

Análisis por microespectroscopia Raman de pigmentos decorativos procedentes de la Villa Romana de El Ruedo, Almedinilla (ESPAÑA)

Laura Dara Mateos,^a Manuel Mora,^a Ignacio Muñiz,^b Rafael Carmona,^c César Jiménez-Sanchidrián,^a José Rafael Ruiz^a

^a*Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba. Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Carretera Nacional IV-A, km. 396, 14071 Córdoba*

^b*Ecomuseo del Río Caicena-Museo Histórico de Almedinilla, Paraje Fuente Rivera, 14812 Almedinilla*

^c*Museo Histórico Municipal de Priego, Carrera de las Monjas, 14800 Priego de Córdoba*

Describimos el estudio por microespectroscopia Raman de los pigmentos empleados para decorar una serie de fragmentos obtenidos de las paredes del *hypocaustum* (cuarto de baño) de la villa romana de El Ruedo, situada en Almedinilla, una población al sur de la Península Ibérica. Las muestras datan de entre los siglos IV y V de nuestra era. Todos los pigmentos se aplicaron sobre una capa preparatoria a base de lechada de cal. La gama de colores es bastante amplia, incluyendo el negro, blanco, amarillo, verde, azul y rojo, siendo este último el que presenta más tonalidades. Es destacable la aparición del color azul, muy poco utilizado en la España de la dominación romana por su escasez y su elevado precio.

Introducción

La espectroscopia Raman es una técnica que se está utilizando mucho en los últimos años en distintas aplicaciones en el mundo de la Arqueología [1-3]. Dentro de este campo esta espectroscopia destaca por su importancia en la determinación de los pigmentos empleados por las diferentes culturas desde tiempos remotos [4]. En la actualidad existen varias bases datos que recogen los avances hechos hasta la fecha [5-7].

Los restos arqueológicos de la época del Imperio Romano son numerosísimos, estando muchos de ellos decorados con pigmentos de multitud de colores. Además, se encuentran distribuidos prácticamente por toda la extensa geografía que ocupó dicho Imperio. La forma en la que se han encontrado es muy variada, desde pintura mural hasta yesos, pasando por mosaicos o morteros, habiendo sido caracterizados empleando técnicas de muy diferente naturaleza [8-14], incluida la espectroscopia Raman [15-20]. El conocimiento de la naturaleza de los pigmentos empleados para la decoración puede definir la gama de pigmentos disponibles a nivel local, regional o incluso a una escala más amplia, así como ayudar a comprender las técnicas de preparación y aplicación de los colores. La espectroscopia Raman es una técnica muy apropiada para el estudio de este tipo de muestras, puesto que no es destructiva y la información que proporciona puede ser empleada también para

conocer más en detalle los diversos factores sociales, políticos o económicos de la zona bajo estudio.

En este trabajo presentamos por primera vez un estudio por espectroscopia Raman de una serie de fragmentos decorados encontrados en el *hypocaustum* (cuarto de baño) de la villa romana de El Ruedo, situada en Almedinilla, una localidad del centro de Andalucía, en el sur de España. Esta villa responde a un asentamiento rural que combina elementos de la *domus* o casa ciudadana y de villa rústica con fines agrícolas.

Experimental

Materiales

Se han estudiado tres muestras que son fragmentos que contienen una representación de los colores que se han usado para decorar paredes y techos del *hypocaustum*. Las muestras pertenecen dos de ellas a la decoración de las paredes y una tercera que pertenece a la decoración del techo. En la figura 2 se muestra una fotografía de cada uno de los fragmentos estudiados. La muestra 1 es la perteneciente al techo de la estancia, pudiéndose observar que presenta tres zonas coloreadas bien diferenciadas: una azul, otra blanca y otra rojo-naranja. Estas zonas coloreadas están separadas entre sí por unas bandas de color negro y granate. En las otras dos muestras, 2 y 3 en la figura 1, aparecen otros colores como el

amarillo, el verde o el rosa que no lo hacen en la muestra 1. Existen estudios que datan estas muestras entre los siglos IV y V, que es la fecha en que se construyó una tercera fase de la villa de El Ruedo que contenía además del *hypocaustum*, el *triclinium* (comedor) y el *ninphaeum* (patio con estanque).

Fig. 1 Fragmentos coloreados del *hypocaustum* estudiados.



Análisis Raman

Los espectros Raman han sido registrados en un instrumento Renishaw (InVia Raman Microscope) equipado con un microscopio Leica con varias lentes, monocromadores y filtros, y un detector CCD. Los espectros se han obtenido por excitación con un láser verde (532 nm) en el intervalo de número de onda entre 150–1700 cm^{-1} . Un total de 30 acumuladas por espectro se ha realizado para optimizar la relación señal:ruido. Todos los tratamientos espectrales (corrección de la línea de base, normalización, etc.) se han realizado con el software Peakfit v. 4.11.

