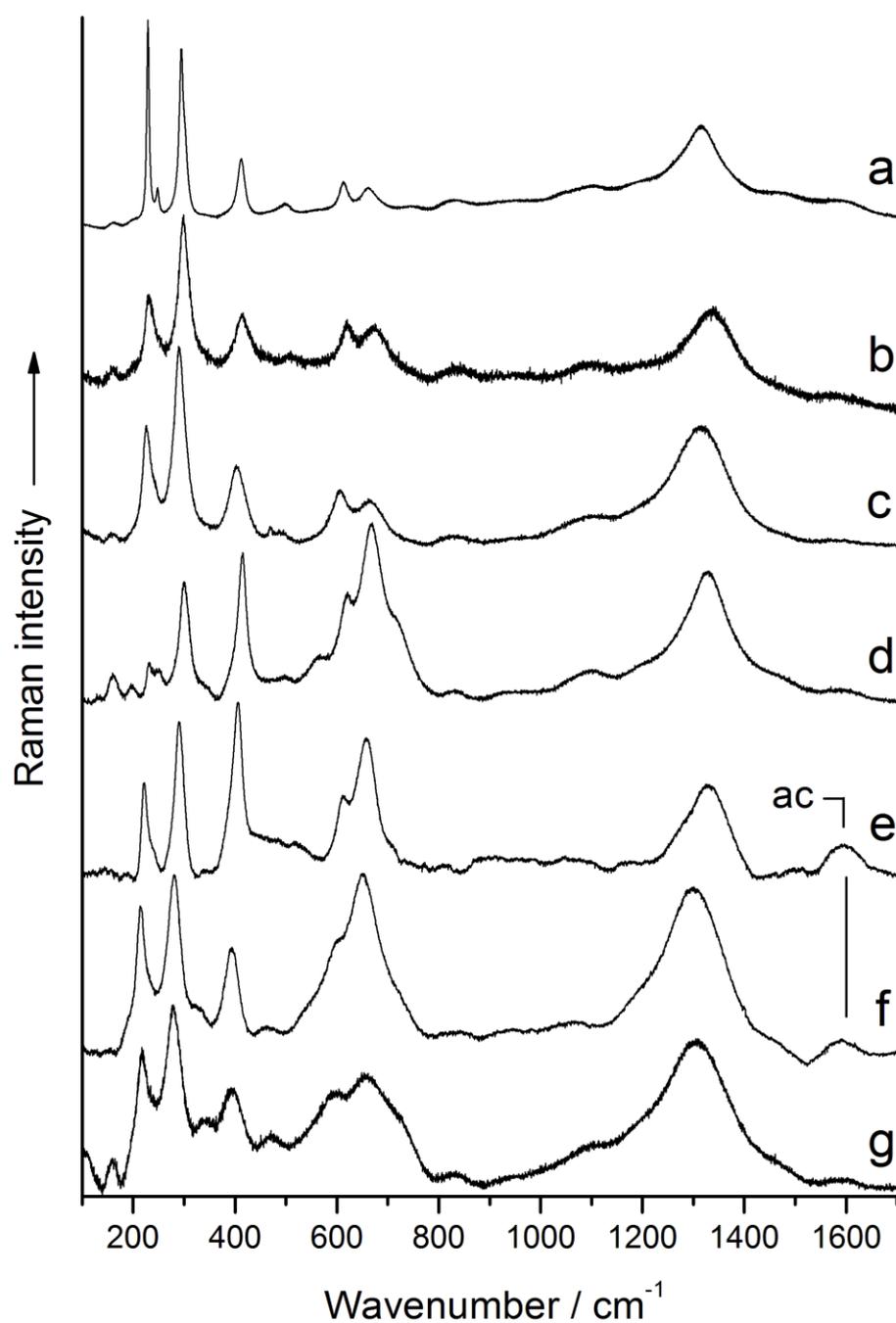


Fig. S30. Representative μ -RS spectra of haematite from: a, Bury stela; b, Mont-Saint-Michel tumulus, dolmen 3; c, Mané Rutual dolmen; d, Mont-Saint-Michel tumulus, dolmen 1; e, Mané Kerioned B dolmen; f, l'Hirondelle stela; g, Barnenez tumulus chamber A. Weak and broad bands of amorphous carbon are observed in the spectra from Mané Kerioned B dolmen and l'Hirondelle stela. Label: ac, amorphous carbon

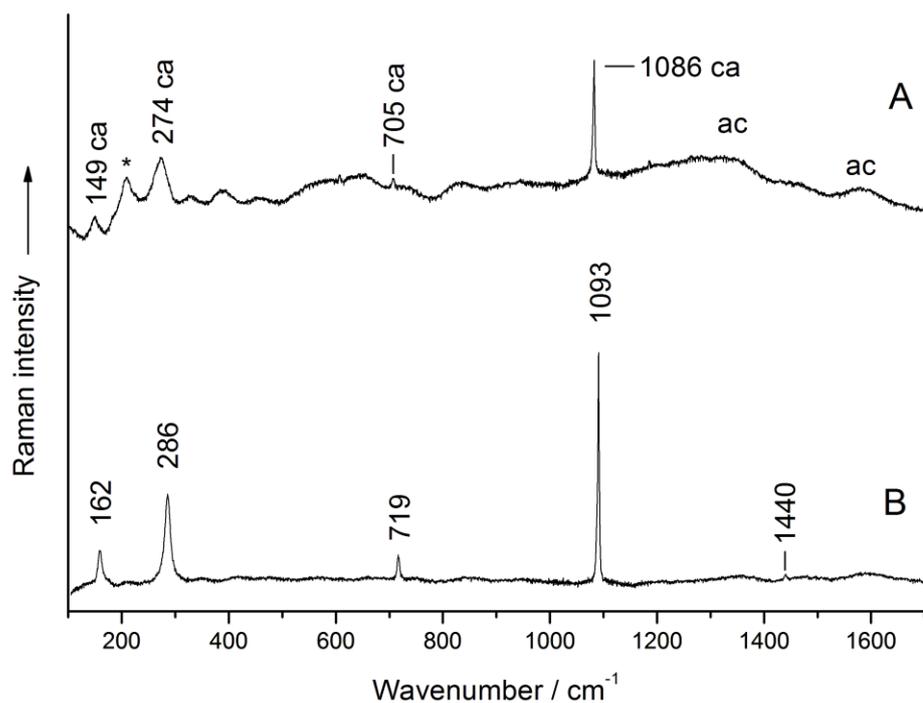


Fig. S31. Representative Raman spectra of components of the dolomitic rock of the l'Hirondelle stela: A, calcite and amorphous carbon; B, dolomite. Labels: ac, amorphous carbon; ca, calcite; *, interference signal from the spectrometer.

Table S1. Surface atomic composition detected in paint specimens from different megalithic monuments by XPS. Abbreviations: BCH, Barnenez tumulus, chamber H; GG, gallery of Goërem; MR, Mané Rutual; sp., specimen.

Element / %	C	O	N	Al	Si	Ca	Fe	P	S	F	Mn	K	Na
BCH, sp. 6	49.7	28.0	5.7	8.3	3.2	1.1	0.4	1.1	0.9	1.5	0.2	0.0	0.0
BCH, sp. 2	34.0	41.9	2.5	10.9	7.5	0.3	0.2	1.6	0.7	0.0	0.3	0.0	0.0
GG, sp. 2	11.5	48.6	1.0	12.2	23.1	1.2	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0	0.8	0.3
MR, sp. 1	42.9	31.6	3.6	4.7	8.8	0.9	0.6	2.5	1.2	3.1	0.0	0.0	0.0

Antiquity

<http://journals.cambridge.org/AQY>

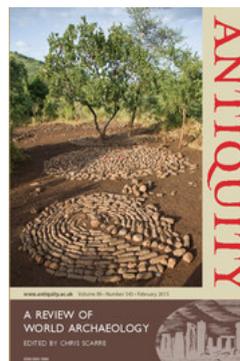
Additional services for **Antiquity**:

Email alerts: [Click here](#)

Subscriptions: [Click here](#)

Commercial reprints: [Click here](#)

Terms of use : [Click here](#)



Natural and artificial colours: the megalithic monuments of Brittany

Primitiva Bueno Ramírez, Rodrigo de Balbín Behrmann, Luc Laporte, Philippe Gouézin, Florian Cousseau, Rosa Barroso Bermejo, Antonio Hernanz Gismero, Mercedes Iriarte Cela and Laurent Quesnel

Antiquity / Volume 89 / Issue 343 / February 2015, pp 55 - 71

DOI: 10.15184/aqy.2014.29, Published online: 30 January 2015

Link to this article: http://journals.cambridge.org/abstract_S0003598X14000295

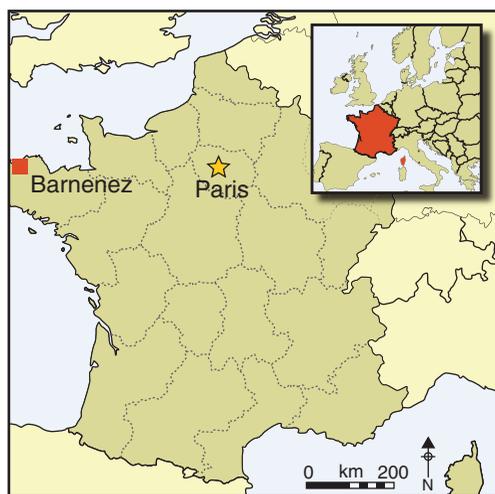
How to cite this article:

Primitiva Bueno Ramírez, Rodrigo de Balbín Behrmann, Luc Laporte, Philippe Gouézin, Florian Cousseau, Rosa Barroso Bermejo, Antonio Hernanz Gismero, Mercedes Iriarte Cela and Laurent Quesnel (2015). Natural and artificial colours: the megalithic monuments of Brittany. *Antiquity*, 89, pp 55-71 doi:10.15184/aqy.2014.29

Request Permissions : [Click here](#)

Natural and artificial colours: the megalithic monuments of Brittany

Primitiva Bueno Ramírez¹, Rodrigo de Balbín Behrmann¹,
Luc Laporte², Philippe Gouézin², Florian Cousseau²,
Rosa Barroso Bermejo¹, Antonio Hernanz Gismero³,
Mercedes Iriarte Cela³ & Laurent Quesnel²



Megalithic art is a well-known feature of the Neolithic chambered tombs of Atlantic Europe. The surviving evidence consists largely of carved motifs, and, until recently, painted megalithic art was thought to be restricted to western Iberia. Recent discoveries have expanded that distribution, assisted by new methods of detection, recording and analysis. The discovery of painted motifs at Barnenez in Brittany, reported here, marks a breakthrough and raises the possibility that many megalithic tombs in north-west Europe were once coloured as well as carved. Similarities in motifs and techniques also point to the likelihood of direct connections with Iberia.

Keywords: Atlantic Europe, Neolithic, megalithic art, chambered tombs, pigments, Raman microscopy, microparticle analysis

For supplementary material accompanying this paper, visit <http://antiquity.ac.uk/projgall/buenoramirez343>

The role of colour in megalithic monuments

Megalithic chambered tombs of the fifth to third millennia BC are among the most prominent prehistoric remains across a broad band of Western Europe from southern Spain to Scandinavia. In a number of regions, engraved motifs are found, either within the

¹ Departamento de Historia y Filosofía, Universidad de Alcalá, Calle Colegios 2, 28801 Alcalá de Henares (Madrid), Spain (Email: p.bueno@uah.es; rodrigo.balbin@uah.es; rosa.barroso@uah.es)

² UMR6566-CReAAH Université Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France (Email: luc.laporte@univ-rennes1.fr; philgouez@orange.fr; florian.cousseau@gmail.com; laurent.quesnel@univ-rennes1.fr)

³ Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Paseo Senda de Rey 9, 28040 Madrid, Spain (Email: ahernanz@ccia.uned.es; miriarte@invi.uned.es)

tomb structures or on the kerbstones of the mounds or cairns that enclose them. Megalithic tombs with painted decoration, however, have long been thought to be confined to the Iberian Peninsula. For example, Elizabeth Shee Twohig described painting as a technique specifically reserved for the megalithic tombs in the Viseu area in northern Portugal (Shee Twohig 1981). A number of discoveries had been made in the early decades of the twentieth century (Vasconcellos 1907; Coelho 1931; Leisner 1934), but, more recently, many new examples have been identified through targeted scientific projects carried out by specialists in this field. The results have shown that painting was a widely used technique within the Iberian Peninsula. Most megalithic monuments with carved motifs have also been found to have painted motifs when appropriate methodologies are applied. The presence of red, black and white pigments confirms the ritual value of colour in these funerary contexts (Bueno Ramírez & de Balbín Behrmann 1992; Carrera Ramírez & Fábregas Valcarce 2002; Bueno Ramírez *et al.* 2007, 2008: 52; Carrera Ramírez 2011).

Colour and light are inseparable characteristics when it comes to the selection of stones for megalithic monuments (Scarre 2004; Darvill 2011). This is especially noticeable when the stones themselves are of a neutral colour, essentially grey-white. The impact of light is all the greater as it increases, intensifies and changes the colours. The orientation of the access also plays an important role, allowing sunlight to enter the chamber. Furthermore, the colour of the orthostats sometimes contrasts strongly with the floors of the chambers, where the latter are painted red (Cassen 2000: 455; Gavilán Ceballos & Vera-Rodríguez 2005).

Several strands of evidence confirm that geographically distant areas of Western Europe where megalithic monuments are found were linked by exchange (Herbault & Querré 2004; Sheridan 2005; Laporte 2009). The extent of relations between the Iberian Peninsula and Brittany is particularly noticeable. In both regions, the construction of megalithic monuments began at a relatively early date (by at least the mid fifth millennium, and probably earlier in Iberia). In both regions too, chambered tombs present motifs that are commonly grouped together under the heading of ‘megalithic art’. Furthermore, there are parallels in the initial (fifth millennium BC) tradition of menhirs in both regions, and similarities in the motifs that are employed. However, until the recent discoveries presented here, no evidence for the use of applied colour had been detected within the chambered tombs of Brittany.

