# CARACTERIZACIÓN DE ESTUCOS Y PIGMENTOS DEL ESTABLECIMIENTO ROMANO REPUBLICANO DE CAN TACÓ-TURÓ D'EN ROÏNA (MONTMELÓ-MONTORNÈS DEL VALLÈS, BARCELONA)

# CHARACTERIZATION OF STUCCOES AND PIGMENTS FROM THE ROMAN SETTLEMENT OF CAN TACÓ-TURÓ D'EN ROÏNA (MONTMELÓ-MONTORNÈS DEL VALLÈS, BARCELONA)

Africa Pitarch Martí (1) / Ignasi Queralt Mitjans (1) / Aureli Álvarez Pérez (2) / Josep Guitart Durán (3)

(1) Laboratorio de Aplicaciones Analíticas de Rayos-X, Instituto de Ciencias de la Tierra 'Jaume Almera'', CSIC

(2) Dpto. Geología, Universidad Autónoma de Barcelona

(3) Dpto. Historia, Universidad Autónoma de Barcelona

**RESUMEN:** El yacimiento de Can Tacó-Turó d'en Roïna es un enclave romano de carácter político-militar situado estratégicamente en una pequeña colina desde la cual se controlaba la Vía Hercúlea (después denominada Vía Augusta). El castellum fue construido a principios del siglo II a. C. y fue demolido un siglo más tarde. Un aspecto destacable de éste yacimiento ha sido el hallazgo de los restos de una decoración parietal de Primer Estilo Pompeyano considerada como uno de los ejemplares más antiguos localizados en Cataluña y en la península Ibérica. Esta decoración imita la apariencia de un conjunto de sillares revestidos con placas de mármol y perfilados con líneas rojas que parecen ser las juntas. El estudio de los estucos y pigmentos relacionados con esta decoración, nos permitirá interpretar la tecnología empleada durante esta primera fase de romanización. El análisis de las superficies pictóricas se ha llevado a cabo mediante fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDXRF), difracción de rayos X (XRD) y microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX). De acuerdo con los resultados obtenidos, se ha detectado principalmente la presencia de pigmentos tan preciados como el cinabrio (HgS), que en algunos casos se encuentra mezclado con una pequeña cantidad de hematites ( $Fe_2O_3$ ). El estudio de los morteros utilizados en el estucado de las paredes se ha realizado fundamentalmente por medio de microscopio óptico de polarización (POM) y SEM-EDX. Según los resultados obtenidos podemos afirmar que son unos estucos con una carga de granulometría muy fina, componentes bien seleccionados (en su mayoría son fragmentos de calcita (CaCO<sub>3</sub>) que fueron añadidos intencionadamente) y una dosificación del orden de 1:3 (una parte de aglomerante y tres partes de arena). Asimismo, se ha puesto de manifiesto la superposición de morteros de diferente granulometría (argamasa y capas de preparación).

SUMMARY: The archaeological site of Can Tacó (Barcelona, Spain) is a military settlement which was strategically built on a small hill next to the old Via Augusta Roman road. The castellum was erected sometime in early Roman times (second century B.C) and was demolished a century later. Among the numerous finds, the well preserved remains of a first Pompeian style painting stand out. This decoration, that imitates a free-stone wall with marble plates outlined by thin red lines, is considered of being one of the earliest Roman paintings recorded in the northeast of the Iberian Peninsula (modern Catalonia). The study of the mortars and stucco related to this parietal decoration will enable us to understand the technology used by Romans to build this sort of elements in such an early date. The methods selected for the characterization of the painted layers were Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF), X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy equipped with Energy Dispersive X-ray analysis system (SEM-EDS). According to the obtained results, the presence of the highly prized cinnabar red pigment (HgS) has been detected, which sometimes appear mixed with a low amount of haematites ( $Fe_2O_3$ ). Polarized Optical Microscopy (POM) and SEM-EDS were used to study the supporting materials. The results showed an extremely high quality lime mortar, with small grain size, well selected components (composed by crushed grains of calcite ( $CaCO_3$ ) which were intentionally added) and a component ratio of about 1:3 (one part of chalk and tree parts of sand). It has also been recorded the presence of superimposed layers (mortar and preparation layers) of different grain size.

PALABRAS CLAVE: Pigmentos y morteros romanos, análisis no destructivos/micro destructivos.

KEY WORDS: Roman stuccoes and pigments, non-destructive/micro-destructive analysis.