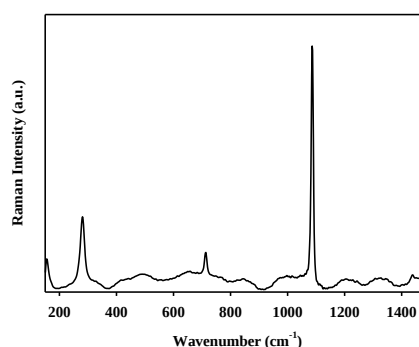
Resultados y Discusión

El estudio de los pigmentos contenidos en los tres fragmentos del yacimiento de la villa romana de El Ruedo se ha realizado agrupando los colores por tonalidades, de manera que se han estudiado los colores negro, blanco, de tono rojizo, amarillo, azul y verde, independientemente de la muestra en la que se encuentre. Asimismo se ha realizado un estudio del sustrato usado por los artistas romanos en la preparación de la pared para la aplicación del pigmento.

Sustrato

Cuando se irradia con el láser la zona correspondiente a la capa preparatoria se obtiene un espectro que presenta tres bandas: una intensa a 1086 cm^{-1} y otras dos de bastante menor intensidad a 712 y 281 cm^{-1} (figura 2). Estas señales son características del carbonato cálcico en su fase calcita [21]. Estas bandas están originadas por las vibraciones de los enlaces C-O de los grupos CO_3^{2-} , concretamente por la tensión simétrica $\nu_1(\text{A}_{1g})$, banda a 1086 cm^{-1} , la deformación en el plano $\nu_4(\text{E}_g)$, banda a 712 cm^{-1} y a la vibración de esqueleto $\nu_{13}(\text{E}_g)$, banda a 281 cm^{-1} . La presencia de esta calcita en las paredes de la época romana es muy común. Ya Vitruvius, en el siglo I a.C., en su obra “*De Architectura*” [22] describía que el uso de la lechada de cal para preparar las paredes antes de su pintura era una técnica habitual. La pared así recubierta recibía el nombre de *intonaco*. El producto final de esta aplicación es carbonato cálcico, que se forma tras la reacción entre la cal (hidróxido de calcio) y el dióxido de carbono ambiental.

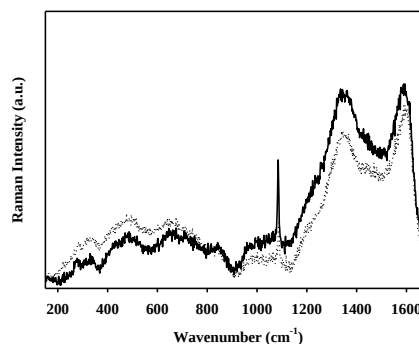
Fig. 2 Espectro Raman del sustrato (capa de preparación) de los fragmentos decorativos.



Color negro

Este color aparece como una banda para separar zonas coloreadas tanto en la muestra 1 como en la 2. El color negro ha sido utilizado desde las edades más tempranas de la Humanidad como pigmento decorativo. En general, los pigmentos negros a base de carbono pueden ser detectados por diferentes técnicas analíticas de una manera relativamente fácil y rápida. Sin embargo, la determinación de la fuente del carbono es más difícil de atribuir. La espectroscopia Raman es capaz de diferenciar si el carbón empleado para obtener un pigmento procede de la quema de materia vegetal, de huesos o de marfil. El espectro Raman de un carbón amorfo de naturaleza gráfica, similar al que se forma tras la quema de restos orgánicos, ya sean vegetales o animales, presenta dos señales, centradas a aproximadamente 1589 y 1360 cm^{-1} . La primera de ellas es debida al modo de vibración E_{2g} de los enlaces C=C con hibridación sp^2 del grafito [23]. Esta banda se representa habitualmente por la letra G (G de grafito). La señal a 1360 cm^{-1} se asocia a la presencia de partículas de grafito microcristalinas y su asignación está todavía sujeta a controversia [24], aunque la más aceptada está relacionada con la vibración de tensión de los enlaces C-C con hibridación sp^3 (modo de vibración A_{1g} del diamante). Los espectros Raman obtenidos en la zona correspondiente a las bandas negras de las muestras 1 y 2 se presentan en la figura 3.

Fig. 3 Espectros Raman de la banda negra de las muestras 1 (línea continua) y 2 (línea de puntos).