Technique and region: engraving *versus* painting

The Iberian Peninsula has a number of rock art traditions of Neolithic age. One of the most important is schematic art, a tradition with Mediterranean affinities that has led to the peninsula as a whole being considered part of the Mediterranean zone. It is commonly assumed that the technique of painting and the themes that are depicted are part of a ‘Neolithic package’ (Hernández & Martí 2001), in which painting was the Mediterranean cultural norm and engravings the Atlantic equivalent. However, these regional boundaries only exist in historiography. Intensive surveys in western Extremadura and adjacent areas of Portugal with megalithic tombs have discovered evidence of painted motifs, which undermine this traditional division (Bueno Ramírez *et al.* 2009).

The absence of painted motifs in Atlantic megalithic art has also been attributed to the effect of climate (Devignes 1997). Thus, the cooler and wetter parts of the Atlantic façade have been considered inimical to the preservation of any painted motifs that might once have existed. This argument has repeatedly been made in studies of European prehistoric art but can no longer be supported. It should be noted, for example, that most of the painted dolmens in the Iberian Peninsula are located in the most humid areas of the north: Viseu, Galicia, Asturias and the Basque Country.

Outside Iberia, painted motifs are known in the south of France (Hameau *et al.* 2001), and traces have been identified in megalithic funerary contexts elsewhere in Western Europe (Breuil & Macalister 1921; Müller 1996; Bradley *et al.* 2000; Anati & Gomes 2013: 84) (Figure 1). By the middle of the twentieth century, the presence of black paint in the Late Neolithic rock-cut tombs of the Marne was acknowledged (Villes 1997). In the south of France, black pigments were found on the orthostats of the Courion dolmen (Gutherz *et al.* 1998). More intensive examination of chambered tombs in Aquitaine and southern France (Beyneix 2007: 523) has provided a broader evidence base (menhirs, engraved dolmens and remains of ochre), including painted stelae (Hasler 1998; Maillé 2010: 190; Benéteau-Douillard 2012: 166). Since the 1990s, evidence has also been found in the British Isles. Shee Twohig (1997) noted the important role of red pigments at the Skara Brae settlement: this has since been confirmed by work at the Ness of Brodgar (Card *et al.* 2007).

Despite these discoveries, the pigments themselves have never been analysed, and more detailed information is needed. The discoveries do, however, provide reasonable evidence for the role of painting in these areas. Brittany, on the other hand, has remained one of the areas with engravings but no traces of painted decoration. Using methods that have proved successful elsewhere, the situation can now be reassessed.

Methods of detection, recording and analysis

The detection of painted decoration in megalithic monuments demands the use of specific methodologies. It is easy to find pigments that have been well preserved, but more difficult to establish reliable methods for identifying and recording less visible remains. Our reassessment of the evidence for painting in Brittany employed methods that had been successfully applied in Palaeolithic cave art, specifically digital photographic enhancement. Tracings are prepared from the digitally enhanced images: they are never made directly. These methods are based on experience obtained during 20 years of fieldwork on chambered tombs of the Iberian Peninsula. Individual megalithic blocks (orthostats) are divided into sections, and each section is photographed separately. If the surfaces have been engraved, or engraved and painted, the shadow and contrast effects become stronger and more dramatic under artificial illumination (Sanches 2006), so special lighting is used to enhance pigment visibility. Once paint and engravings have been detected, the strategy varies according to the specific circumstances. If there is the possibility of producing a 3D image, overlapping pictures are taken and embedded in the 3D program. To create the interpretative diagrams, photographs are adjusted in Adobe Photoshop using digital enhancement to select the best

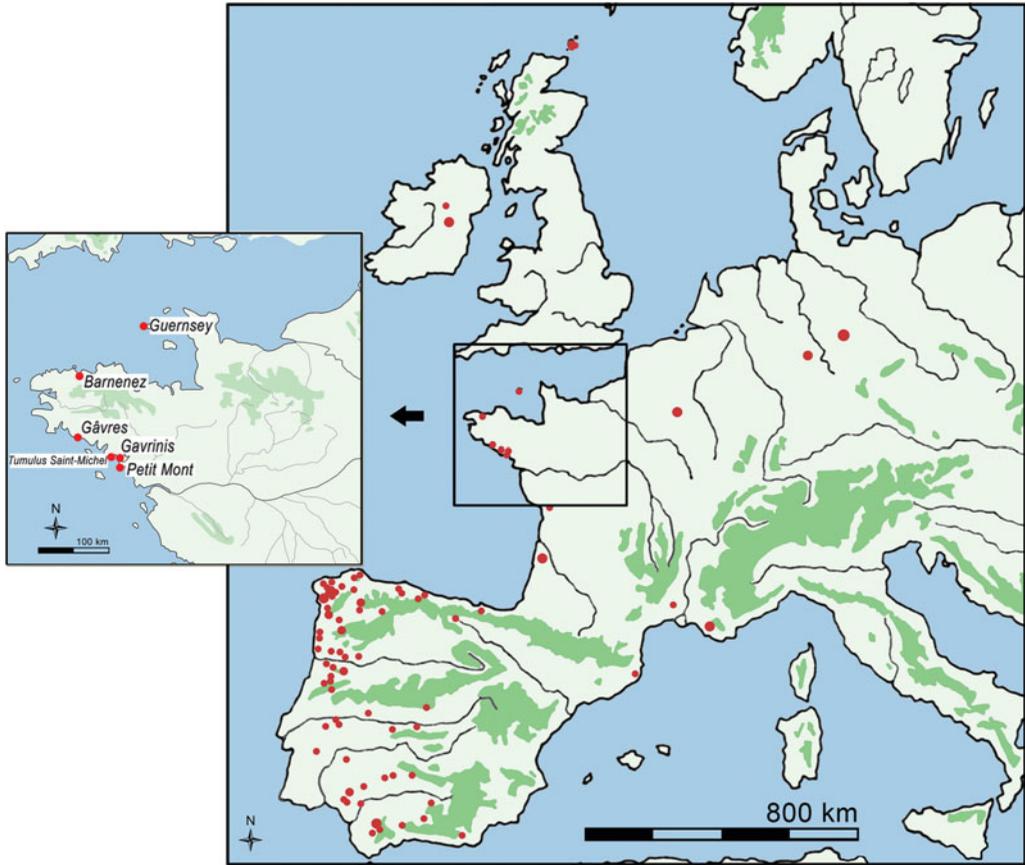


Figure 1. Location of megaliths with traces of painting in Europe, showing the sites in Brittany mentioned in the text.

images. The final image is a composite combining the optimal lighting perspectives for each of the documented parts of the stone. This final product requires intensive work, including verification in the field. The optimal image that is obtained is called the “photographic restitution” (Bueno Ramírez *et al.* 2009: 905, fig. 16), and provides the basis for the tracings.

More than 85 per cent of Iberian megalithic tombs with painted motifs have been recorded using this photographic methodology. However, the application of pigment analysis offers further advantages and was also employed in our study. Not only does it permit the identification of specific pigments, it also defines their quality and the level of work that has been invested in their preparation. It can also enable the source of the pigments to be determined. Samples can be taken for laboratory study, but analysis in the field is also possible using portable instruments such as Raman or energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometers. Both of these latter techniques are non-destructive and can distinguish components without damaging the pigments.

The Brittany research programme

As noted above, Brittany was unusual among the megalithic regions of Atlantic Europe in the abundance of engraved megalithic art and the absence of painted motifs. Potential traces had, however, been remarked by a number of previous observers. These included possible red pigments in Barnenez chamber H, which had been closed since the excavations by Pierre-Roland Giot in 1955–1968 (Giot 1987). The presence of pigments in this tomb was supported by testimony from Charles-Tanguy Le Roux, Michel Le Goffic and Yannic Le Cerf (all *pers. comm.*), all of whom had participated in the original fieldwork. Traces of black paint had also been reported in the angled passage tomb of Göerem at Gavres in southern Brittany, along with traces of red colouration (Gouézin *et al.* 2013). The style of the motifs is recognisably similar to that of Iberian examples (Figure 2).

Although there were no confirmed observations of painted motifs, the role of colour in the megalithic chambered tombs of Brittany had already been remarked. This was shown in a number of cases by differences in the choice of natural stone colours. Giot, for example, had observed the choice of specific stone colours for the façades of the Barnenez cairn (Plouezoc'h, Finistère), an observation subsequently echoed by L'Helgouach (Giot 1987; L'Helgouach 1997). The dark façades of the initial quadrangular monument, built of local stone, contrast with the lighter façades of the western extension, built with granite of a more distant origin. Recent research by Florian Cousseau is focusing on the systematic analysis of stone colour inside these burial chambers. For example, for the construction of Barnenez chamber G', dark stone was used for the base and white granite for the corbelled vault, the passage capstones and the façade (Figure 3).

Barnenez revisited

The impressive multi-chambered cairn at Barnenez had not been studied systematically since Giot's excavations half a century ago (Giot 1987). During an initial visit to Barnenez in April 2011, we were able to distinguish black and red painting on some of the orthostats, arranged in fundamentally geometric themes. Our survey focused on chamber H, in the eastern half of the cairn. In the course of our work, we discovered additional engraved motifs to those described in the excavation report (Figure 4). Moreover, we reviewed the photographs taken when chamber H was discovered. The painted decoration was at that date more widespread than today, with visible indications of well-preserved black on almost all of the slabs on the southern side of the chamber (Figure 5).

In order to determine the composition of the pigments and validate the new discovery, three micro-samples were taken from orthostats C and E. The extracted micro-samples are heterogeneous at microscopic level, containing a large number of microparticles from the pigment as well as microparticles from the rocky substrate. The first step was therefore to differentiate between these two components by means of their Raman spectra. This was achieved by selecting the Raman spectrum of the pigment in which its characteristic 'fingerprint' takes the form of strong, narrow and well-resolved bands. A high spatial

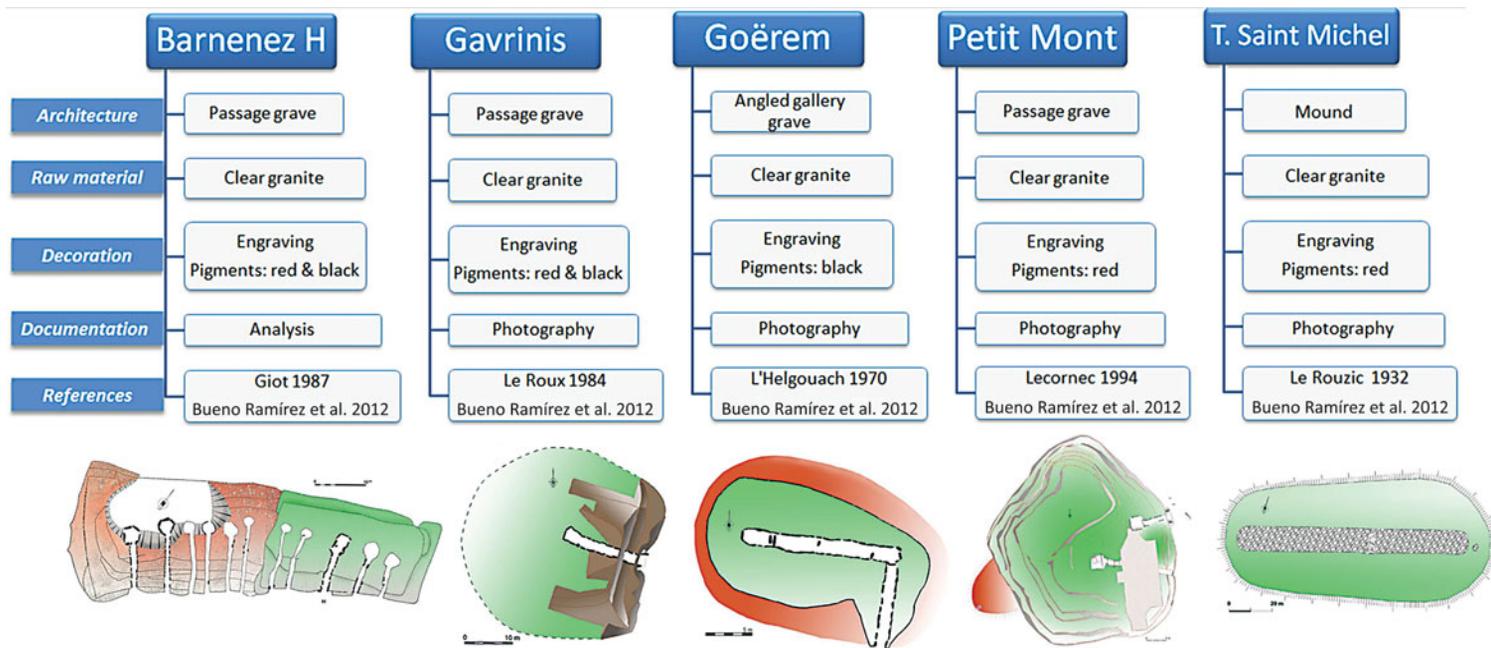


Figure 2. Raw materials and artificial pigments from Breton monuments described in the text.