# I. INTRODUCCIÓN

El yacimiento de Can Tacó-Turó d'en Roïna es un enclave romano de carácter político-militar datado del siglo II a. C. Éste yacimiento es de gran interés tanto por su cronología como por su tipología y contexto territorial, un castellum de los primeros momentos de la romanización, construido estratégicamente en una pequeña colina cerca del terminus Augustalis de Montornès del Vallès desde la cual se controlaba la Vía Hercúlea (después denominada Vía Augusta) (Figura 1).

Un aspecto destacable de éste yacimiento ha sido el hallazgo en una de las habitaciones del castellum de los restos de una decoración parietal considerada como uno de los ejemplares más antiguos localizados en Cataluña y en la península Ibérica (Figuras 2 y 3).

Se trata de un de Primer Estilo Pompeyano, el primer estilo pictórico romano desarrollado en Pompeya entre mediados del siglo II a. C. y principios del I a. C., la misma época en que se enmarca el yacimiento de Can Tacó-Turó d'en Roïna. El mural, hecho de estuco blanco, reproduce una pared de sillares con revestimiento de placas de mármol perfilados con líneas rojas que aparentan ser las juntas entre las placas.

El estudio de los estucos y pigmentos relacionados con esta decoración mediante fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDXRF), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y microscopía óptica de polarización (POM) nos permitirá interpretar la tecnología de construcción empleada durante esta primera fase de romanización.

# II. METODOLOGÍA

### **Materiales**

La selección de las muestras se realizó con la colaboración del departamento técnico de res-





Fig. 2. Vista aérea de la habitación donde se hallaba la decoración.

tauración del asentamiento, teniendo en cuenta su aspecto macroscópico. Dada la singularidad de la decoración y la escasez de material, únicamente se ha podido disponer para llevar a cabo el estudio analítico de dos pequeños fragmentos (uno perteneciente al zócalo y el otro a la línea roja que aparenta ser la junta entre los sillares - Tabla 1).

Código muestra	Tipo de material	Observaciones	
CT-Zócalo	Estuco	Fragmento de decoración parie- tal-zona del zócalo	
CT-U.E. 129	Estuco	Fragmento de decoración parie- tal-zona de los sillares	

Tabla 1. Relación de muestras analizadas.

## Instrumentación

Dado que no existe una técnica que por si sola pueda caracterizar unas muestras tan complejas como las que se estudian en este trabajo, se ha optado por utilizar diversas técnicas de análisis:

-Microscopía óptica de polarización (POM): permite realizar la descripción textural y la caracterización mineralógica de los morteros. Se ha llevado a cabo en las instalaciones de la Unidad de Estudios Arqueométricos del Instituto Catalán de Arqueología Clásica (Ud'EA-ICAC, Tarragona) mediante la utilización de un microscopio óptico



Fig. 3. Detalle de la decoración parietal restaurada.

de polarización NIKON Eclipse 50iPOL equipado con cinco objetivos (2x, 4x, 10x, 20x y 40x). Las microfotografías se han realizado con una cámara NIKON COOLPIX5400 y un adaptador NIKON CO-OLPIX MDC Lens.

-Fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDXRF): permite el análisis de la composición elemental (elementos químicos presentes) de las superficies pictóricas. Se ha hecho mediante un espectrómetro de fluorescencia Fischerscope® X-Ray XAN® equipado con un tubo de W con ventana de Be, tres filtros de haz primario y 4 colimadores. Las condiciones de trabajo fueron las que siguen: 10-50 kV de tensión, hasta 1 mA de intensidad, una potencia máxima de 50 Watts, colimador de 0.6 mm de diámetro y un tiempo de medida de 300 s.

**-Difracción de rayos X** (XRD): permite la identificación de las sustancias presentes en las capas pictóricas y en los materiales de soporte. Se ha realizado mediante un difractómetro Bruker D8 Advance con cristal Göbbel primario, detector SOL-X y tubo de Cu. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: 40 kV y 40 mA, rango de escaneo en 2 $\theta$  de 4º a 55º, con un *stepscan* de 0.05 grados y 6 segundos como tiempo de adquisición por paso.

-Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX): permite la observación de la estratigrafía de las secciones y el análisis químico elemental de las áreas seleccionadas. Se ha utilizado



Fig. 4. Microfotografía de la muestra CT-Zócalo a 75x y NC (polarizadores cruzados).

un microscopio electrónico de barrido con sistema de análisis de dispersión de energías. Éste se ha llevado a cabo en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Autónoma de Barcelona mediante un equipo JEOL JSM-6300 con un sistema de detección EDX Link Isis-200 y una resolución de 138 eV (boro-uranio).