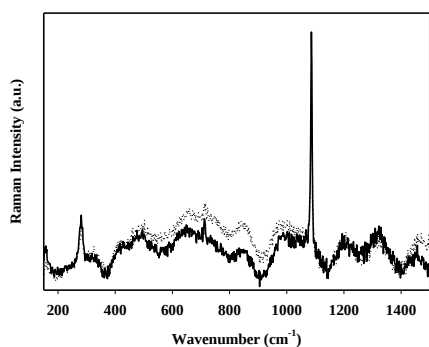
Como es de esperar para un color tan absorbente los espectros no presentan unas señales tan intensas como los realizados sobre otras zonas coloreadas. En ellos se aprecian dos bandas anchas entre 1000-1700 cm^{-1} , las más intensas del espectro, centradas a 1590 y 1340 cm^{-1} , aproximadamente, indicativas de la presencia de carbón. Estos valores de número de onda muestran ligeras variaciones con

otros descritos en la bibliografía para carbones utilizados en pigmentos también de la época romana [17,20,25,26]. Estas variaciones son atribuibles a las condiciones experimentales en las que el carbón fue obtenido, sobre todo la presión y la temperatura, que tienen una influencia definitiva sobre el grado de mayor o menor cristalinidad del mismo. Otra posibilidad es que estas variaciones se deban a las condiciones experimentales empleadas en la obtención de los espectros, pues en el punto focal del láser se pueden alcanzar localmente diferentes temperaturas durante la medición, si bien este aspecto todavía no ha sido comprobado. La ausencia de señal a 960 cm^{-1} (típica de las tensiones P-O de los grupos fosfato, PO_4^{3-}) nos indica que el origen de este carbón es vegetal, y no procedente de la quema de restos animales. También se observan en el espectro las bandas correspondientes al carbonato cálcico, sobre todo es claramente visible la señal a 1086 cm^{-1} , que deben corresponderse con la capa de preparación.

Color blanco

El color blanco aparece en las muestras 1 y 2. Los pigmentos blancos detectados en los análisis recientes realizados sobre distintas muestras de pinturas murales de época romana indican que la mayoría de estos están formados por distintos carbonatos, siendo los más abundantes los carbonatos de calcio, CaCO_3 , tanto en su forma trigonal (calcita) o rómbica (aragonita), o los carbonatos mixtos de magnesio y calcio, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, denominado dolomita, o el menos común, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, denominado huntita. La espectroscopia Raman es capaz de discernir sin ningún lugar a dudas entre estos compuestos, por lo que ha sido muy empleada para el estudio de pigmentos blancos de origen romano [27-29]. Los espectros Raman obtenidos de las zonas blancas de las muestras 1 y 2 se muestran en la figura 4. Ambos son muy similares y presentan una señal intensa a 1086 cm^{-1} , junto con otras dos señales de intensidad bastante menor a 712 y 281 cm^{-1} . Estos valores de número de onda nos indican que el compuesto que origina este color blanco es carbonato cálcico, en su fase calcita [21], pudiendo descartar la presencia de cualquier otro pigmento blanco de los citados anteriormente. Por tanto, esta zona blanca se corresponde perfectamente con la capa de preparación. La presencia de bandas menos intensas a 437 , 487 y 980 cm^{-1} indican la presencia de silicatos, junto con otras señales, también poco resultas y de baja intensidad, que posiblemente están originadas por la presencia de restos de roca en el material de partido empleado para obtener la cal. Estas bandas también aparecen en el espectro de la capa de preparación, que se mostraba en la figura 3.

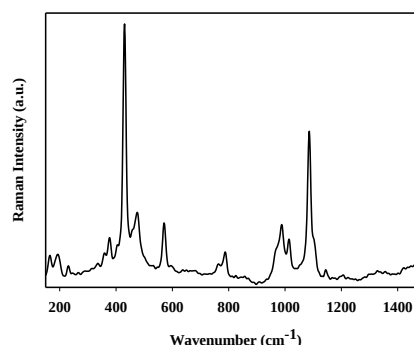
Fig. 4 Espectros Raman de la zona blanca de las muestras 1 (línea continua) y 2 (línea de puntos).