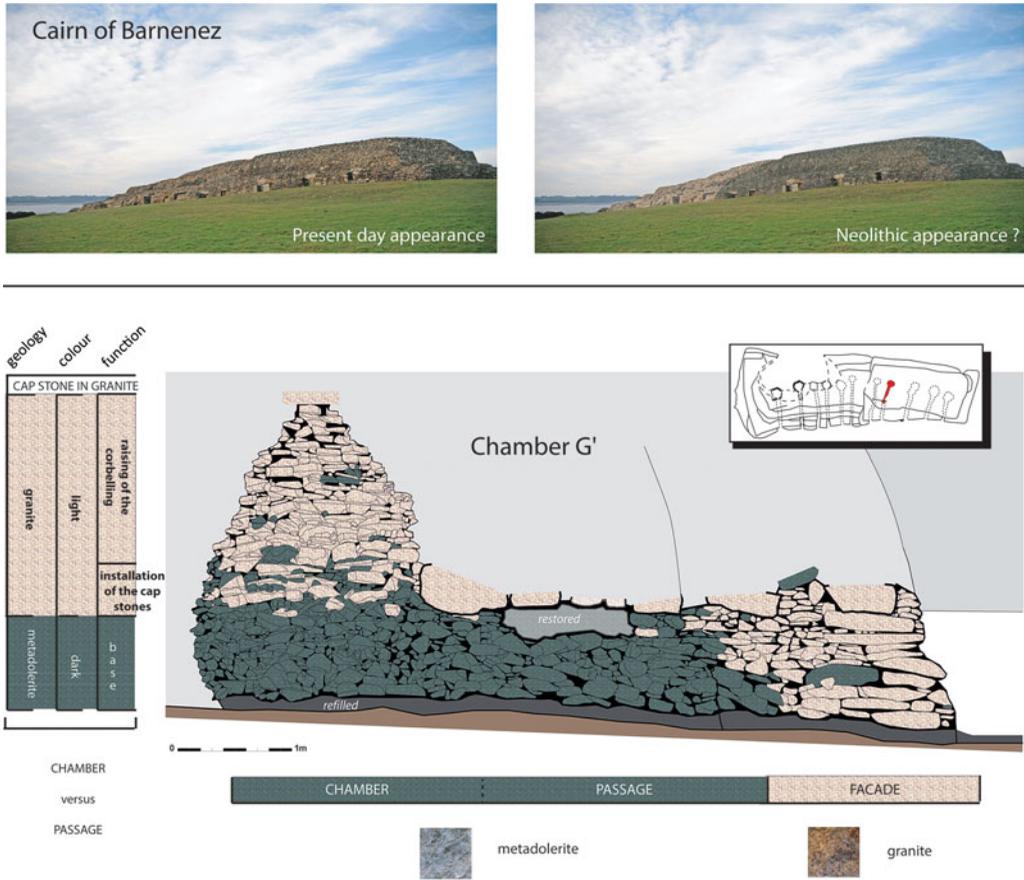
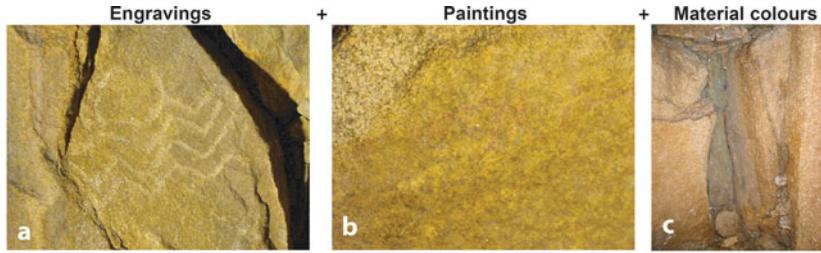


Figure 3. Façades of the cairn of Barnenez (Plouezoc'h, northern Brittany), and elevation of passage tomb G' showing contrasting stone colours.

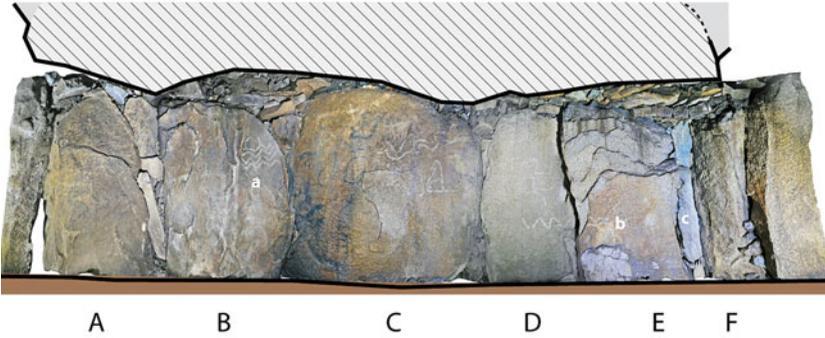
resolution (between one and two microns of lateral resolution) was achieved by Raman microscopy. The results confirmed that they were artificial pigments: manganese dioxide for the black and iron oxide for the red.

A second level of analysis revealed specific information about the pigments. Two samples of black pigment were taken from orthostat C. Using Raman microscopy, in sample M1 we detected α -quartz, amorphous charcoal, haematite and pyrochroite. The latter are respectively an iron oxide and a manganese hydroxide. Online supplementary Figure S1 shows a Raman spectrum in which the characteristic haematite (*b*) bands are visible along with the D and G bands of amorphous carbon (*ac*). The first *ac* band, at approximately 1350cm^{-1} , appears to overlap with the strong haematite band at 1312cm^{-1} . The other amorphous carbon band seems to be well differentiated at 1585cm^{-1} . The absence of bands in the 970cm^{-1} region indicates that the black pigment is not necessarily from bone material but vegetal charcoal or soot. This combination of results assures us that the haematites and the amorphous carbon are closely connected. Moreover, a very clear

Natural and artificial colours



New observations



Interpretation

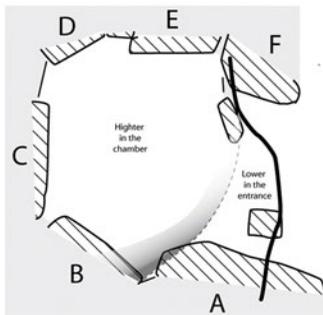
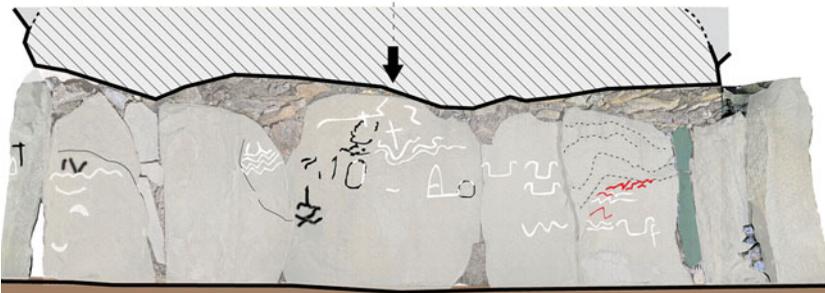


Figure 4. Raw materials, applied pigments and engraved motifs in chamber H at Barnenez. Photographic composition of elevation and plan with letters identifying the individual orthostats from Giot (1987).



Figure 5. Barnenez chamber H at the time of its discovery.

pyrochroite (*pyr*) spectrum is visible. This provides evidence for a pigment ‘recipe’, in the sense defined by Menu *et al.* (1993) for Palaeolithic art.

The spectrum of sample M3 (see online supplementary Figure S1), taken from orthostat E, confirms the presence of red iron sulphate colouring. It is possible this comes from a geological area with a high iron content, as it has sometimes been found in pigments from the Iberian Peninsula. On the other hand, indications of manganese dioxide hint that orthostat E not only had red colouring, but also black colouring that has now disappeared. The mark left by a recent repair using synthetic resin to consolidate the stone was also visible, but the microparticles of the pigments are easily distinguished from this. It was completely isolated from the old pigment.

The most visible black pigments are found on the backstone of the chamber. They show geometrical themes, zig-zags, waves and rectangles that are associated with engravings. On the upper part of orthostat C, two opposed angles represent the head of a rectangular body. The same theme is repeated on orthostat B. A relationship to Iberian motifs is suggested by its similarity to the angles on the upper part of the backstone of the Santa Cruz dolmen in Asturias (Figure 6). On the upper part of orthostat A, carved lines overlies traces of black paint, and on the left-hand side of the stone, on its lower part, black paint overlies carvings.

The sequence *black painting–engraving–further painting* is also seen on orthostat E, although there the pigment is red in colour (Figure 7). The location of the painted decoration at the

left-hand edge of orthostat A suggests that this stone was already painted before it was placed in its present position. Thus, the evidence of orthostats A and E indicates that paint was part of the initial phase of decoration. Moreover, both of these stones may have been reused in the construction of chamber A, a process that can be related to the multi-phase development of this multi-chambered cairn.

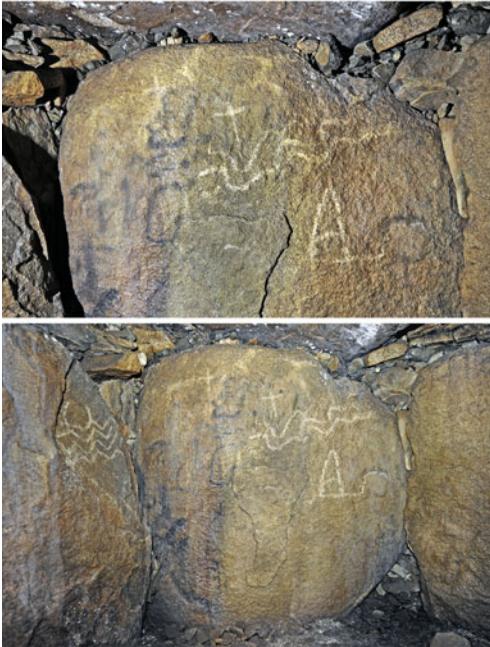


Figure 6. Orthostat C in chamber H at Barnenez, with detail showing pecked engravings superimposed on black motifs.

same dimensions as the hafted axes engraved on other orthostats (Figure 8). On the same face of the menhir (north-west) there is an axe blade, with further examples on the north-eastern side of the menhir, where two further axe blades and a bow, carved with a deep angular line, are clearly visible. On the south-eastern face of the menhir, a horizontal series of shallow, pecked zig-zags exposes the whiter surface of the original raw material in a ‘pictorial’ fashion. This technique is used in the manner that a white pigment might be used, in order to contrast black with red (Carrera Ramírez 2011: 157), in megalithic tombs in the Iberian Peninsula. The horizontal series of zig-zags on the Portela do Pau dolmen in northern Portugal (Baptista 1997) provide another example of its use. The hidden brightness of the raw material is revealed when it is fully lit by the sun entering the tomb via the passage and entrance orientated towards the east (Figure 9).

This new evidence confirms the presence of painted decoration in Barnenez chamber H. Moreover, it suggests that these paintings had a complex role in the overall project of engraving and carving, including not only chambered tombs but the shaping and decoration of menhirs. Natural materials, mainly light-coloured, were transformed using artificially applied pigments. In addition, strong colour contrasts between the background and the surface were achieved by cutting into the surface of the stone to reveal the lighter material beneath using sophisticated engraving and shallow pecking techniques.

The menhir within the tomb chamber

The most remarkable evidence for the use of pigment is provided by the famous menhir placed at the entrance to chamber H. It is phallic in shape, with a large groove on its upper part. At least three sides of the menhir (north-west, north-east and south-east) were engraved, offering a three-dimensional representation. The image of the hafted axe with black painted lines may have been added when it was incorporated in the chamber, as it has the

Brittany, the Iberian Peninsula and Atlantic megalithic art

In the Atlantic megalithic tradition, the earliest dated monuments are found in western France (Normandy, Brittany, Poitou-Charentes) and the western and central parts of the Iberian Peninsula (Furholt & Müller 2011). The direct dating of megalithic painting in the Iberian Peninsula has demonstrated the antiquity of the role of paint in Iberian funerary contexts (Steelman *et al.* 2005; Bueno Ramírez *et al.* 2007).

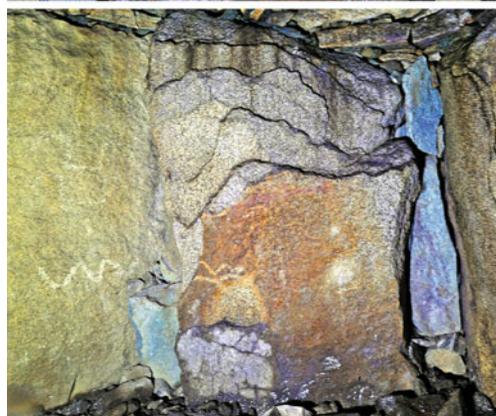
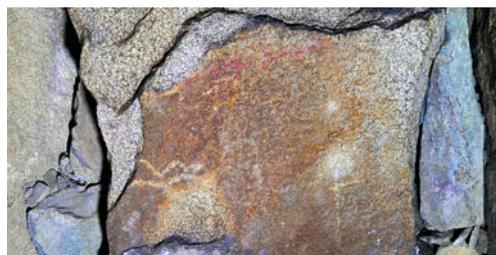


Figure 7. Orthostat E in chamber H at Barnenez, with detail showing pecked engravings superimposed on red motifs.

the engravings, a new phase of black painted motifs appears to extend to all of the chamber orthostats, especially the southern ones (although that may be due to differential preservation). This does not allow a chronological sequence to be determined; however, it does illustrate the sequence of actions carried out in order to produce the complex decorative scheme and to maintain and restore the monument throughout the period of its use.

The artificial pigment mixture in samples M1 and M2 show the complex sequence of actions required to obtain the strong black colour (see online supplementary Figure S1). This included the search for materials and the preparation, mixing and application of artificial colouring. The Iberian Peninsula provides similar evidence: some of the pigment samples from the Dombate chambered tomb in Galicia contain manganese dioxide mixed with charcoal (Carrera Ramírez 2011: 495). Similar mixtures have been identified at the Soto dolmen in Huelva, which is currently under analysis by our team.

This study of the paintings from Barnenez chamber H represents another step in the investigation of exchange networks in Atlantic Europe. The idea of exposing the bodies of the ancestors on the floor of a chamber, inside a large stone monument, turns out to be a common formula. In addition, the decoration of the funerary house reveals a series of rituals in which a graphic component played a fundamental role.