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## Microscopía óptica de polarización (POM)

Descripción textural y caracterización mineralógica de la muestra CT-Zócalo:

-Carga de granulometría variable (de 0.5 a 1.5 mm) constituida por abundantes fragmentos de calcita (CaCO<sub>3</sub>) con maclas polisintéticas y de formas rectangulares. Presencia de algún cristal de cuarzo (SiO<sub>2</sub>) muy fracturado.

-La preparación del mortero ha sido muy cuidadosa ya que los granos de la carga (arena) se encuentran separados entre sí y regularmente distribuidos por la matriz.

-La dosificación es 1:3 (una parte de aglomerante y tres partes de arena)

-La porosidad es baja y está formada por pe-



Fig. 5. Microfotografía de la muestra CT-U.E. 129 a 75x NC.

queños poros de forma esférica de 0.1 mm de diámetro medio.

# Descripción textural y caracterización mineralógica de la muestra CT-U.E.129:

-Carga de granulometría variable que va desde granos de 1.5 mm de diámetro a granos de 0.5 mm, constituida por fragmentos de calcita (CaCO3) de formas angulosas y con maclas polisintéticas y algunos pequeños cristales de cuarzo.

-La dosificación es de 1:3.

-Porosidad baja con poros de forma irregular, algunos son alargados (0.5 mm la dimensión mayor) y otros son más pequeños y esféricos con un diámetro de 0.1 mm.

La observación mediante POM nos permite comprobar que se trata de estucos bien preparados (con una dosificación de carga y de agua acorde con los cánones clásicos definidos por Vitrubio (Vitrubio, Ed. 1980)). En ambos casos la carga es muy homogénea y está constituida casi exclusivamente por calcita. La muestra CT-U.E. 129 presenta una blancura y una finura excepcionales. Los cristales de calcita (CaCO<sub>3</sub>) tienen formas poligonales debidas a la exfoliación típica de la misma y ello sugiere que ésta ha sido previamente triturada.

# Fluorescencia de rayos X por dispersión de energías (EDXRF)

Esta técnica permite determinar los distintos elementos químicos que forman los compuestos (minerales) presentes en la muestra.

En las muestras analizadas, los espectros EDXRF obtenidos (Figura 6) indican, mediante los picos característicos de cada elemento, la presencia de Fe, Hg y Ca. La intensidad de los picos es proporcional a la concentración de cada uno de los distintos elementos



Fig. 6. Espectros EDXRF de las muestras CT-Zócalo (en negro) y CT-U.E. 129 (en rojo).

En la tabla 2 se muestran las intensidades de las líneas espectrales específicas del Ca, del Fe y del Hg.

En la muestra CT-U.E. 129 la presencia de Hg es muy acentuada, apareciendo el Fe como elemento traza. En la muestra CT-Zócalo se observa, por el contrario, una acusada presencia de Fe y ligeras trazas de Hg.

En la muestra CT-UE 129, además del análisis elemental de las superficies pictóricas, se ha lle-

Ref.	ΚαCa	KαFe	КβFe	La Hg	LβHg
CT-Zó- calo	1,49	16,72	3,20	0,20	0,14
CT- UE.129	27,9	3,76	1,19	30,38	16,5

Tabla 2. Intensidad total de varias líneas espectrales específicas (cps).



Fig. 7. Imagen de la zona donde se hizo el estudio de distribución del Ca y el Hg en superficie.



Fig. 8. Mapas de distribución de los elementos Hg (en rojo) y Ca (en azul) a lo largo de la muestra CT-U.E. 129.

vado a cabo un estudio de la distribución en superficie (pintada y sin pintar) de los elementos Hg y Ca. Para ello se definió una red de 100 puntos (Figura 7) siendo las condiciones de medida y captación de los datos del mapping: 50kV, colimador de 0.6 mm., filtro de Al, 100 s/punto.

Los mapas de distribución (Figura 8) evidencian que el Hg se concentra a lo largo de toda la línea roja y que el Ca aparece en la zona no pintada, correspondiente a la superficie de estuco, formada únicamente por el mortero de cal (CaCO<sub>3</sub>).

El análisis por EDXRF permite observar la presencia de Fe, Hg y Ca en ambas muestras.

El Fe podría indicar la presencia de hematites (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que era el pigmento más utilizado en el mundo romano (Delamare 1984) para preparar el bermellón. Este pigmento podía llegar a contener un 30% de hematites. El Hg, por su parte, podría indicar la presencia de cinabrio (HgS) y, finalmente, el Ca indicaría que se trata de un mortero de cal (CaCO<sub>3</sub>).