Color azul

En la figura 5 se muestra el espectro Raman realizado de la zona azul de la muestra 1. Las bandas Raman de este espectro que aparecen a 1086 , 1013 , 988 , 788 , 765 , 570 , 476 , 430 , 403 , 377 , 358 , 228 , 193 y 163 cm^{-1} concuerdan con los descritos en la bibliografía para el mineral cuprorivaita [30,31]. La presencia de una banda a 205 cm^{-1} , en forma de hombro sobre la de 195 cm^{-1} , y de otra a 459 cm^{-1} son típicas del cuarzo, SiO_2 . Esta asociación de cuarzo con cuprorivaita, y en algunas ocasiones también con wollastonita (CaSiO_3) y calcita (CaCO_3) es típica del pigmento sintético denominado “azul egipcio”. Algunas bandas como las que aparecen a 1146 , 1103 y 965 cm^{-1} , estas dos últimas como hombros en las señales a 1086 y 988 cm^{-1} , respectivamente, también aparecen en espectros Raman de azul egipcio descritos por otros autores [6], si bien no han sido definitivamente asignadas y posiblemente sean debidas a impurezas. La escasa utilización de este pigmento en la Península Ibérica durante la dominación romana (existen restos de este pigmento también en las villas romanas cercanas a Burgos [32] y en algunos otros yacimientos en León y Zaragoza y en las termas romanas de Cerro Muriano, en Córdoba [33]) nos lleva a pensar que posiblemente se trate de un pigmento importado. De hecho, el azul egipcio no era una sustancia conocida en la cultura ibérica, por lo que tuvo que ser importada por los romanos.

Fig. 5 Espectro Raman de la zona azul de la muestra 1.

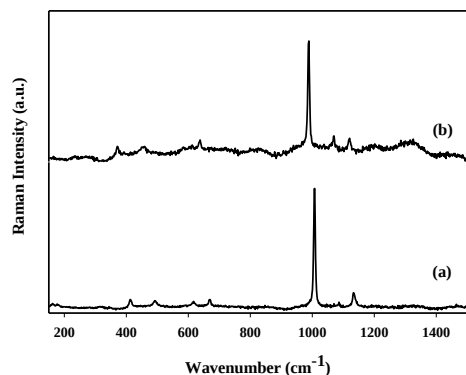


Color verde

Los pigmentos verdes empleados desde la Antigüedad son muy variados. Entre los más destacados encontramos la malaquita, un carbonato básico de cobre ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), el óxido de cromo (Cr_2O_3), el denominado “cobalto verde”, una mezcla de óxidos de cobalto y de zinc ($\text{CoO} \cdot n\text{ZnO}$), o el llamado “tierra verde”, un mineral natural. De todos ellos, uno de los más comúnmente empleado ha sido este último. Este depósito de origen natural se puede formar a partir de dos minerales, glauconita y celadonita, que son ópticamente indistinguibles. Cuando estudiamos el espectro realizado sobre la muestra 3 en su zona verde, mostrado en la figura 6(a), se observa que está dominado por una señal intensa centrada a 1007 cm^{-1} . La presencia de esta señal, junto con otras de una intensidad sensiblemente menor a 1131 , 668 , 615 , 492 y 412 cm^{-1} nos indica que el compuesto mayoritario de este pigmento es la gipsita, un sulfato de calcio hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de color blanco muy abundante en la naturaleza. Las bandas descritas con anterioridad están asociadas con las vibraciones de tensión y de deformación de los enlaces S-O de los grupos SO_4^{2-} . De esta forma, la tensión simétrica ν_1 de estos enlaces aparece a 1007 cm^{-1} , mientras que la tensión asimétrica ν_3 lo hace a 1131 cm^{-1} . Por otra

parte, la deformaciones de los mismos enlaces ν_4 aparecen a 668 y 615 cm^{-1} . Finalmente, las bandas a 492 y 412 cm^{-1} se asignan a la deformación ν_2 [34,35]. La presencia de esta gipsita como compuesto mayoritario en la zona verde no es de extrañar, pues la adición de este compuesto tiene varios efectos especiales sobre el aspecto final de la pintura, como son un suavizado sobre la superficie final y un aumento del brillo del color aplicado [36]. Por tanto la ausencia de bandas intensas de carbonato o de óxido de cobalto nos llevan a pensar que el pigmento empleado en la elaboración de este color verde ha sido el denominado “tierra verde”, que en la ventana espectral mostrada no presenta ninguna señal intensa.

Fig. 6 Espectros Raman de la zona verde (a) y de la banda verde oscuro (b) de la muestra 3.



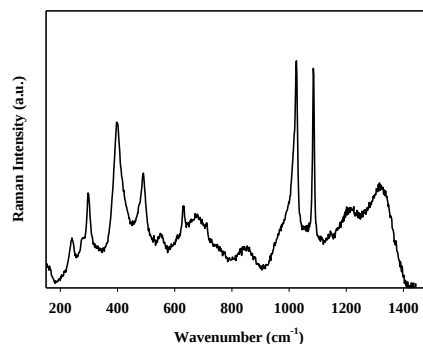
Por otra parte, si observamos la fotografía de esta muestra, podemos ver claramente que delimitando la zona verde de la zona rojo-rosácea aparece una banda de color verde más oscuro que el anterior. El espectro de esta banda se muestra en la figura 6(b). Es muy similar al anterior, con la diferencia de que ahora se aprecia claramente una banda ancha sobre 1328 cm^{-1} , indicativa de la presencia de carbón. Por lo tanto, podemos concluir que esta banda está formada por los mismos pigmentos (tierra verde y gipsita) que la anterior, junto con carbón, que se le ha añadido para provocar ese oscurecimiento.