Paintings and engravings help to determine sequences of use and also the maintenance of the chamber. This has also been shown by the study of painted motifs in tombs of the Iberian Peninsula. The possible reuse of orthostat E, which is now broken, would be confirmed if red pigment were present, indicating an initial phase of decoration. The black paint corresponds to a subsequent phase of decoration that was then enhanced and completed by pecked engravings. Such a sequence is visible in the central part of orthostat C. Along with

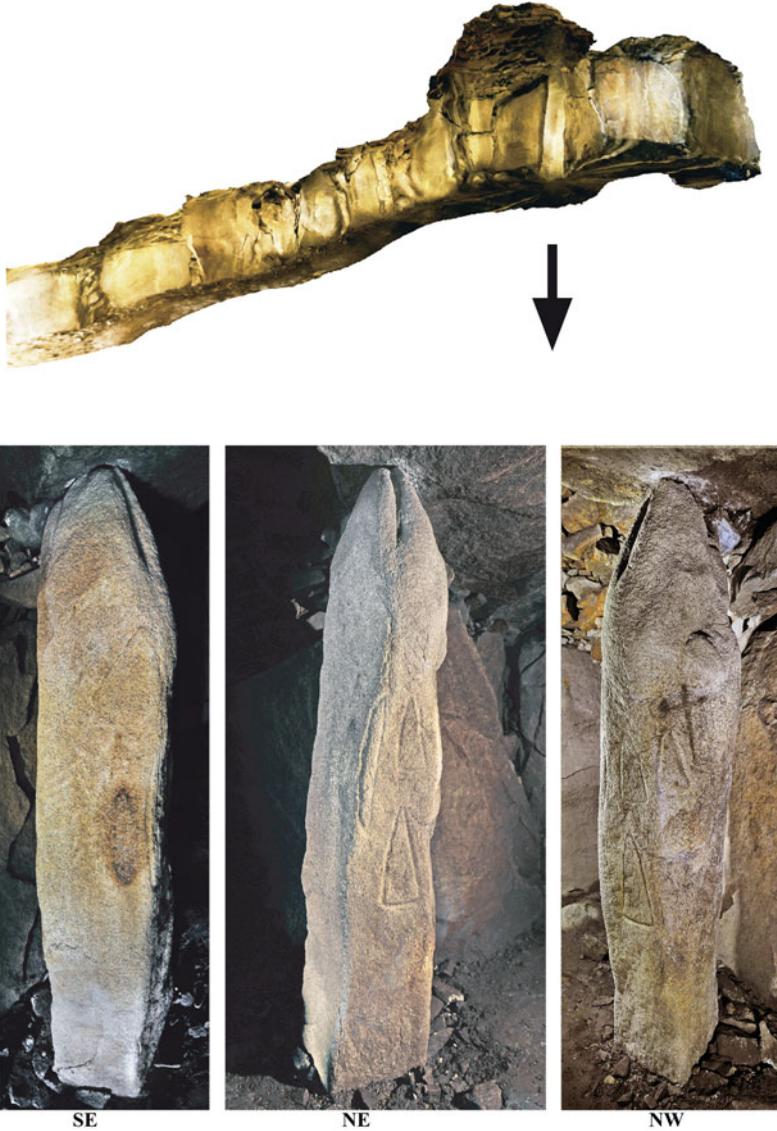


Figure 8. 3D model of passage tomb H, showing the location of the phallic menhir and its three decorated faces: south-east, north-west and north-east.

The knowledge necessary for the construction of a megalithic monument is part of a cultural system, as is the creation of elaborate recipes for the pigments. Learning and experience are important factors. The knowledge of recipes and their transmission must have been part of the social reproduction of a specific body of expertise dedicated to ancestral cults.

The composition and character of the pigments, their relation to specific recipes, and their connection with engravings will now need to be studied more thoroughly. Furthermore, it



Figure 9. Left: eastern side of the phallic menhir in chamber H at Barnenez. Right: horizontal band of pecked zig-zag carvings at Portela do Pau chambered tomb in northern Portugal.

is important to extend the specific methodologies for the identification and documentation of pigment to other megalithic monuments in Brittany and adjacent regions. Evidence from other areas of France, such as the rock-cut tombs of the Marne and a number of chambered tombs and stelae in southern France, have already provided evidence for the use of paint elsewhere in French megalithic art (Bueno Ramírez *et al.* 2009). The confirmation of painted motifs at Barnenez should encourage more systematic research at other sites where traces have been found.

Several further observations arise from this study. The most obvious is the possibility of connections between the megalithic art of Brittany and the Iberian Peninsula (Bueno Ramírez & de Balbín Behrmann 2002). It has previously been suggested that the construction of chambered tombs in Brittany was preceded by a phase with menhirs (Midgley 2013: 422). There is increasing evidence from the Iberian Peninsula for the erection of large standing stones before the building of the first chambered tombs (Bueno Ramírez *et al.* 2007, 2012). It indicates that the use of standing stones was more extensive than previously thought, and that it was perhaps part of a general process of monumentalisation (Laporte 2010). Some megalithic tombs have been found to have been built around a pre-existing menhir (Gavilán Ceballos & Vera-Rodríguez 2005), but this has yet to be confirmed in the case of chamber H at Barnenez.

It is impossible to analyse the technical and thematic aspects of postglacial motifs without considering the possible link to earlier hunter-gatherer art. The material evidence for the symbolic capacity of European Mesolithic communities includes a series of wooden ‘menhirs’

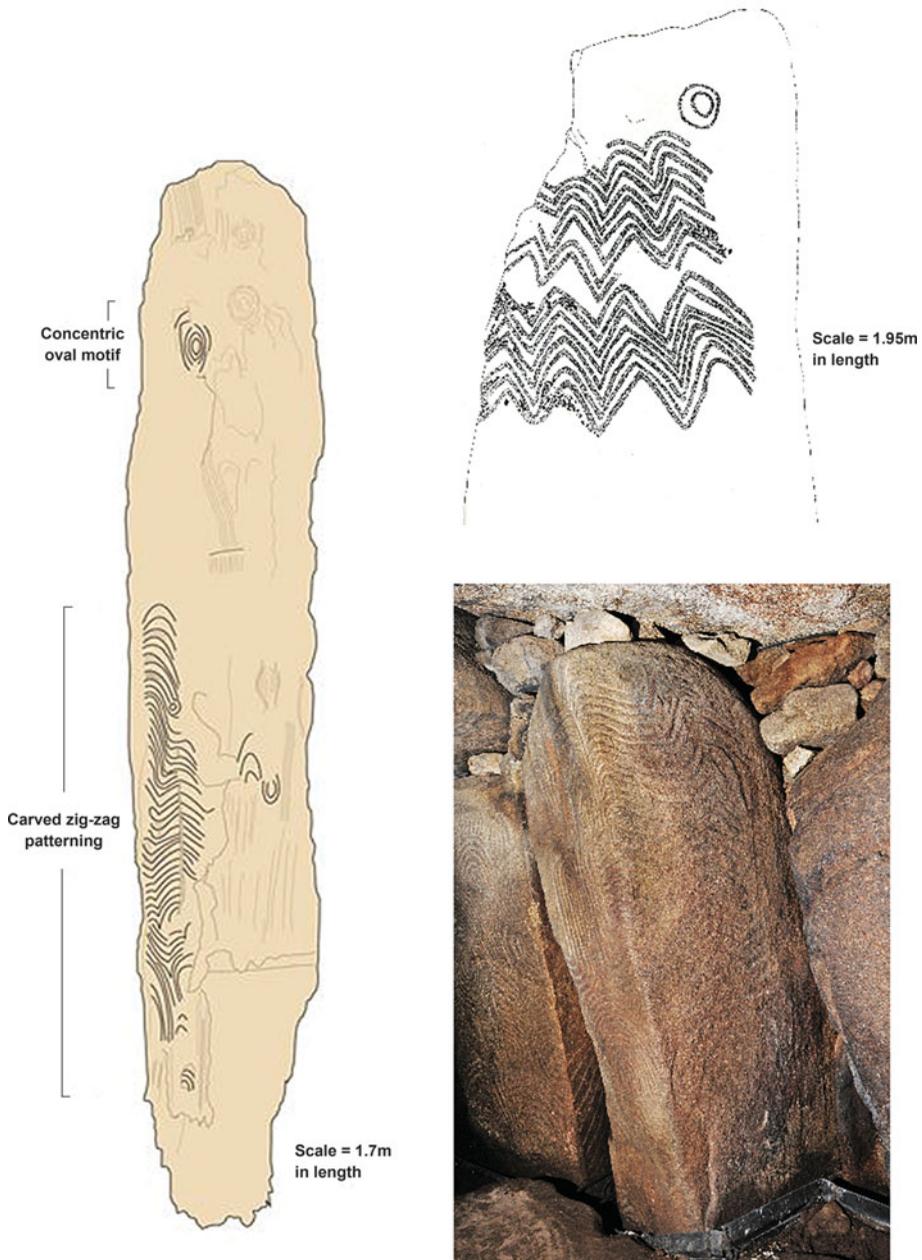


Figure 10. Left: angular and circular engravings on an oak beam from Maerdy (Glamorgan, Wales) (from Jones 2013); and right: parallels in the megalithic uprights of Gavrinis, southern Brittany (top), and Portela do Pau, Portugal (after Baptista 1997) (below).

(posts, totem poles, or upright beams) (Rust 1943; Cassen 2000). These menhirs find an interesting parallel, in terms of their raw material, in the recent discovery of a decorated wooden post in Wales (Jones 2013). Its motifs resemble those of the Neolithic chambered tomb of Gavrinis in southern Brittany and of several Iberian megalithic tombs (Figure 10).

Complex geometric motifs such as concentric circles and wavy lines are part of the technical and thematic repertoire of hunter-gatherer groups in Europe. In Iberia, some features of earlier hunter-gatherer art suggest that it may have been one of the sources drawn upon in the art of the first farmers (Bueno Ramírez & de Balbín Behrmann 2012: fig. 14.4). At present, only the Iberian Peninsula has chronological evidence for a continuous tradition of carvings or paintings extending from the Palaeolithic to the Neolithic and beyond. However, other European regions also offer indications of a continuous development of artistic traditions from the Palaeolithic to the Neolithic, including Mediterranean Italy, the Alps and northern Europe. This again suggests that it is a highly generalised cultural phenomenon.

Given the similarities in techniques and motifs, and the comparative chronologies between different regions, it is clear that the Iberian Peninsula played an important role in the generation and transmission of megalithic art in Atlantic Europe. However, we are not in favour of rekindling dynamics of a diffusionist nature (Cassen *et al.* 2012). We suggest instead that emphasis be placed on the long duration of interactions between the Atlantic, Continental Europe and the Mediterranean. The contribution of Upper Palaeolithic painted art should also be highlighted. Above all, however, these megalithic monuments constitute one of the clearest examples of the intensification of exchange dynamics, linked with powerful ideological expression.

Acknowledgements

This work presents results from the 'Colours of Death' research project HAR2012-34709 of the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad and the 'Barnenez, Plouezoc'h, Finistère', research project supported by the Direction Régionale des Affaires Culturelles de Bretagne and its Regional Archaeological Service. The original text was translated by Jadranka Verdonkschot. We are grateful to the reviewers for their comments and recommendations.

References

- ANATI, E. & M.V. GOMES. 2013. *The Züschen I megalithic monument (Kassel, Hessen) and its engraved animal traction, ploughs, carts and wagons in Neolithic Europe*. Lisbon: IAP.
- BAPTISTA, A.M. 1997. Arte megalítica no planalto de Castro Laboreiro (Melgaço, Portugal e Ourense, Galiza). *Brigantium* 10: 191–216.
- BENÉTEAU-DOUILLARD, G. 2012. *Le complexe mégalithique du Bois de Fourgon à Avrillé (Vendée). Etudes archéologiques et techniques d'un ensemble de menhirs et stèles anthropomorphes en Centre-Ouest atlantique*. La Roche Sur Yon: Groupement Vendéen de Sauvegarde du Patrimoine Archéologique.
- BEYNEIX, A. 2007. Indices d'un art mégalithique en Aquitaine. *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 104: 517–24.
- BRADLEY, R., T. PHILLIPS, C. RICHARDS & M. WEBB. 2000. Decorating the houses of the dead: incised and pecked motifs in Orkney chambered tombs. *Cambridge Archaeological Journal* 11: 45–67.
- BREUIL, H. & R.A.S. MACALISTER. 1921. A study of the chronology of Bronze Age sculpture in Ireland. *Proceedings of the Royal Irish Academy* 36 sect. C: 1–9.
- BUENO RAMÍREZ, P. & R. DE BALBÍN BEHRMANN. 1992. L'Art mégalithique dans la Péninsule Ibérique. Une vue d'ensemble. *L'Anthropologie* 96: 499–572.
- 2002. L'Art mégalithique péninsulaire et l'art mégalithique de la façade atlantique: un modèle de capillarité appliqué à l'art post-paléolithique européen. *L'Anthropologie* 106: 603–46.
- 2012. Holocene rock art of the Iberian Peninsula, 2005–2009, in P. Bahn, N. Franklin & M. Strecker (ed.) *Rock art studies: news of the world IV*: 45–59. Oxford: Oxbow.