La presencia simultánea de Fe y Hg en las pinturas de color rojo, aunque en distintas proporciones, nos indica que los colores se consiguieron mediante la mezcla de distintos pigmentos. En el caso de la muestra CT-Zócalo, el color rojo se consiguió combinando hematites (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con pequeñas cantidades de cinabrio (HgS). La mezcla de estos pigmentos ya ha sido sugerida por diversos autores (Siddal 2006) y se llevaba a cabo, tanto por la rareza y el alto coste del cinabrio, como para realzar con el cinabrio el brillo propio del rojo hematites. Por otro lado, el color rojo intenso de la muestra CT-U.E. 129, se consiguió utilizando casi exclusivamente cinabrio (HgS). El uso de estos minerales queda demostrado mediante la aplicación de la difracción de rayos-x, tal como mostramos a continuación.

#### Difracción de rayos X (XRD)

Los análisis de difracción de rayos X nos determinan la presencia de los diferentes componentes minerales presentes en la muestra. Así pues, el Fe, Hg y Ca detectados mediante EDXRF corresponden a hematites (Fe<sub>2</sub>O3), cinabrio (HgS) y calcita (CaCO<sub>3</sub>) respectivamente. También se ha detectado, además, la presencia de yeso (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), cuarzo (SiO<sub>2</sub>) y diversos minerales de arcilla (illita y caolinita) (Figura 9).



Fig. 9. Difractograma de la muestra CT-UE 129. Cc: calcita; Cin: cinabrio; Gyp: yeso; Ill: illita; Kao: caolinita; Qtz: cuarzo.

Dejando a parte la presencia de cuarzo, mineral químicamente estable y presente en muchos sedimentos, y que en nuestro caso procede de las mismas tierras de donde han sido extraídos los pigmentos (hematites y cinabrio), podemos explicar la presencia de los minerales de arcilla otorgándoles un origen natural y considerarlos como una mezcla *in situ* con la hematites. En relación con el cinabrio, podemos considerar que las arcillas han sido añadidas intencionadamente como aglutinante para dar una mayor plasticidad al pigmento y facilitar su aplicación en la capa pictórica.

Para confirmar la presencia de cinabrio en la muestra CT-UE129 ha sido necesario llevar a cabo un estudio más detallado, dado que el pico de mayor intensidad se solapa con otros picos y es difícil identificarlo. Para ello se hizo una preparación especial de la muestra, cubriendo con una lámina de aluminio la parte blancuzca, concentrando la radiación de rayos X únicamente sobre la parte decorada. De este modo se eliminó al máximo la interferencia de picos no deseados. El análisis se realizó por partes, destacando las zonas donde aparecen los picos característicos del cinabrio (Figura 10).

#### Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Esta técnica ha permitido caracterizar la estratigrafía de las secciones y determinar el número de capas o aplicaciones existentes en las superficies pictóricas. El análisis químico elemental, mediante EDX, tanto de los soportes como de las



Fig. 10. Difractograma de la muestra CT-UE 129 donde aparecen los picos principales del *minium cinnabaris*, 20 (°): 26.42, 28.037, 31.08, 43.47, 45.57, 51.59, 52.3, 54.4. Condiciones de medida: 40 kV, 40 mA, stepscan de  $0.001^{\circ}$ , tiempo de contaje de 1s/paso.



Fig. 11. Imagen de la muestra CT-Zócalo en modo de electrones retrodispersados a 150X.

superficies, corrobora, una vez más, los resultados obtenidos previamente con EDXRF. En ambas muestras se observa nuevamente la presencia de Fe, Hg y Ca.

En el caso de la muestra CT-Zócalo (Figuras 11 y 12), se ha observado la superposición de hasta cuatro capas (de arriba abajo):

-Film o pátina de acabado, que tenía no solamente una finalidad protectora sino que también servía para realzar el brillo de la pintura. A veces esta capa se hacía con cera derretida (Paternoste 2005).

-Capa pictórica, constituída principalmente por hematites (Fe $_2O_3$ ).



Fig. 12. Espectro EDX-SEM de la capa pictórica.

-Capa de preparación sobre la que se aplicaba la pintura. Podía estar formada por mortero sin carga (solamente aglutinante) o bien podía consistir en una simple lechada de cal (cal muy diluida en agua / Ca  $(OH)_2$ )

-Capa interna (enlucido), formada por un mortero de cal.