Color amarillo

El amarillo también ha sido uno de los colores más utilizados desde los tiempos más remotos de la Humanidad, debido fundamentalmente a su abundancia en la naturaleza. De la época del Imperio Romano existen numerosos estudios que indican que una gran variedad de tonos amarillos podían ser obtenidos a partir de la goethita, un oxihidróxido de hierro, $\alpha\text{-FeOOH}$ [19,23]. La figura 7 muestra el espectro de la zona amarilla de la muestra 2. La goethita, según aparece descrito en la bibliografía muestra una serie de bandas Raman que son fácilmente identificables en nuestro espectro. Estas son las que aparecen a 229 , 297 , 396 , 488 , 557 y 674 cm^{-1} . Las de 229 y 674 cm^{-1} pueden ser asignadas a las tensiones simétricas de los enlaces Fe-O, mientras que las de 488 y 557 cm^{-1} se asignan a las tensiones asimétricas de los enlaces Fe-OH. Finalmente las bandas a 297 y 396 cm^{-1} se asignan, respectivamente, a la flexión simétrica del enlace Fe-OH y la tensión simétrica Fe-O-Fe/-OH [37]. Además de estas bandas, se observa otra intensa aproximadamente 1010 cm^{-1} . Este conjunto de bandas se asigna al denominado pigmento “amarillo ocre”, formado por una mezcla de goethita, arcilla y sílice [6]. Además del amarillo ocre, también se distinguen las señales de la calcita (1086 , 711 y

278 cm^{-1}), empleada para aumentar la zona pigmentada de amarillo. Aparte de esta consideración, este compuesto es normal que aparezca pues una mezcla de cal con goethita era la forma habitual de preparar el pigmento amarillo [19].

Fig. 7 Espectro Raman de la zona amarilla de la muestra 2.



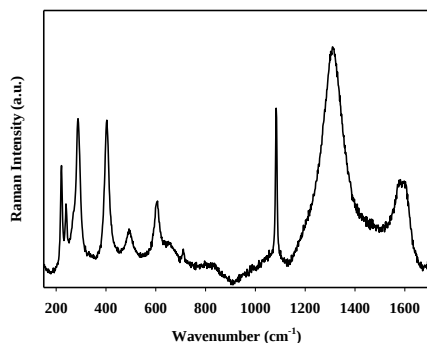
Color rojizos

Si observamos las fotografías de los tres fragmentos decorativos mostrados en la figura 2, podemos apreciar claramente distintas tonalidades del color rojo. Dos de ellas se encuentran en la muestra 2: una más rosácea y otra más oscura, granate. En la muestra 1 se observa un rojo anaranjado y otra franja granate de tonalidad similar a la de la muestra 2. En general, los autores romanos dan una lista de minerales que se empleaban para obtener pigmentos rojos, incluyendo el cinabrio (sulfuro de mercurio), el realgar (sulfuro de arsénico) y varias formas de óxido de hierro (hematites, rojo ocre), siendo estos los más asiduamente empleados por la abundancia de los mismos en la naturaleza. A partir de ellos y por combinación con otros pigmentos blancos, negros o azules los artistas romanos obtenían una gama de colores desde el rosa o naranja hasta el granate más oscuro. Por otra parte, hay que considerar que en los alrededores de la villa romana de El Ruedo existen grandes yacimientos de óxido de hierro, por lo que no es de extrañar que estos pigmentos de tonalidades rojas tuviesen como materia prima este óxido de hierro cercano.

En la figura 8 aparece el espectro de la banda de color rojo oscuro de la muestra 1. Basándonos en resultados previos descritos por otros autores obtenidos sobre muestras que datan de la época romana y procedentes de distintas regiones del imperio romano [19,28,38], podemos asignar algunas de las bandas del espectro a los distintos modos de vibración de la hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pertenece al grupo cristalino espacial de simetría D_6^{3d} , y son siete los modos vibraciones activos en Raman, dos A_{1g} y cinco E_g [39]. El doblete de señales que aparece a 221 y 240 cm^{-1} puede ser asignado a los modos A_{1g} y E_g , respectivamente. Otras dos bandas más intensas, a 285 y 401 cm^{-1} , se asignan a los modos E_g . Finalmente, los tres restantes modos de vibración aparecen a 295 , 491 y 601 cm^{-1} , asignados a E_g , A_{1g} y E_g , respectivamente. No obstante, la banda a 295 cm^{-1} no llega a apreciarse porque solapa con la de 283 cm^{-1} . Todas estas señales están originadas por las vibraciones de tensión de los enlaces Fe-O de las unidades tetraédricas FeO_4 que conforman la estructura de la hematites. En el espectro también se observan claramente las bandas de la calcita a 1086 , 712 y 281 cm^{-1} , si bien esta última se encuentra superpuesta con la de la hematites. Damiani *et al.* [27] han descrito que la adición de calcita en polvo y arcilla produce un efecto de aumento sobre la apariencia de la superficie sobre la que se ha aplicado el pigmento, de ahí que se detecte este compuesto en el espectro