- BUENO RAMÍREZ, P., R. DE BALBÍN BERHMANN & R. BARROSO BERMEJO. 2007. Chronologie de l'art mégalithique ibérique: C14 et contextes archéologiques. *L'Anthropologie* 111: 590–654.
- 2008. Dioses y antepasados que salen de las piedras. *Revista PH* 67: 46–61.
- BUENO RAMÍREZ, P., R. DE BALBÍN BERHMANN, R. BARROSO BERMEJO, J.C. LÓPEZ & A. GUENAGA. 2009. Frontières et art mégalithique. Une perspective depuis le monde pyrénéen. *L'Anthropologie* 113: 882–929.
- BUENO RAMÍREZ, P., R. DE BALBÍN BEHRMANN, L. LAPORTE, P. GOUZIN, R. BARROSO BERMEJO, A. HERNANZ GISMERO, J.M. GAVIRA-VALLEJO & M. IRIARTE CELA. 2012. Paintings in Atlantic megalithic art: Barnenez. *Trabajos de Prehistoria* 69: 123–32.
- CARD, N., J. DOWNES, J. GIBSON & S. OVENDEN. 2007. Bringing a landscape to life? Researching and managing 'The Heart of Neolithic Orkney' World Heritage site. *World Archaeology* 39: 417–35.
- CARRERA RAMÍREZ, F. 2011. *El arte parietal en monumentos megalíticos del Noroeste ibérico. Valoración, diagnosis y conservación* (British Archaeological Reports international series 2190). Oxford: Archaeopress.
- CARRERA RAMÍREZ, F. & R. FÁBREGAS VALCARCE. 2002. Datación radiocarbónica de pinturas megalíticas del Noroeste peninsular. *Trabajos de Prehistoria* 59: 157–66.
- CASSEN, S. 2000. Architecture du tombeau, équipement mortuaire, décor céramique et art gravé du V^e millénaire en Morbihan. À la recherche d'une cosmogonie des premières sociétés agricoles de l'Europe occidentale, in P. Bueno Ramírez, J.L. Cardoso, M. Díaz Andreu, V. Hurtado, S.O. Jorge & V. Oliveira (ed.) *Actas do 3^o Congresso de Arqueologia Peninsular (Vila Real 1999). Volume IV: pré-historia recente da Península ibérica*: 447–79. Porto: ADECAP.
- CASSEN, S., C. BOUJOT, S. DOMINGUEZ BELLA, M. GUIAIVARC'H, C. LE PENNEC, M.P. PRIETO MARTINEZ, G. QUERRÉ, M.H. SANTROT & E. VIGIER. 2012. Dépôts bretons, tumulus carnacéens et circulations à longue distance, in P. Pétrequin, S. Cassen, M. Errera, L. Klassen & A. Sheridan (ed.) *Jade. Grandes haches alpines du Néolithique européen. V^e et IV^e millénaires av. J.-C.*: 918–96. Besançon: Presses Universitaires de Franche-Comté.
- COELHO, J. 1931. Polychromie mégalithique dans la Beira, in *XV^e Congrès d'Anthropologie et d'Archéologie Préhistorique*: 362–68. Paris: Nourry.
- DARVILL, T. 2011. Megaliths, monuments and materiality, in M. Furholt, F. Lüth & J. Müller (ed.) *Megaliths and identities*: 35–46. Bonn: Dr Rudolf Habelt.
- DEVIGNES, M. 1997. Les rapports entre peintures et gravures dans l'art mégalithique ibérique. Art et symboles du mégalithisme européen. *Revue Archéologique de l'Ouest* suppl. 8: 9–22.
- FURHOLT, M. & J. MÜLLER. 2011. The earliest monuments in Europe—architecture and social structures (5000–3000 BC), in M. Furholt, F. Lüth & J. Müller (ed.) *Megaliths and identities*: 15–31. Bonn: Dr Rudolf Habelt.
- GAVILÁN CEBALLOS, B. & J.C. VERA-RODRÍGUEZ. 2005. Neolítico y megalitismo prefunerario en Andalucía, in P. Arias Cabal, R. Ontañón Peredo & C. García-Moncó Piñero (ed.) *Actas del III Congreso de Neolítico en la Península Ibérica*: 535–41. Santander: Universidad de Cantabria.
- GIOT, P.-R. 1987. *Barnenez, Carn, Guenoc*. Rennes: Université de Rennes.
- GOUZIN, P., L. LAPORTE, R. DE BALBÍN BEHRMANN & P. BUENO RAMÍREZ. 2013. La couleur dans les monuments mégalithiques de l'ouest de la France. Découverte de peintures préhistoriques à Barnenez (Finistère) et quelques autres monuments du Morbihan. *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 110: 541–45.
- GUTHERZ, X., L. JALLOT & N. GARNIER. 1998. Le monument de Courion (Collias, Gard) et les statues-menhirs de l'Uzege méridionale. *Archéologie en Languedoc* 22: 119–34.
- HAMEAU, PH., V. CRUZ, E. LAVAL, M. MENU & C. VIGNAUD. 2001. Analyse de la peinture de quelques sites postglaciaires de sud-est de la France. *L'Anthropologie* 105: 611–26.
- HASLER, A. 1998. Les stèles de la nécropole tumulaire néolithique de Château Blanc (Ventabren, Bouches-du-Rhône). *Archéologie en Languedoc* 22: 105–12.
- HERBAULT, F. & G. QUERRÉ. 2004. La parure néolithique en variscite dans le sud de l'Armorique. *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 101: 497–520.
- HERNÁNDEZ, M. & B. MARTÍ. 2001. El arte rupestre de la fachada mediterránea: entre la tradición epipaleolítica y la expansión neolítica. *Zephyrus* LIII–LIV: 241–65.
- JONES, R.S. 2013. HRS Wales projects. Maerdy Windfarm, Glamorgan (2012–2013). Available at: <http://www.hrs-wales.co.uk/Projects.html> (accessed 15 July 2014).
- LAPORTE, L. (ed.). 2009. *Des premiers paysans aux premiers métallurgistes sur la façade atlantique de la France (3500–2000 av. J.-C.)* (Mémoires XXXIII). Chauvigny: Association des publications Chauvinoises.

- 2010. Restauration, reconstruction, appropriation: évolution des architectures mégalithiques dans l'ouest de la France, entre passé et présent. *Munibe* suppl. XX: 15–46.
- LECORNEC, J. 1994. *Le Petit Mont. Arzon–Morbihan*. Rennes: Association pour la diffusion des recherches archéologiques dans l'Ouest de la France.
- LEISNER, G. 1934. Die malerein des Dolmen Pedra Coberta. *Jahrbuch der Prähistorie, Ethnologie und Kunst* 9: 23–44.
- L'HELGOUACH, J. 1970. Le monument mégalithique du Goërem à Gávres (Morbihan). *Gallia Préhistoire* 13: 217–61.
- 1997. De la lumière aux ténèbres, in J. L'Helgouach, C.-T. Le Roux & J. Lecornec (ed.) *Art et symboles du mégalithisme européen (Revue Archéologique de l'Ouest suppl. 8)*: 107–23. Rennes: Association pour la diffusion des recherches archéologiques dans l'ouest de la France.
- LE ROUX, C.-T. 1984. A propos des fouilles de Gavrinis: nouvelles données sur l'art mégalithique armoricain. *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 81: 240–45
- LE ROUZIC, Z. 1932. *Carnac: fouilles faites dans la région. Tumulus du Mont Saint-Michel*. Vannes: Lafolye & J. de Lamarzelle.
- MAILLÉ, M. 2010. *Hommes et femmes de pierre. Statues-menhirs du Rouergue et du Haut Languedoc*. Toulouse: Archives d'écologie préhistorique.
- MENU, M., P. WALTER, D. VIGEARS & J. CLOTTES. 1993. Façons de peindre au Magdalénien. *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 90: 426–32.
- MIGDLEY, M.S. 2013: Megaliths in north-west Europe. The cosmology of sacred landscapes, in S. Tarlow & L. Nilsson Stutz (ed.) *The Oxford handbook of the archaeology of death and burial*: 421–40. Oxford: Oxford University Press.
- MÜLLER, D. 1996. Ornamente, symbole, bilder-zum megalitische totenbrauchtum in Mitteldeutschland, in J. L'Helgouach, C.-T. Le Roux & J. Lecornec (ed.) *Art et symboles du mégalithisme européen (Revue Archéologique de l'Ouest suppl. 8)*: 81–96. Rennes: Association pour la diffusion des recherches archéologiques dans l'ouest de la France.
- RUST, A. 1943. *Die alt- und mittelsteinzeitlichen Funde von Stellmoor*. Neumünster: Karl Wachholtz.
- SANCHES, M.J. 2006. Passage-graves of northwestern Iberia: settings and movements. An approach to the relationship between architecture and iconography. *Journal of Iberian Archaeology* 8: 127–58.
- SCARRE, C. 2004. Choosing stones, remembering places: geology and intention in the megalithic monuments of Western Europe, in N. Boivin & M.A. Owoc (ed.) *Soils, stones and symbols: cultural perceptions of the mineral world*: 187–202. London: UCL Press.
- SHEE TWOHIG, E. 1981. *The megalithic art of Western Europe*. Oxford: Clarendon.
- 1997. Megalithic art in a settlement context: Skara Brae and related sites in the Orkney Islands. *Brigantium* 10: 377–89.
- SHERIDAN, A. 2005. Les éléments d'origine bretonne autour de 4000 av. J.-C. en Écosse: témoignages d'alliance, d'influence, de déplacement, ou quoi d'autre?, in G. Marchand & A. Tresset (ed.) *Unité et diversité des processus de néolithisation sur la façade atlantique de l'Europe (6^e–4^e millénaires avant J.-C)* (Mémoires de la Société Préhistorique Française 36): 25–37. Paris: Société Préhistorique Française.
- STEELMAN, K.L., F. CARRERA RAMÍREZ, R. FÁBREGAS VALCARCE, T. GUILDERTSON & M.W. ROWE. 2005. Direct radiocarbon dating of megalithic paints from north-west Iberia. *Antiquity* 79: 379–89.
- VASCONCELLOS, J.L. 1907. *Peintures dans les dolmens du Portugal*. Paris: Schleicher Frères.
- VILLES, A. 1997. Les figurations dans les sépultures collectives néolithiques de la Marne, dans le contexte du Bassin parisien. *Brigantium* 10: 148–77.

Received: 7 January 2014; Accepted: 26 February 2014; Revised: 25 March 2014

Natural and artificial colours: the megalithic monuments of Brittany

Primitiva Bueno Ramírez¹, Rodrigo de Balbín Behrmann¹, Luc Laporte², Philippe Gouézin², Florian Cousseau², Rosa Barroso Bermejo¹, A. Hernanz Gismero³, M. Iriarte Cela³ & Laurent Quesnel²

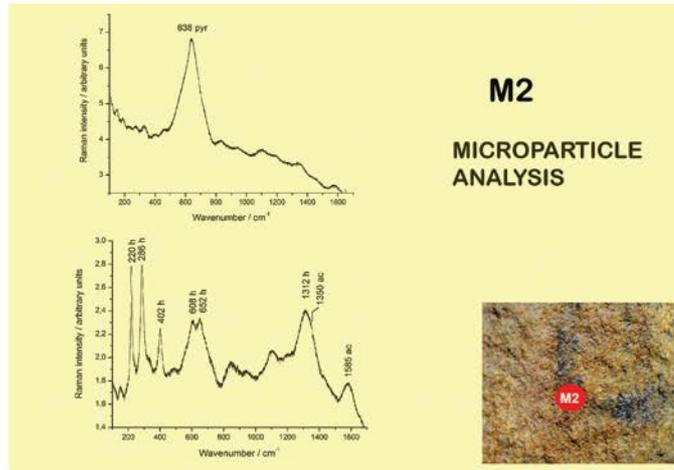
¹*Departamento de Historia y Filosofía, Universidad de Alcalá, Calle Colegios 2, 28801 Alcalá de Henares (Madrid), Spain (Email: p.bueno@uah.es; rodrigo.balbin@uah.es; rosa.barroso@uah.es)*

²*UMR6566-CReAAH Université Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France (Email: luc.laporte@univ-rennes1.fr; philgouez@orange.fr; florian.cousseau@gmail.com; laurent.quesnel@univ-rennes1.fr)*

³*Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Paseo Senda de Rey 9, 28040 Madrid, Spain (Email: ahernanz@ccia.uned.es; miriarte@invi.uned.es)*

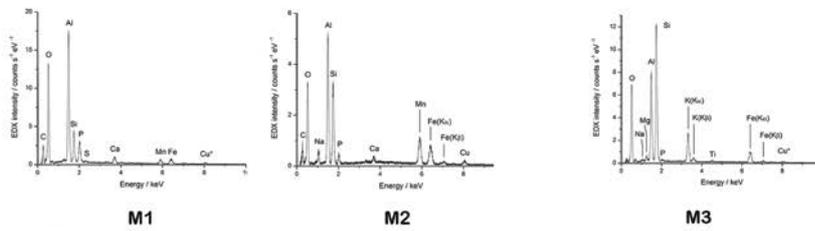
Megalithic art is a well-known feature of the Neolithic chambered tombs of Atlantic Europe dating to the fifth to third millennia BC. The surviving evidence consists largely of carved motifs, and until recently painted megalithic art was thought to be restricted to western Iberia. Recent discoveries have expanded that distribution, assisted by new methods of detection, recording and analysis. The discovery of painted motifs at Barnenez in northern Brittany, reported here, nonetheless marks a breakthrough and raises the possibility that many megalithic tombs in north-west Europe were once coloured as well as carved. Similarities in motifs and techniques also point to the likelihood of direct connections with Iberia.

Keywords: Atlantic Europe, megalithic art, chambered tombs, pigments, Raman microscopy, microparticle analysis



M2
MICROPARTICLE
ANALYSIS

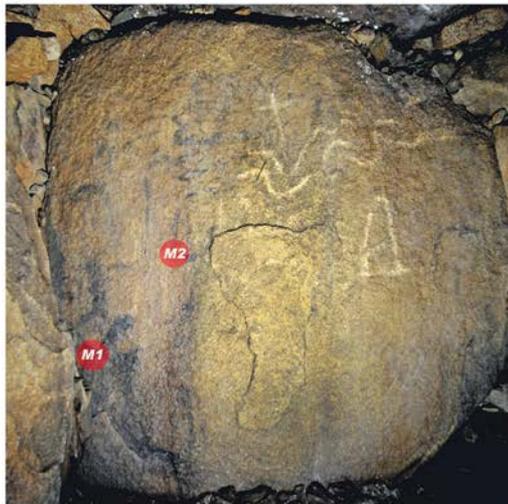
DETAIL OF M2 SAMPLE



M1

M2

M3



ORTHOSTAT C



ORTHOSTAT E

Figure S1. Microparticle analysis by Raman spectroscopy of pigments in chamber H at Barnenez. Below: extraction sites of samples from orthostats C and E; middle: initial results of pigment identification obtained from M1, M2, M3 (after Bueno Ramírez *et al.* 2012); top: Raman spectra of M2 (orthostat C) with image of sample extraction point.

