

Espectroscopía Raman en estudios arqueológicos

La identificación química es una parte importante del estudio de artefactos arqueológicos y obras de arte. Esta información se puede obtener a través del análisis Raman no destructivo directamente dentro del entorno en el que se descubren los artefactos. Esta información es extremadamente útil para formar la base para identificar los pigmentos, tintes y pinturas utilizados; indicando así cuándo y cómo se hizo una pieza, dando una idea del período de tiempo de la creación y sugiriendo la autenticidad del objeto.

La espectroscopia Raman se puede utilizar para medir vibraciones de frecuencia más baja (que, por ejemplo, FTIR) y esta región por debajo de 500 cm^{-1} proporciona información valiosa para la caracterización de minerales y materiales inorgánicos, como los pigmentos. Al analizar el espectro Raman, también podemos determinar las diferencias en las formas polimórficas de los pigmentos.

A medida que los espectrómetros Raman se han

vuelto más pequeños, ha aumentado la utilidad de la espectroscopia Raman en las investigaciones arqueológicas. La portabilidad del instrumento permite el análisis in situ sin necesidad de extraer muestras ni interrumpir sitios arqueológicos importantes. Instrumentos Raman portátiles como el La serie i-Raman® está equipada con una sonda de fibra óptica, lo que facilita el alcance de las muestras en diferentes entornos, incluso en aquellos que pueden estar fuera del alcance. La portabilidad del instrumento y la sonda de fibra óptica se pueden utilizar para medir muestras de diferentes formas y tamaños, sin necesidad de preparación de la muestra. La potencia del láser del sistema se puede ajustar en incrementos del 1 %, lo que permite el uso de una potencia láser baja (3 mW). Tal versatilidad con el control de potencia del láser hace que este sistema sea ideal para trabajar con muestras difíciles como pigmentos oscuros.

EJEMPLOS

Un estudio reciente utilizó raman portátil en la caracterización de pinturas prehistóricas en el Abrigo de los Chaparros (Albalate del Arzobispo, Teruel) en la Península Ibérica[1]. Las pinturas rupestres se encontraron en refugios al aire libre, lo que dificulta las mediciones Raman debido a la luz solar y el viento, así como al polvo y las costras que se han desarrollado en la superficie que pueden oscurecer la señal Raman

de los pigmentos. Se diseñó y utilizó en el estudio una tapa de gomaespuma flexible (tapa de Càrol) para minimizar estas interferencias ambientales en los espectros Raman. Un espectro recogido a la luz del día de los puntos de los dedos en la cueva se muestra en **Figura 1**, donde se aprecian picos de hematites (h) además de los atribuidos a costras que contienen whewellita (w) y yeso (g).



Figure 1. Espectro Raman del arte rupestre medido in situ a la luz del día con picos del pigmento hematita (h) y acumulaciones de yeso (g) y whewellita (w).

Los espectrómetros portátiles Raman de B&W Tek también se están utilizando en un estudio exhaustivo de los materiales utilizados en las yeserías de las bóvedas de la Sala de los Reyes de la Alhambra, uno de los lugares culturales más importantes de España[2,3]. Este trabajo, que lleva varios años en curso, es el estudio del material en las yeserías, centrándose en las tecnologías en la aplicación de las

yeserías y el deterioro que han sufrido a lo largo de los siglos. **Figura 2** muestra un esquema del Salón de los Reyes que indica la ubicación del instrumento Raman acoplado a un cabezal de microscopio en el andamio a 12 m sobre el suelo, así como imágenes de la instrumentación y el videomicroscopio con una platina motorizada sobre un trípode.



Figure 2. (a) Esquema de una sección vertical de una bóveda en el Salón de los Reyes con la altura del andamio que sostiene la instrumentación marcada. (b) instrumento Raman completo en la parte superior del andamio y (c) detalles de la sonda del microscopio en el trípode. Reproducido de la referencia 2 con permiso de The Royal Society of Chemistry.

Los espectros raman se midieron en las decoraciones de las bóvedas de estalactitas de la Alhambra sin retirar muestras, manteniendo así la integridad de este importante sitio del patrimonio cultural y pudiendo estudiar un área más grande del sitio. Estas decoraciones están construidas en yeso y decoradas en muchos colores que reflejan el estilo islámico. Se han identificado diferentes pigmentos típicos de la antigüedad, ya partir de los detalles de los espectros

del lapislázuli también se puede identificar el origen geográfico. El azul es un color predominante en el arte islámico y se origina a partir del mineral lazurita para formar el pigmento lapislázuli. **figura 3** muestra espectros de decoraciones azules en la bóveda y pigmentos azules naturales y sintéticos, todos los cuales tienen el pico característico del mineral lazurita a 548 cm^{-1} .



Figure 3. Espectros Raman de pigmentos azules, todos exhibiendo un pico característico de lazurita a 548 cm⁻¹.