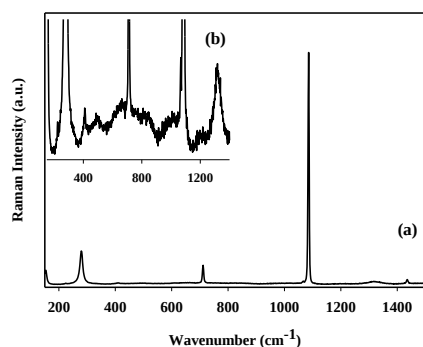
Raman. Además, la presencia de una banda ancha sobre 1580 cm^{-1} nos indica la presencia de carbón [23]. La segunda banda sobre 1350 cm^{-1} que muestran los espectros de carbón no llega a apreciarse por encontrarse superpuesta con la banda intensa de 1305 . La presencia de calcita nos indica que ésta se encuentra dispersada en la lámina de pintura, mientras que el carbón se ha empleado para oscurecer el color rojo de la hematites y así obtener la tonalidad roja más oscura que presenta la banda de la muestra 1.

Fig. 8 Espectro Raman de la banda rojo oscuro de la muestra 1.



Cuando se realiza el espectro de la zona rojo-anaranjada de esta misma muestra (figura 9a) observamos que únicamente se observan las bandas correspondientes a la calcita (1086 , 712 y 281 cm^{-1}). No obstante, si se amplía en la escala vertical (figura 9b), en el espectro se aprecian claramente algunas de las señales correspondientes a la hematites, lo que pone claramente de manifiesto que se ha empleado una mezcla de cal y/o calcita, como apuntábamos anteriormente, y hematites para obtener este pigmento anaranjado, mezcla muy común empleada para obtener tanto esta tonalidad como la rosácea [26,30].

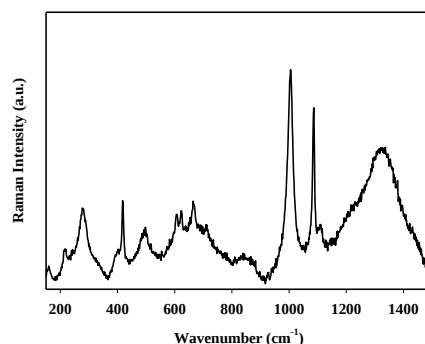
Fig. 9 (a) Espectro Raman de la zona rojo-anaranjada de la muestra 1. (b) El mismo espectro ampliado en la escala vertical.



En la figura 10 se muestra el espectro Raman obtenido en la zona rosada de la muestra 3. El mismo está dominado por una banda aguda intensa a 1007 cm^{-1} , indicativa de la presencia de gipsita, lo que se confirma por la presencia de bandas menos intensas a 110 , 664 , 619 , 492 y 416 cm^{-1} . Además se observa también otra señal intensa a 1086 cm^{-1} indicativa de la presencia también de calcita. Junto con esta señal aparecen las otras dos bandas de vibración típicas de la calcita, de menor intensidad, a 712 y 281 cm^{-1} , estando

esta última enmascarada por otra señal más intensa. El estudio del resto de las señales del espectro nos permite concluir la presencia de hematites, pues claramente se observan las bandas a 279 , 402 , 221 , 241 , 601 y 1308 cm^{-1} , algunas de ellas superpuestas con otras, típicas de este compuesto. Por lo tanto, el pigmento empleado para obtener este color rosa consistía en una mezcla de hematites, gipsita y calcita. De nuevo, como ocurría con la pigmentación verde, el artista ha recurrido al uso de la gipsita para no solo aclarar el rojo intenso de la hematites, sino también para conseguir los efectos especiales que confiere su uso al aspecto final de la pintura. Finalmente, la zona rojo oscuro que limita con esta zona rosácea en la muestra 3, presenta un espectro (no mostrado) prácticamente idéntico al de la figura 8, por lo que podemos concluir que este color rojo oscuro se obtuvo de manera similar al descrito para el rojo oscuro de la muestra 1.