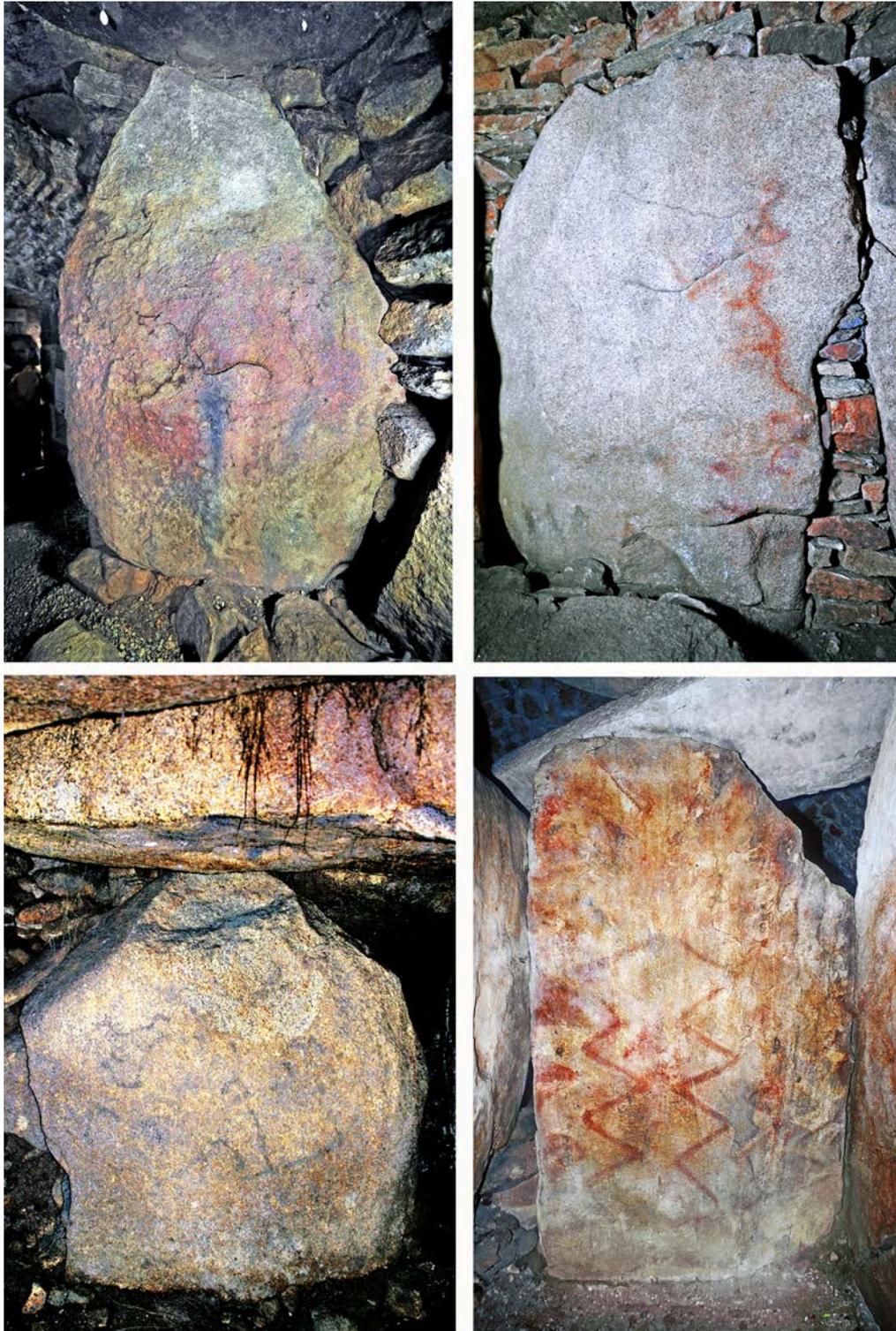


Figure S2. Painted motifs in Brittany and Spain: angled passage tomb of Goërem (Gavres, southern Brittany) (black paint); dolmen 2, Tumulus de Saint Michel (Carnac, Brittany) (red paint and carving); dolmen 2, Petit Mont (Arzon, Brittany) (red paint); Santa Cruz (Asturias, Spain) (red paint and carved vertical zig-zags).



Figure S3. Motifs on the northern and southern sides of chamber H at Barnenez (Plouezoc'h, northern Brittany).

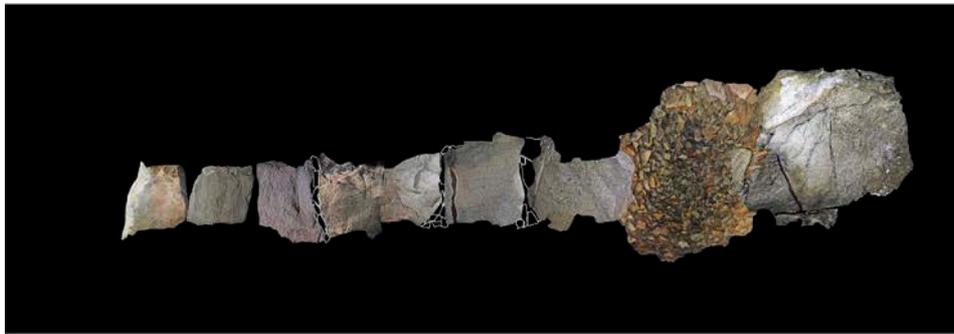


Figure S4. Updated elevation with the restituted photographs included.

TP TRABAJOS DE PREHISTORIA

Volumen 69

Nº 1

enero-junio 2012

Madrid (España)

ISSN: 0082-5638



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

NOTICIARIO

Paintings in Atlantic Megalithic Art: Barnenez

Pinturas en el arte megalítico atlántico: Barnenez

Primitiva Bueno Ramírez (*)
Rodrigo de Balbín Behrmann (*)
Luc Laporte (**)
Philippe Gouezin (***)

Rosa Barroso Bermejo (*)
Antonio Hernanz Gismero (****)
José M. Gavira-Vallejo (****)
Mercedes Iriarte Cela (****)

ABSTRACT

The use of technique is usually considered in European megalithic art as an indicator of the level of culture sophistication attained by a particular community. Traditionally, it was considered that only the Iberian Peninsula is home to painted dolmens. The analysis of chamber H of the Barnenez tumulus together with some information scattered over the continent, prove that painting was part of the graphic programs in the most archetypal Atlantic sites, such as Brittany. A highly rewarding panorama appears for European megalithic art with potential new readings. The most suitable method of detecting paintings and interpreting them in funerary contexts must be reviewed.

RESUMEN

La técnica ha venido estableciéndose en el arte megalítico europeo como una categoría cultural. Solo la Península Ibérica disponía de dólmenes pintados. Pero algunos datos dispersos en el resto del continente, junto con los análisis que se aportan procedentes de la cámara H del túmulo de Barnenez, certifican que la pintura formó parte de los programas gráficos de los más clásicos conjuntos atlánticos, como es el bretón. Se abre un

panorama muy enriquecedor de nuevas lecturas para un arte megalítico europeo en el que habrá de contemplarse la metodología pertinente para la detección de pinturas y su interpretación en los discursos funerarios.

Key words: Megalithic painting; Neolithic; Brittany; Europe.

Palabras clave: Pintura megalítica; Neolítico; Bretaña; Europa.

1. INTRODUCTION

Characterisation of Atlantic megalithic art as a set of carvings in burial contexts, with the sole exception of the north-east of the Iberian Peninsula, has become a commonplace in its technical definition (Shee 1981).

Over the last few years, the Universidad de Alcalá de Henares (UAH) team in the Iberian Peninsula, and Carrera and Fábregas's team in the north-western, as well as occasional work on Portuguese and Spanish megaliths have proven that paintings were not only seen on the dolmens at Viseu. Findings in Galicia, Asturias, the Basque Country, Catalonia, inland, south-east and Andalusia have been adding evidence to the hypotheses

(*) Área de Prehistoria, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Alcalá de Henares. C/ Colegios 2. 28801 Alcalá de Henares. E-mail:

p.bueno@uah.es; rodrigo.balbin@uah.es; rosa.barroso@uah.es

(**) UM 6566 du CNRS - Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu. 35042 Rennes Cedex. France.

E-mail: luc.laporte@univ-rennes1.f

(***) Chargé de mission "Valorisation des Mégalithes", Comité Départemental du Tourisme du Morbihan. Allée Nicolas Leblanc. 56010 VANNES Cedex. France.

E-mail: philippe.gouezin@orange.fr

(****) Dpto. Ciencias y Técnicas Físicoquímicas, Facultad de Ciencias Universidad a Distancia (UNED). P.º Senda de Rey 9. 28040 Madrid.

E-mail: ahernanz@ccia.uned.es; jm.gavira@ccia.uned.es; miriarte@invi.uned.es

Received: 23-I-2012; accepted: 22-II-2012.

that painting was part of the decoration of megaliths, amongst others.

The diffusion of painted graphics programs points to issues of varying importance. Among those we wish to examine in this short paper is the idea of carving as an expression of Atlantic art as opposed to paintings, which is an expression of Mediterranean art. We consider this to be an untenable dichotomy in view of the our currently available data (Bueno *et al.* 2008).

The old hypothesis splits the Iberian Peninsula into two – those areas related to expansion of the neolithic Spanish Levant area and those connected to the Atlantic area. Thus, this defines megalithic art as a coastal and Galician-Portuguese manifestation with a few sporadic and late sallies inland. This theory involves to the concept of a barrier between painting and carving which, strangely enough, coincided with the political border with Portugal. Some evidence from recent years allowed dissent over some pronounced absence (Sanches 1997), and therefore, the last barrier between painting and carving was moved to lay between Galicia and Portugal (Bradley and Fábregas 1999). Data on painting and carving in the interior of megaliths found in territories characterised by open-air carvings and paintings only started to make these solid barriers crumble (Bueno *et al.* 2009a; Bueno *et al.* 2009b).

The situation of megalithic art in Europe is not much different from that of the Iberian Peninsula. Paintings have not been acknowledged in European megaliths because the historiographical tradition denied their existence and specific methodology were not implemented to discover them. Some years ago, we suggested that the supposed absence of painting on European megaliths was as flawed as the supposed absence of paintings on megaliths from anywhere in the Iberian Peninsula but the north-west (Bueno and Balbín 2002: 611).

There were references to painting on German megaliths (Müller 1997), and French megaliths. The most typical were the black paintings associated with some “goddesses” of the hypogea of the Marne (Villes 1997). Data on red paint on megalithic uprights (Devignes 1996: 138; Devignes 1998a, b) and on stelae in the south of France has been recorded (Gutherz *et al.* 1998; Hasler 1998). The spread of megalithic art in the area may be wider, as suggested by the documented presence of colorants in recent archaeological excavations (Beyneix 2007). As with the Iberian Peninsula,

there is schematic painting in natural shelters and caves with 1921 burials (Hameau 2003).

There are also findings in the British Isles, with Breuil and Macalister’s reference to pigment on the Loughcrew monument. Also, there is the possible painting on the Calve dolmen (O’Sullivan 2006: 667) or that currently being analysed by Scarre at the Dehus dolmen in Guernsey (personal comm.). Bradley *et al.* (2000: 54) in his study on incisions in decorations on megaliths in Orkney indicate a possibility that these were finished by painting, as happened in the Iberian Peninsula. Documentation from work with infra-red rays on the link between incision and red paint on the Maes Howe dolmen is an overwhelming argument (Bradley *et al.* 2000: Fig. 11) More proof is yielded by the Orkneys where paintings have been found in dwelling sites, such as Skara Brae and Brodgar Ness (Card *et al.* 2007; Smith 2010).

However, it is true that Brittany, the area that defines the essence of Atlantic megalithic art, remained a stronghold of carvings. It contains the best-known examples used to establish the sequences of megalithic art in Europe. Our knowledge of some of these monuments leads us to suspect that painting can be found in Brittany. Thus, Gavrinis’ spectacular decoration of carved circular motifs seems to clearly show an evident chiaroscuro between the wide line engraving and the false low relief, which was probably white with raised areas painted in black. We do not deny that the troughs may have been covered with red paint, although the remains seen today must be analysed to rule out recent interventions (Cassen personal comm.). The relationship of this technique with examples from the south of the Iberian Peninsula from where we have analysed data from pictorial applications – dolmen 19 at Montefrío, the Bobadilla stela and the Gorafe stela (Bueno *et al.* 2009c), leads us to suspect that Gavrinis’ troughs were painted with black pigment and also red pigment. The Goërem dolmen in Gavres (L’Helgouach 1970) whose layout as a passage at right-angles is a reminder of some of those documented in megalithic art in Huelva, also seems of interest.

Another monument where painting might be found is Barnenez. Apart from its impressive architecture, the known chronology places it as one of the oldest example of megalithic art in the world, and some of its chambers house important

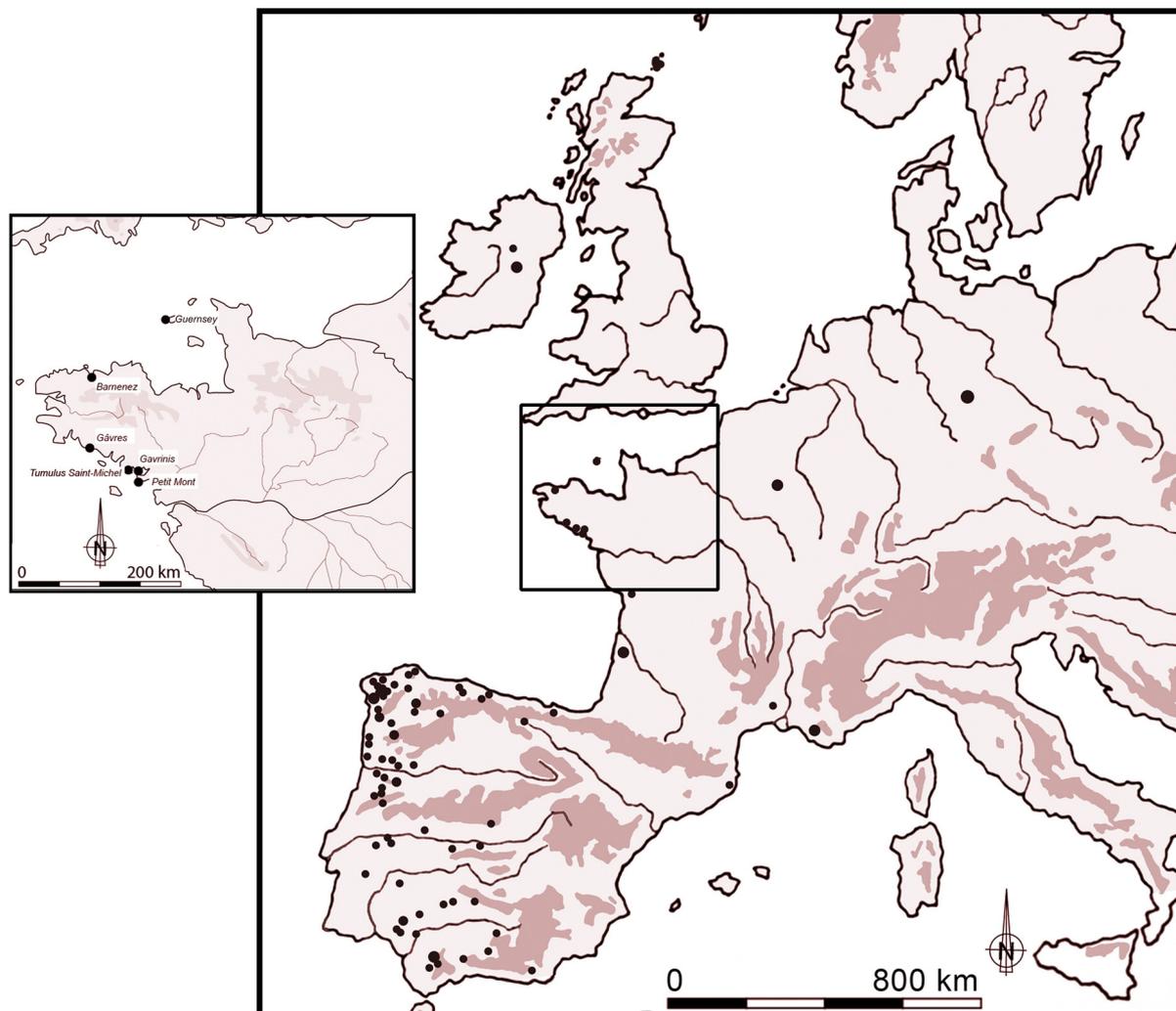


Fig. 1. Locations of painting on Iberian and European megaliths. The detail shows dolmens in Brittany mentioned in the text.

carvings and sculptures (Giot 1987). The first data obtained from samples from Barnenez seem to us to be sufficiently significant to give this information (Fig. 1).