Las observaciones en modo de electrones retrodispersados de la muestra CT-U.E. 129 (Figuras 13 y 14) nos permite diferenciar claramente hasta 5 capas (de arriba abajo):

-Film o pátina de acabado de la pintura (de naturaleza orgánica).



Fig. 13. Imágenes de la muestra CT-U.E. 129 en modo de electrones retrodispersados a 250X y 2500X aumentos.



Fig. 14. Espectro EDX-SEM de la capa pictórica.

-Capa pictórica, constituida por mineral de Hg (cinabrio, HgS).

-Capa de preparación sin carga y con una textura muy fina, cosa que la distingue de la capa inferior.

-Segunda capa de preparación de composición semejante a la capa de preparación de la muestra anterior

-Capa interna (enlucido), formada por un mortero de cal.

### **IV.** CONCLUSIONES

Según los resultados obtenidos en el análisis de las superficies pictóricas se ha detectado principalmente la presencia de pigmentos tan preciados como el cinabrio (HgS). En el caso de la muestra CT-Zócalo, el rojo se consiguió mediante la mezcla de hematites (Fe2O3) con pequeñas cantidades de cinabrio (HgS). La mezcla de estos pigmentos ya ha sido sugerida en la literatura (Siddal 2006, Edreira et al. 2003) probablemente tanto por el alto coste del cinabrio como para realzar el brillo del rojo hematites. En el caso de la muestra CT-U.E. 129, el color se consiguió únicamente con cinabrio (HgS).

El estudio de los morteros, realizado mediante POM y SEM-EDX permite afirmar que estos estucos se prepararon cuidadosamente, con una carga de granulometría muy fina, componentes bien seleccionados (calcita añadida) y una dosificación según los cánones clásicos del orden de 1:3 (una parte de aglomerante y 3 partes de arena). Asimismo, se ha puesto de manifiesto la superposición de morteros de diferente granulometría (argamasa y capas de preparación). Otro aspecto que nos permite determinar la calidad de estos estucos radica en el proceso de elaboración de las capas de preparación. La composición de éstos morteros no concuerda exactamente con la de los morteros del castellum descrita por Álvarez et al. 2008; la excepcional calidad de las muestras estudiadas en éste trabajo radica en su funcionalidad: las muestras son parte de la decoración pictórica, en la cual era necesario obtener un tono blanco más limpio y un acabado más fino.

El uso del cinabrio como pigmento (material escaso y de elevado coste) confirma una vez más la afirmación de J. Guitart, uno de los responsables de la excavación, de que el lugar debió ser residencia de un magistrado importante que, sin duda, mantenía una estrecha relación con Italia.

### **AGRADECIMIENTOS**

Los autores de este trabajo agradecen la colaboración especial de D. Iglesias, por la ayuda prestada en el momento de seleccionar las muestras, y de Josep Elvira, Director Técnico del Servicio de Difracción de Rayos X del ICTJA-CSIC, éste estudio no hubiera sido posible sin su colaboración. A.Pitarch disfruta de una beca FPU del Ministerio de Ciencia e Innovación (ref. AP2006-4591).

### **BIBLIOGRAFÍA**

- ÀLVAREZ, A.; GUTIÉRREZ, A. y PITARCH, A. 2008: Archaeometric study of materials from Can Tacó (Barcelona, Spain): tegulae and imbrex, mortars and stucco. International Symposium on Archaeometry, Siena (Italy).
- DELAMARE, F. 1984: La química de los frescos romanos. La Recherche (versión en castellano) 41: 1109-1111.
- EDREIRA, M.C.; FELIU, M.J.; FERNÁNDEZ-LORENZO, C.; MAR-TÍN, J. 2003: Spectroscopic analysis of roman wall paintings from Casa del Mitreo in Emerita Augusta, Mérida, Spain. Talanta 59: 1117-1139.

PATERNOSTER, G; RINZIVILLO, R.; NUNZIATA, F.; CASTE-LLUCCI E.M.; LOFRUMENTO, C.; ZOPPI, A.; FELICI, a. C.; FRONTEROTTA,G.; NICOLAIS, C.; PIACENTINI, M.; SCIUTI, S. y VENDITTELLI, M. 2005: Study on the technique of the Roman age mural paintings by micro-XRF with Polycapillary Conic Collimator and micro-Raman analyses. Journal of Cultural Heritage 6: 21-28.

- SIDDAL, R. 2006: Not a day without a line drawn: Pigments and painting techniques of Roman Artists. In focus magazine: the proceedings of the Royal Microscopical Society 2: 18-31.
- VITRUBIO, M.P. 1980: Los diez libros de la arquitectura. Editorial Iberia Barcelona.