Fig. 10 Espectro Raman de zona rosada de la muestra 3.



Conclusiones

Las investigaciones realizadas por microespectroscopia Raman de las pinturas decorativas procedentes de fragmentos del *hypocaustum* de la villa romana de El Ruedo, sita en Almedinilla, al sur de España, nos han permitido obtener una nueva y valiosa información sobre los pigmentos empleados por los artistas locales. Como conclusión a este trabajo podemos decir que hasta siete pigmentos diferentes han sido identificados, bien en su forma pura o mezclados entre ellos en diferentes proporciones: azul egipcio, carbón, calcita, gipsita, hematites, goethita y tierra verde. La presencia de azul egipcio en la decoración de esta villa romana, que recordemos que se trata de un pigmento caro y difícil de conseguir en la época del Imperio Romano, puede, quizá, indicarnos un elevado estatus social de los habitantes de la villa y la riqueza de este asentamiento. El color más abundante en las pinturas es el rojo, en diferentes tonalidades. Para oscurecer o aclarar colores, bien el rojo el o el verde, se han empleado carbón o gipsita y/o calcita, respectivamente. La espectroscopia Raman también nos ha permitido determinar que el origen del carbón empleado es vegetal.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto MAT-2010-18778), Fondos Feder y a la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía, la concesión de ayudas para la realización de este trabajo.