2. WORKING METHODOLOGY

Our team is developing documentations on megalithic art always using photography. To this end, we use several techniques based on complete respect for the supports. This means not using plastics or other elements for direct tracing which, in any case, are quite unnecessary.

A thorough visual analysis with lights⁽¹⁾ which provides initial evidence is complemented by a wide range of photographic techniques available these days. We take photographs with various lights and filters on the same image in order to maximise the chance of reading pigments and carvings. Experience in detecting painting and carving helps when performing this type of work,

(1) We combine led lights 9430 and 9440 Remote Area Lighting System Peli, with incandescent spotlights and screens of multidirectional fluorescent lamps. This is to intensify the direct light which is what helps us to see the painting, but it has to be combined with warmer tones, and so incandescent lamps are used.

for let us not forget that carvings, and especially paintings, may present severe problems for preservation.

The location of paintings is compared with analytical methods. Sometimes, we use a portable X-ray diffraction tube, as with the work at Menga (Bueno *et al.* 2009c). At other times, we have taken direct samples in order to provide an indisputable comparison for the presence of pigments. This system has been widely used in studying Palaeolithic art, and it enabled C14 dating from organic pigments in megalithic art (Carrera and Fábregas 2002).

Documentation of megalithic painting at Barnenez required irrefutable proof and so we resorted to direct sampling. We worked in chamber H, which has been closed since Giot's archaeological excavations ended (Giot 1987: 43). Two different orthostates and several pigments were chosen: black for samples M1a1 and M2a2, and red for sample M3a2. Samples from neighbouring, undecorated areas were taken for comparison, one from each of the orthostates. To help with reading the position of the samples, they were grouped together as: M1. M2 and M3 as shown in figure 2. The sampling respected

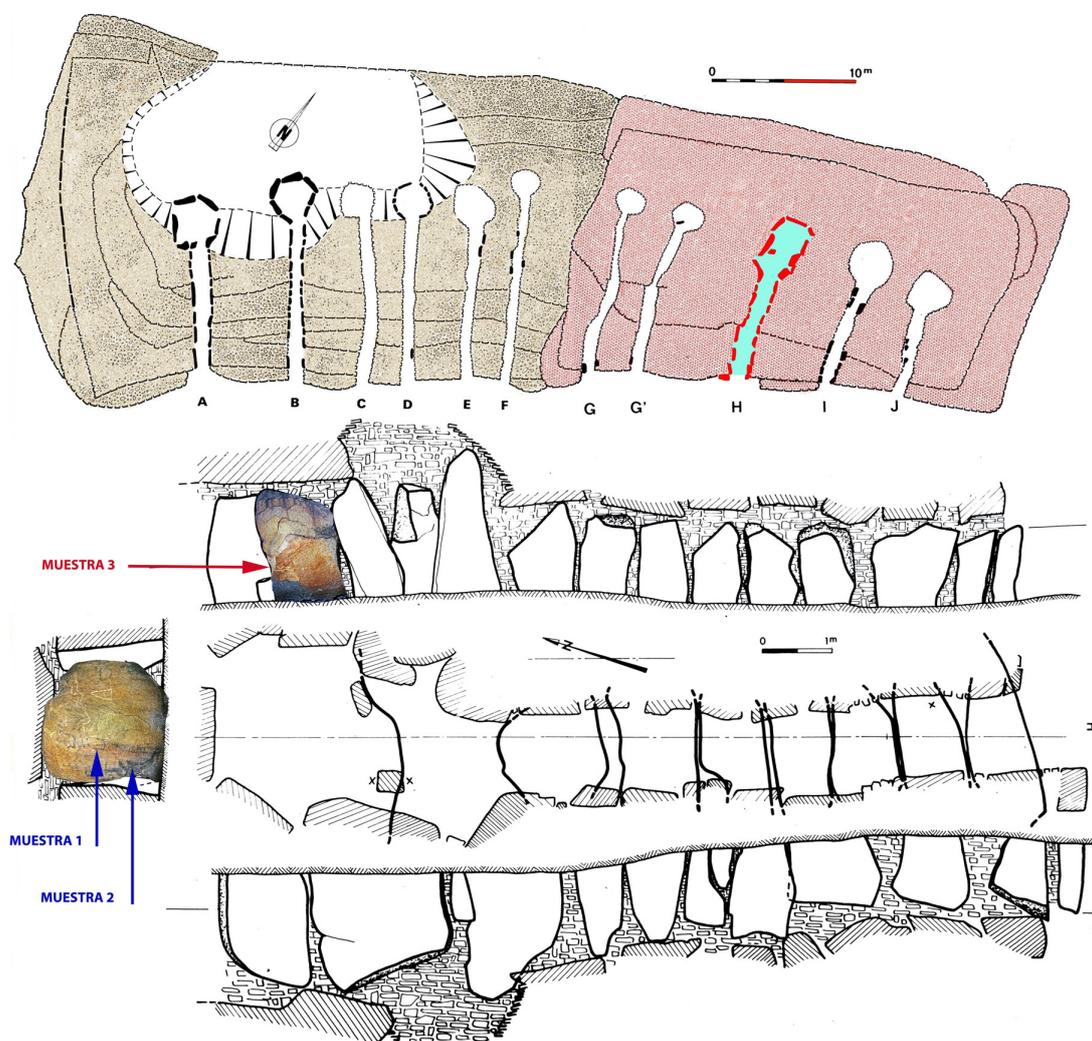


Fig. 2. Barnenez (Brittany). Top: floor plan of the tumuli, with indication of the nomenclature for the various chambers (Giot 1987). Bottom: floor plan and elevation of monument H of the primary tumulus (Giot 1987), showing the position from where sampling was taken.

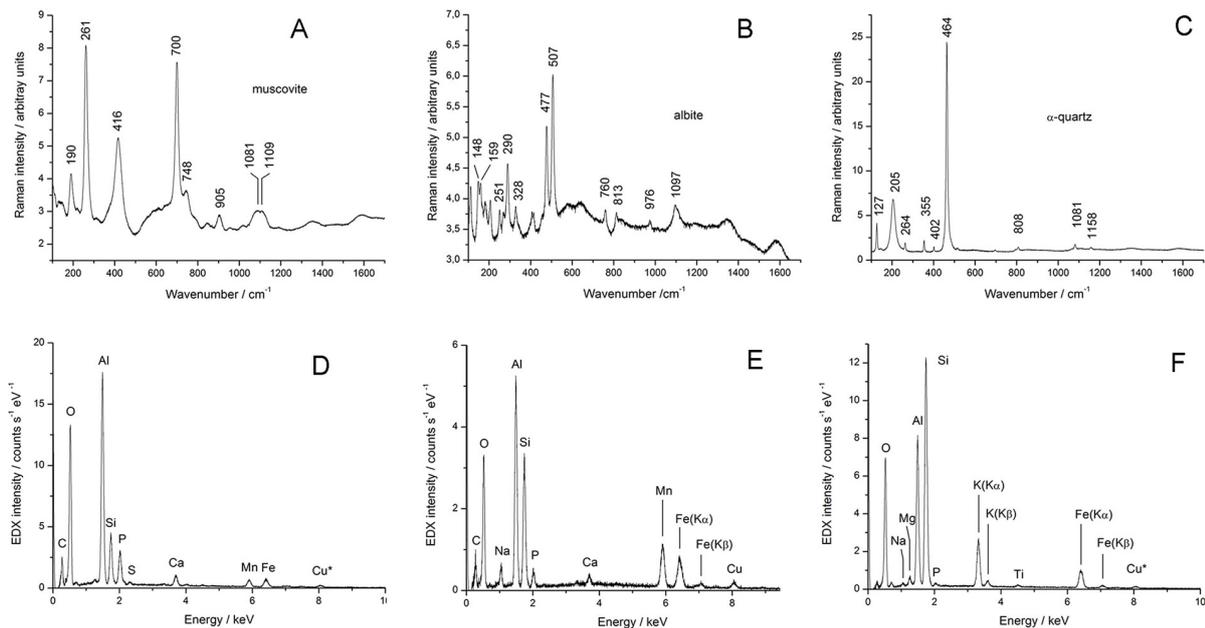


Fig. 3. Monument H of the primary tumulus at Barnenez (Brittany). Raman spectra of samples from the supports: Sample 1 and Sample 2 from orthostat A. EDX spectrum of pigment samples: M1a1 black rectangle on orthostat A; M2a2 black blot on orthostat A; M3a2 red zig-zags on orthostat C.

those basic rules for preserving the support. Each extraction was photographed and stored in sterile glass until analysed in the Science and Physico-chemical Techniques Laboratory at the UNED.

A series of tests was used, starting with differentiating the components of the support. These were determined from the spectra obtained by Raman microspectroscopy, which confirms the main components of the substratum: α -quartz, albite and muscovite, all of which are typical in a rock like granite. The pigment samples emit intense fluorescent radiation when irradiated with the line at 632 nm from a laser which prevents the detection of Raman signals. Therefore, scanning electron microscopy was used together with X-ray energy dispersive spectrometry (SEM/EDX). The EDX spectrums show that samples 1 and 2 contain manganese, probably in the form of oxide, and sample 3 has iron, probably in the form of oxides or oxyhydroxides, components which are completely alien to those making up the support. Analysis is continuing to decide the composition of the manganese and iron compounds found in each of the pigments, and their proportions (Fig. 3).

3. PAINTINGS IN CHAMBER H OF THE TUMULUS OF BARNENEZ. PLOUERZHOC

Work by Giot's team at Barnenez demonstrated the existence of a complex system of tumuli built on top of each other and the reuse of pieces. This led to the start of a less strict view of Atlantic constructions and how long they lasted (Fig. 4). Chamber H is part of the oldest tumulus on the site. It lies in the centre and is the most spectacular. It is the most highly decorated of all of them and has carvings and stelae (Giot 1987: 40). The architectural style, with a long corridor and chamber with ante-chamber, pose some reasonable questions on possible refurbishment (Laporte 2010), which is borne out by an analysis of the decoration.

We found black painting laid out in lines horizontal to the orthostates in the ante-chamber, particularly visible on its south side. A black horizontal line circles the lower third of the famous stela before the chamber. Inside the chamber, orthostat A, at the entrance, has black painting, while others orthostates have red lines, in addi-



Fig. 4. Current state of the Barnenez monument (Brittany). The oldest tumulus is the darkest one (photo by R. de Balbín).

tion to them all having carvings. There must have been more painting in the past than can be seen today. Red, zig-zag horizontal lines are clearly visible on several orthostates. Those on orthostates B and C are particularly recognisable. Firstly, because they display some continuity between each of the supports which proves an overall design following the same height. Secondly, because we suspect that some of them were painted

over on more than one occasion. More specifically, this refers to orthostat C. Bright red in less parallel lines and in a somewhat wavy layout completes the wavy carvings seen on the left. A row of carvings is seen further below, this time above the zig-zag lines painted in orange-red tones. Sample 3 is taken from this one. The sequence of decoration on orthostat C shows wavy carvings completed with bright red painting, overlying a previous decoration of more orderly, angular paintings, from which we took samples (Fig. 5).

The carvings recognised by Giot's (Giot 1987: 43) works, display a special technique that is not very common in Breton art, but is documented in Iberian sites. These are the wide, surface chip carvings which characterise the well-known U-shaped motifs on the monument. Evidence of this technique is found on decorated monuments in the north-west of Portugal, with the Portela de Pau dolmen 2 (Baptista 1997: 205) being one of the most outstanding ones in area. The same type of carving has been documented for monuments in the Tajo International Nature Reserve. In both cases we have defended the theory that their superficiality must have played a role associated with the painting, whether or not this is preser-



Fig. 5. Carvings and paintings on orthostat C, Chamber H, Barnenez tumulus (Brittany). General view and detail with photographic description restored by several types of illumination (photos by R. de Balbín).

ved on the monuments mentioned (Bueno *et al.* 2009a).

At the time painting was performed, there would have been a considerable contrast in colour between the carved surface and the rest, thus constituting a “pictorial” mode of expression. Their fine state of preservation meant that the patina played a role in being able to observe motifs that would be lit by lamps similar to Palaeolithic ones. The presence of one in Anta de Coureiros is an interesting finding and is very similar to those found in the Irish New Grange dolmen (Stout and Stout 2008: fig. 34).