Los pigmentos cinabrio y minio aportan el color rojo a la decoración de las bóvedas. Estos se encontraron en diferentes partes de las bóvedas y parecen usarse juntos en algunos motivos decorativos. Los espectros del cinabrio se recogieron sobre los sustratos de yeso. A partir de los datos recopilados, no solo se pueden identificar los pigmentos, sino también la degradación

que están experimentando. La coloración blanca debido al producto de degradación calomelano está presente y es detectable en los espectros Raman de cinabrio como se ve en **Figura 4**, que también incluyen señal a 1009 cm⁻¹ del yeso sobre el que se aplican los pigmentos.



Figure 4. Espectros Raman de pigmento cinabrio en buen estado y mostrando signos de degradación.

Muchas de las partes doradas de las decoraciones se han deteriorado y no están tan ampliamente presentes, por lo que el análisis in situ suele ser el único medio para caracterizar estas regiones de muestra limitadas (y a menudo de difícil acceso).3]. El

área negra en las bóvedas cerca del dorado es consistente con óxidos de estano, lo que sugiere que se usó papel de aluminio en lugar de oro en el dorado, quizás durante restauraciones posteriores.

CONCLUSIONES

La espectroscopía Raman portátil es una herramienta inestimable para el estudio de yacimientos arqueológicos, ya que permite un análisis in situ que minimiza el impacto de dichos estudios en importantes yacimientos culturales. La flexibilidad del uso de una sonda de fibra óptica y un microscopio de vídeo montado en trípode con un instrumento de peso ligero reduce la necesidad de muestreo y aumenta la capacidad de realizar medidas representativas en lo que pueden ser áreas de

muestreo muy grandes. Con la potencia del láser ajustable a niveles bajos, hay flexibilidad y control para trabajar con muestras difíciles de pigmentos oscuros. El contenido de información de la espectroscopia Raman está ayudando a comprender los materiales utilizados en la construcción y restauración de sitios arqueológicos importantes, y a comprender la degradación que se está produciendo, lo que debería ayudar en el trabajo de conservación y restauración.

RECONOCIMIENTOS

Se agradece el intercambio de la investigación realizada por los grupos cuyo trabajo se destaca aquí. Quisiera agradecer al Prof. Antonio Hernanz de la Universidad Nacional de Educación a Distancia en

Madrid, a la Prof. María José Ayora Canada de la Universidad de Jaén y a Arturo Prudencio de Microbeam.

REFERENCIAS

1. "Caracterización espectroscópica de costras interestratificadas con pinturas prehistóricas conservadas en abrigos rupestres a cielo abierto", A. Hernanz et al, J. Raman Spectrosc., 2014 45(11), 1236-1243. doi 10.1002/jrs.4535
2. "Investigación microespectroscópica Raman no invasiva in situ de yeserías policromadas en la Alhambra", A. Domínguez-Vidal, MJ de la Torre-López, R. Rubio-Doméne, MJ Ayora-Canada, Analista, 2012, 137(24), 5763-9. doi: 10.1039/c2an36027f.
3. "El oro en la Alhambra: estudio de materiales, tecnologías y procesos de descomposición en yeserías doradas decorativas", MJ de la Torre-López, A. Domínguez-Vidal, MJ Campos-Sunol, R. Rubio Domene, U. Schade y MJ Ayora-Canada, J. Raman Spectrosc., 2014, 45(11), 1052-1058. doi 10.1002/jrs.4454

CONTACT

Metrohm Argentina S.A.
Avda. Regimiento de
Patricios 1456
1266 Buenos Aires

info@metrohm.com.ar

CONFIGURACIÓN



Espectrómetro Raman portátil i-Raman Plus 785H

El i-Raman® Plus 785H forma parte de nuestra serie premiada de espectrómetros Raman portátiles i-Raman con nuestra innovadora tecnología de espectrómetro inteligente. Este espectrómetro Raman portátil utiliza un detector equipado con una matriz de CCD con una alta eficiencia cuántica, refrigeración termoeléctrica y elevado rango dinámico, y proporciona un funcionamiento excepcional con poco ruido, incluso con tiempos de integración de hasta 30 minutos. Por lo tanto, también se pueden medir las señales Raman débiles.

El i-Raman Plus 785H ofrece una combinación única de amplio rango espectral y alta resolución con configuraciones que permiten medidas de 65 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} . El pequeño tamaño del sistema, su diseño ligero y su bajo consumo de energía permiten el análisis Raman en el ámbito de investigación en todas partes. El i-Raman Plus está equipado con una sonda de fibra óptica para facilitar el muestreo y se puede utilizar con un soporte de cubeta, un microscopio de vídeo, un carro de rodillos dobles XYZ con soporte de sonda y nuestro software de análisis multivariado BWIQ® y el software de identificación BWID®. Con el i-Raman Plus, siempre tendrá una solución Raman de alta precisión para el análisis cualitativo y cuantitativo.



Cabezal de toma de muestras para el sistema Raman con microscopio de vídeo (785 nm)

Cabezal de toma de muestras para el sistema Raman con microscopio de vídeo para su uso con sondas Raman de B&W Tek para laboratorio e industria. Con iluminación LED coaxial para la alineación del objetivo y cámara de vídeo para la visualización de muestras. Compatible con los objetivos de los microscopios estándar. La sonda no se incluye y se vende por separado. La lente del objetivo no se incluye y se vende por separado. Configuración de 785 nm.