Referencias

- Vandenabeele P, Edwards HGM, Moens L (2007) A decade of Raman spectroscopy in Art and Archaeology. *Chem Rev* 107:675-686.
- Vandenabeele P (2004) Raman spectroscopy in Art and Archeology. *J Raman Spectrosc* 35:607-609.
- Smith G, Clark RJH (2004) Raman microscopy in archeological science. *J Archeol Sci* 32:1137-1160.
- Colomban P, Sagon G, Faurel X (2001) Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and paintings. *J Raman Spectrosc* 32:351-360.
- Bouchard M, Smith DC (2003) Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. *Spectrochim Acta A* 59:2247-2266.
- Bell IM, Clark RJH, Gibbs PJ (1997) Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre~1850 AD). *Spectrochim Acta A* 53:2159-2179.
- Castro K, Pérez-Alonso M, Rodríguez-Laso MD, Fernández LA, Madariaga JM (2005) On-line FT Raman and dispersive Raman spectra data base of artists' materials (e-VISART) database. *Anal Bioanal Chem* 382:248-258.
- Fermo P, Piazzalunga A, De Vos M, Andreoli M (2013) A multi-analytical approach for the study of the pigments used in the wall paintings from a building complex on the Caelian Hill (Rome). *Appl Physics A* 25:2621-2630.
- Verità M, Maggetti M, Sagui L, Santopadre P (2013) Colors of roman glass: An investigation of the yellow setilia in the gorga collection. *J Glass Stud* 55:39-52.
- Westlake P, Siozos P, Philippidis A, Apostolaki C, Derham B, Terlixi A, Perdikatsis V, Jones R, Anglos D (2012) Studying pigments on painted plaster in Minoan, Roman and Early Byzantine Crete. A multi-analytical technique approach. *Anal Bioanal Chem* 402:1413-1432.
- Glozzio E, Cavari F, Damiani D, Memmi I (2012) Pigments and plasters from the roman settlement of thamusida (Rabat, Morocco). *Archaeometry* 54:278-293
- Clementi C, Ciocan V, Vagnini M, Doherty B, Tabasso ML, Conti C, Brunetti BG, Miliani C (2011) Non-invasive and micro-destructive investigation of the Domus Aurea wall painting decorations. *Anal Bioanal Chem* 401:1815-1826.
- Piovesan R, Siddall R, Mazzoli C, Nodari L (2011) The Temple of Venus (Pompeii): A study of the pigments and painting techniques. *J Archaeol Sci* 38:2633-2643
- Weber J, Prochaska W, Zimmermann N (2009) Microscopic techniques to study Roman renders and mural paintings from various sites. *Mater Charact* 60:586-593.
- Garofano I, Duran A, Perez-Rodriguez JL, Robador MD (2011) Natural earth pigments from Roman and Arabic wall paintings revealed by spectroscopic techniques. *Spectrosc Lett* 44:560-565.
- Moretto LM, Orsega EF, Mazzocchin GA (2011) Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings. *J Cultural Heritage* 12:384-391
- De Benedetto GE, Nicolì S, Pennetta A, Rizzo D, Sabbatini L, Mangone A (2011) An integrated spectroscopic approach to investigate pigments and engobes on pre-Roman pottery. *J Raman Spectrosc* 42:1317-1322.
- Aliatis I, Bersani D, Campani E, Casoli A, Lottici PP, Mantovan S, Marino IG (2010) Pigments used in Roman wall paintings in the Vesuvian area. *J Raman Spectrosc* 41:1537-1542.
- Edwards HGM, Middleton PS, Hargreaves MD (2009) Romano-British wall paintings: Raman spectroscopic analysis of fragments from two urban sites of early military colonization. *Spectrochim Acta A* 73:553-560.
- Boschetti C, Corradi A, Baraldi P (2008) Raman characterization of painted mortar in Republican Roman mosaics. *J Raman Spectrosc* 39:1085-1090.
- Sun J, Wu Z, Cheng H, Zhang Z, Frost RL (2014) A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite. *Spectrochim Acta A* 177:158-162.
- Vitruvius (1787) Los diez libros de Architectura. Translated by J. Ortiz y Sanz. Biblioteca de la Universidad de La Coruña.
- Wang Y, Alsmeyer DC, McCreery L (1990) Raman spectroscopy of carbon materials: Structural basis and observed spectra. *Chem Mater*, 2:557-563.
- Schwan J, Ulrich S, Batori V, Ehrhardt H, Silva SRP (1996) Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J Appl Physics* 80: 440-447.
- Gatta T, Campanella L, Coluzza C, Mambro V, Postorino P, Tomassette M, Visco G (2012) Characterization of black pigment used in 30 BC fresco wall paint using instrumental methods and chemometry. *Chem Central J* 52:1-9.
- Edwards HGM, Middleton PS, Villar, SEJ, De Faria DLA (2003) Romano-British wall-painting II: Raman spectroscopic analysis of two villa sites at Nether Heyford, Northants. *Anal Chim Acta* 484:211-221.
- Damiani D, Glozzio E, Memmi Turbanti I, Spangenberg JE (2003) Pigments and plasters discovered in the house of Diana (Cosa, Grosseto, Italy): An integrated study between art history, archaeology and scientific analyses. *Archeometry* 45:341-354.
- Edwards HGM, Farwell D.W. (2008) The conservational heritage of wall paintings and buildings: an FT-Raman spectroscopic study of prehistoric, Roman, mediaeval and Renaissance lime substrates and mortars. *J Raman Spectrosc* 39:985-992.
- Cristini O, Kinowski C, Turrell S (2009) A detailed micro-Raman spectroscopic study of wall paintings of the period AD 100-200: effect of atmospheric conditions on the alteration of samples. *J Raman Spectrosc* 41:1410-1417.
- Smith DS, Barbet A (1999) A preliminary Raman microscopic exploration of pigments in wall paintings in the Roman tomb discovered at Kertch, Ukraine, in 1981. *J Raman Spectrosc* 30: 319-324.
- Boschetti C, Corradi A, Baraldi P (2008) Raman characterization of painted mortar in Republican roman mosaics. *J Raman Spectrosc* 39: 1085-1090.
- Villar SEJ, Edwards HGM (2005) An extensive colour palette in Roman Villas in Burgos, Northern Spain: a Raman spectroscopic analysis. *Anal Bioanal Chem* 382:283-289.
- Criado Portal AJ, García Sánchez L, Penco Valenzuela F, Criado Martín AJ, Martínez García JA, Chamón Fernández J, Dietz C (2011) Estudio arqueométrico comparativo de muestras de pinturas con azul egipcio, procedentes de la tumba de Nefertari siglo XIII a.C. y del Balneum, termas romanas, siglos I a.C., I d.C. *Bol Soc Esp Ceram Vid* 50:161-168.
- Frost RL, Palmer SJ, Henry DA, Pogson R (2011) A Raman spectroscopic study of the 'cave' mineral ardealite $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J Raman Spectrosc* 42:1447-1454.
- Rodríguez A, Eremin K, Khandekar N, Stenger J, Newman R, Bazeta F. (2010) Characterization of calcium sulfate grounds and fillings of applied relief brocades by Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy. *J Raman Spectrosc* 41:1517-1524.
- Bearat H, Fuchs M, Maggett MM, Paunier D (Eds.) (1997) Roman wall painting: materials, techniques, analysis and conservation. Institute of Mineralogy and Petrography, Fribourg.
- Legodi MA, De Waal D (2007) The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes Pigments* 74:161-168.
- Baraldi P, Bonazzi A, Giodani N, Paccagnella F, Zannini P (2006) Analytical characterization of Roman plaster of the "Domus Farini" in Modena. *Archeometry* 48: 481-499.
- De Faria DLA, Silva SV, De Oliveira MT (1997) Raman Microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *J Raman Spectrosc* 28:873-878.