The most famous piece is the widest one in the chamber; it contains the most varied motifs. It is rather too offset from the central axis to be an entrance orthostat and appears to pair more with the one on the north side. In fact, the wavy carvings on piece D follow the same height as those on C. The uncarved area on both pieces continues in black painting. It is not difficult to associate these with Iberian motifs of the same type: broken or curving lines repeated over the whole or part of the orthostat. We have suggested that these motifs resemble to ankle-length robes, in the same style as those on decorated plaques (Bueno y Balbín 1996; Bueno *et al.* 2005). Below, a rectangular motif painted with a black surround presents a large blot in the same colour on the south side. Both are overlaid by a saline crust. The rectangular motif very often appears in carvings on other megalithic monuments in Brittany, and is not out of place in the main inventory of this type of funerary art. Its relationship to possible human figures cannot be dismissed; in the same complex at Barnenez, dolmen J has a similar figure to which lines were added in the upper part, which researchers interpreted to be an idol. In fact, we plan to review the uprights in chambers J and A, as the similarity of their carvings puts forward the possibility of there being remains of paintings, which needs to be confirmed.

The presence of an axe with handle and an axe blade on orthostat A certainly associates decoration on this upright with that of the stela before the chamber. The stela present a bow, but both display an intention to show human figures equipped with the same objects in the most important areas of the burial area: the entrance and the front area. This positioning is repeated in many Iberian and European megaliths (Bueno y Balbín 2002: 623) (Fig. 6).

4. INTEGRAL GRAPHICS PROGRAMS IN MEGALITHIC ART IN EUROPE

The results obtained from Barnenez, together with the review of the Goërem dolmen where we found black painting, were immediately notified to the relevant public authority. We thought it essential to take measures to preserve a part of cultural heritage where current lack of knowledge could cause irredeemable loss. In order to make an initial assessment, one of us (P. G.) found remains of red on one of the capstones of dolmen 1 at Saint-Michel in Carnac, red bands on one of the uprights in dolmen 3, and remains of black on one of the uprights of dolmen 2 in the same monument. At Petit, one of the orthostates has vertical, wavy motifs painted in red. This information must be assessed in greater detail, but they help to confirm that the absence of paint on dolmens in Brittany can be explained by the lack of research on this type of technique.

The spread of painting in European megalithic art will eventually be similar to that documented in the Iberian Peninsula over the last few years. This perspective adds to the opportunities to study complex programmes in which carvings, paintings and sculptures have varying significance. The discovery of painting at Barnenez connects the graphic systems of all Atlantic megaliths (Bueno y Balbín 2002). Such evidence of long-distance interaction adds to that found recently for some materials documented in European and Iberian megaliths. A sure example is variscite found in Brittany, but originating from around Huelva and Zamora (Herbault and Querré 2004).

The fact that the materials found are high-prestige and have a direct relationship with megalithic rituals is another element to add to the fact that the funerary ideology behind them was widespread throughout megalithic culture in the Atlantic area. Axes, variscite, amber, perhaps gold and copper later, display a scenario of pomp in the face of death which is the reason for most of the Atlantic exchange routes from the 5th millennium cal BC, at least.

The chronology of Iberian megaliths comes much closer to those in Brittany, while the detailed samples from those in Britain show a long chronology with ancient roots (Scarre 2010), similar to that in the north of Europe (Furholt and Müller 2011). The precise information that may



Fig. 6. Chamber H, Barnenez tumulus (Brittany). Left: side view of the statue at the entrance to the chamber. The deep carvings of two axe blades and a bow can be seen, in addition to an upper finish in the shape of a glans (photos by R. de Balbín).

be provided by finding organic materials in megalithic pigments adds a factor of undeniable interest in re-setting dates for megalithic art in the Atlantic region.

From a the point of view of motifs, paintings at Barnenez advise a re-reading of some of the most iconic figures of megalithic art in Brittany, as the U-shaped motifs cannot easily be classified as boats or birds (Cassen 2007), if they are defined as continuous wavy or zig-zag lines finished in paint. Therefore, experts in the field should be an indispensable part of any multidisciplinary team in the future. Decisions on preservation must also be taken once sufficient information has been obtained, since paintings are more deli-

cate than carvings, and samples can be taken not only on pigment types, such as we are providing here, but also for C14 dating. As we have mentioned, direct sampling from painting on Galician and Portuguese dolmens (Carrera and Fábregas 2002), has proved to be one of the most reliable dating systems for Iberian monuments and their refurbishing (Bueno *et al.* 2007).

Atlantic megalithic art can be seen as a huge range of opportunities requiring specific methodology for identifying paintings, the same as with Iberian megaliths years ago. This is the only way to establish the true scope of the technique in graphics in Brittany, and by extension, the rest of Europe.

Sculpture certainly plays a role where formulae like those of the Iberians are constantly repeated: paintwork, carvings and sculpture formed part of these integrated projects to decorate megalithic monuments. The way in which this was done, whether part of the pre-existing monuments was renewed, or they were refurbished more than once, are questions that have to be answered by detailed study which includes the possibility of painting having been found in Barnenez, and undergoing confirmation in this nucleus of funerary art par excellence in Europe: Brittany.

ACKNOWLEDGEMENTS

The results described are advance information on a sampling project from Breton monuments that we carried out with permission from the Direction Régionale des Affaires Culturelles de Bretagne headed by Stephan Deschamps.

Data for the tumulus of Saint-Michel were obtained by authorised prospection agreed between one of us (P. G.) and the administration for megalithic sites at Carnac. We wish to give special thanks to Anne Belaud de Saulce, administrator for the megalithic sites at Barnenez, Carnac and Locmariaquer, for her hard work in processing the paperwork. Youen Belenfant provided us with access to Gavrinis and its owner consented to allow us to take photographs.

The following researchers were involved, Le Roux for Gavrinis and Le Goffic and Lecornec for Barnenez and Petit. Their information and support were extremely useful.

BIBLIOGRAPHY

- Baptista, A. M. 1997: "Arte megalítica no planalto de castro Laboreiro (Melgaço. Portugal e Ourense, Galiza)". *Brigantium* 10: 191-216.
- Beyneix, A. 2007: "Indices d'un art mégalithique en Aquitaine". *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 104 (3): 517-524.
- Bradley, R. y Fábregas, R. 1999: "La 'ley de la frontera': grupos rupestres galaico y esquemático y Prehistoria del Noroeste de la Península Ibérica". *Trabajos de Prehistoria* 56 (1): 103-114.
- Bradley, R.; Phillips, T.; Richards, C. and Webb, M. 2000: "Decorating the houses of the dead: incised and pecked motifs in Orkney chambered tombs". *Cambridge Archaeological Journal* 11 (1): 45-67.
- Breuil, H. and Macalister, R. A. S. 1921: "A study of the chronology of Bronze age sculpture in Ireland". *Proceedings of the Royal Irish Academy* 36C: 1-9.
- Bueno Ramírez, P. y Balbín Behrmann, R. de 1996: "El papel del antropomorfo en el arte megalítico ibérico". *Révue Archéologique de l'Ouest* 8: 97-102.
- Bueno Ramírez, P. and Balbín Behrmann, R. de 2002: "L'art mégalithique péninsulaire et l'art mégalithique de la façade atlantique: un modèle de capillarité appliqué à l'art post-paléolithique européen". *L'Anthropologie* 106: 603-646.
- Bueno Ramírez, P.; Balbín Behrmann, R. de and Barroso Bermejo, R. 2005: "Hierarchisation et métallurgie: statues armées dans la Péninsule Ibérique". *L'Anthropologie* 109: 577-640.
- Bueno Ramírez, P.; Balbín Behrmann, R. de and Barroso Bermejo, R. 2007: "Chronologie de l'art mégalithique ibérique: C14 et contextes archéologiques". *L'Anthropologie* 111: 590-654.
- Bueno Ramírez, P.; Balbín Behrmann, R. de and Barroso Bermejo, R. 2008: "Models of integration of rock art and megalith builders in the International Tagus". En P. Bueno Ramírez, R. Barroso Bermejo and R. de Balbín Behrmann (eds.): *Graphical markers and megalith builders in the International Tagus. Iberian Peninsula*. British Archaeological Reports, International Series 1765, Archaeopress. Oxford: 5-15.
- Bueno Ramírez, P.; Balbín Behrmann, R. de and Barroso Bermejo, R. 2009a: "Constructores de megalitos y marcadores gráficos. Diacronías y sincronías en el atlántico ibérico". En R. de Balbín Behrmann, P. Bueno Ramírez, R. González Antón and C. del Arco Aguilar (eds.): *Grabados rupestres de la fachada atlántica europea y africana*. British Archaeological Reports, International Series 2043, Archaeopress. Oxford: 149-172.
- Bueno Ramírez, P.; Balbín Behrmann, R. de and Barroso Bermejo, R. 2009c: "Análisis de las grafías megalíticas de los dólmenes de Antequera y su entorno". En B. Ruiz (ed.): *Dólmenes de Antequera: tutela y valorización hoy*. PH cuadernos 23, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico. Sevilla: 186-197.
- Bueno Ramírez, P.; Barroso Bermejo, R.; Balbín Behrmann R.; Lopez Quintana, J. C. and Guenaga Lisazu, A. 2009b: "Frontières et art mégalithique. Une perspective depuis le monde pyrenéen". *L'Anthropologie* 113: 882-929.
- Card, N.; Downes, J.; Gibson, J. and Ovenden, S. 2007: "Bringing a landscape to life? Researching and managing -The Heart of Neolithic Orkney- World Heritage site". *World Archaeology* 39 (3): 417-435.
- Cassen, S. 2007: "Le Mane Lud en images. Interprétations des signes gravés sur les parois de la tombe à couloir néolithique de Locmariaquer (Morbihan)". *Gallia Préhistoire* 49: 197-258.

- Carrera Ramírez, F. and Fábregas Valcarce, R. 2002: "Datación radiocarbónica de pinturas megalíticas del Noroeste peninsular". *Trabajos de Prehistoria* 59 (1): 157-166.
- Devignes, M. 1996: *Inventaire des mégalithes de la France: 9. Gironde*. Supplément à Gallia Préhistoire. CNRS. Paris.
- Devignes, M. 1998a: "Bilan du mégalithisme aquitain". En P. Soulier: *La France des dolmens et des sépultures collectives (4500-2000)*. Errance. Paris: 27-36.
- Devignes, M. 1998b: "Le mégalithisme du Sud du Bassin aquitain". En X. Gutherz and R. Jousaume (ed.): *Le Néolithique du Centre-Ouest de la France*. Association des publications chauvinoises. Chauvigny: 215-233.
- Furholt, M. and Müller, J. 2011: "The earliest monuments in Europe –architecture and social structures (5000-3000 cal BC)". En M. Furholt, F. Lüth and J. Müller (eds.): *Megaliths and identities*. Institut für Ur- und Frühgeschichte der CAU, Kiel Römisch-Germanische Kommission Frankfurt a. M. Dr. Rudolf Habelt GmbH. Bonn: 15-32.
- Giot, P. R. 1987: *Barnenez, Carn, Guennoc*. Travaux du laboratoire Anthropologie-Préhistoire-Protohistoire-Quaternaire armoricains. Rennes.
- Gutherz, X.; Jallot, L. and Garnier, N. 1998: "Le monument de Courion (Collias, Gard) et les statues-menhirs de l'Uzege méridionale". *Archéologie en Languedoc* 22: 119-134.
- Hameau, Ph. 2003: "Aspects de l'art rupestre et pariétal en France méditerranéenne". En J. Guilaine (ed.): *Arts et symboles du Néolithique à la Protohistoire*. Errance. Paris: 137-163.
- Hasler, A. 1998: "Les stèles de la nécropole tumulaire néolithique de Château Blanc (Ventabren, Bouches-du-Rhône)". *Archéologie en Languedoc* 22: 105-112.
- Herbault, F. and Querre, G. 2004: "La parure néolithique en variscite dans le sud de l'Armorique". *Bulletin de la Société Préhistorique Française* 101 (3): 497-520.
- Laporte, L. 2010: "Restauration, reconstruction, appropriation; évolution des architectures mégalithiques dans l'Ouest de la France, entre passé et présent". En J. Fernández Eraso y J. A. Mújika (eds.): *Actas del Congreso Internacional sobre Megalitismo y otras manifestaciones funerarias, contemporáneas en su contexto social, económico y cultural (Beasain 2007)*. Munibe Suplemento 32: 120-150.
- L'Helgouach, J. 1970: "Le monument mégalithique de Goërem à Gavres". *Gallia Préhistoire* 13 (2): 217-261.
- Müller, D. 1996: "Ornamente, symbole, bilder-zum megalitische totenbrauchtum in Mitteldeutschland". *Art et symboles du mégalithisme européen. Revue Archéologique de l'Ouest Supl.* 8: 81-96.
- O'Sullivan, M. 2006: "La Boyne et autres sites: une revue de l'art mégalithique d'Irlande". In R. Jousaume, L. Laporte, Ch. Scarre, J.-P. Mohen and Musée des tumulus (Bougon, Deux-Sèvres). *Origine et développement du mégalithisme de l'ouest de l'Europe*. Conseil Général des Deux-Sèvres, Musée des Tumulus. Bougon: 649-686.
- Sanches, M. J. 1997: *Ocupação pré-histórica do Nordeste de Portugal*. Fundación Rei Afonso Henriques. Zamora.
- Scarre, Ch. 2010: "Tempo and time in megalithic monuments". *European Journal of Archaeology* 13 (2): 175-193.
- Shee, E. 1981: *The megalithic art of Western Europe*. Oxford University Press. Oxford.
- Smith, J. 2010: "The house and group identity in the Irish Neolithic". *Proceedings of the Royal Irish Academy* 111C: 1-31.
- Stout, G. and Stout, M. 2008: *New Grange*. University Press. Cork.
- Villes, A. 1997: "Les figurations dans les sépultures collectives néolithiques de la Marne, dans le contexte du Bassin parisien". *Brigantium* 10: 148-177.