

ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE PINTURAS RUPESTRES DE LA CUEVA DE TITO BUSTILLO (RIBADESELLA, ASTURIAS)

SPECTROSCOPIC STUDY OF ROCK ART PAINTINGS FROM THE CUEVA DE TITO BUSTILLO (RIBADESELLA, ASTURIAS)

Antonio Hernanz Gismero^{1*}, José M. Gavira-Vallejo¹, Santiago Martín¹

Ángel Maroto-Valiente²

Rodrigo de Balbín-Behrmann³, Jose J. Alcolea-González³, Primitiva Bueno Ramírez³

Resumen:

Tres pictografías de la Cueva de Tito Bustillo se han estudiado por microespectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica y microscopía electrónica y espectrometría de dispersión de energía de rayos X. Todas ellas se relacionan con las fases antiguas de la decoración de la cueva. Hematites de dos tamaños de grano (<1 y <10 μm) es el principal componente de las pictografías. Hidroxiapatito, anatasa y carbón amorfo aparecen como componentes adicionales en algunas de ellas. Calcita, cuarzo- α y minerales arcillosos se usan como materiales de relleno. No se han detectado aglutinantes orgánicos. Considerando los componentes principales, tamaño de grano y fases secundarias de los materiales pictóricos, se concluye que la veta de ocre de la cueva no se usó para hacer las pinturas de esta cronología. Dos de las pictografías analizadas parecen haber sido pintadas con un mismo tipo de pintura.

Palabras Claves: Microscopía Raman; MEB/EDX; espectroscopía fotoelectrónica; pigmentos; pinturas prehistóricas

Abstract:

Three pictographs from the Tito Bustillo cave have been studied by Raman microspectroscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electronic microscopy combined with energy dispersive X-ray spectrometry. All the samples can be associated with the oldest cave decoration phases. Haematite of two granular sizes (<1 and <10 μm) is the main component of the pictographs. Hydroxyapatite, anatase and amorphous carbon appear as additional components in some of them. Calcite, α -quartz and clay minerals are used as filler materials. No organic binders have been detected. Considering the main components, granular size, and secondary phases of the pigments it is concluded that the ochre quarry of the cave was not used to make the paintings of this chronology. Two of the analysed figures of this cave seem to have been painted with the same type of paint.

Keywords: Raman microscopy; SEM/EDX; XPS; pigments; prehistoric paintings

(*) Correspondencia a: Antonio Hernanz Gismero, ahernanz@ccia.uned.es

(1) Departamento de Ciencias y Técnicas Fisicoquímicas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED. Paseo Senda del Rey 9, E-28040 Madrid, España.

(2) Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED. Paseo Senda del Rey 9, E-28040 Madrid, España.

(3) Área de Prehistoria, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Alcalá Colegios 2, E-28801 Alcalá de Henares, Madrid, España.

1. INTRODUCCIÓN

La microespectroscopía Raman, denominada también simplemente microscopía Raman, es una potente herramienta para la identificación de la composición de materiales pictóricos prehistóricos, especialmente si se combina con técnicas auxiliares (Hernanz *et al.*, 2015). La caracterización de pigmentos, aglutinantes, sustratos y costras es esencial para considerar posibles relaciones entre pictografías, dataciones por radiocarbono e investigar posibles procesos de degradación, así como aconsejar adecuadamente sobre la conservación de estos valiosos restos de nuestro pasado (Ruiz *et al.* 2006, 2012; Hernanz *et al.* 2014, 2016a, 2016b; Iriarte *et al.* 2017, 2018). Pictografías de la Cueva de Tito Bustillo seleccionadas siguiendo criterios de relevancia arqueológica han sido objeto de estudio mediante microscopía Raman, microscopía

electrónica de barrido combinada con dispersión de energía de rayos X (MEB/EDX) para identificar la composición de la paleta de pigmentos usada (Fig. 1). Asimismo, se ha estudiado una muestra procedente de la cantera de ocre situada a la entrada de la cueva que podría haberse usado como material pictórico. Esta cantera de ocre fue previamente estudiada por técnicas de petrografía, difracción de rayos X (XRD), MEB/EDX y espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) (Navarro *et al.* 2003a; Navarro 2003b; Iriarte *et al.* 2009). En el presente estudio se ha obtenido información complementaria mediante microscopía Raman, espectroscopía infrarroja, XRD, y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) (Hernanz *et al.* 2012). Los resultados pueden proporcionar una interesante información sobre las tecnologías usadas por los artistas del Paleolítico y las características de los pigmentos usados.

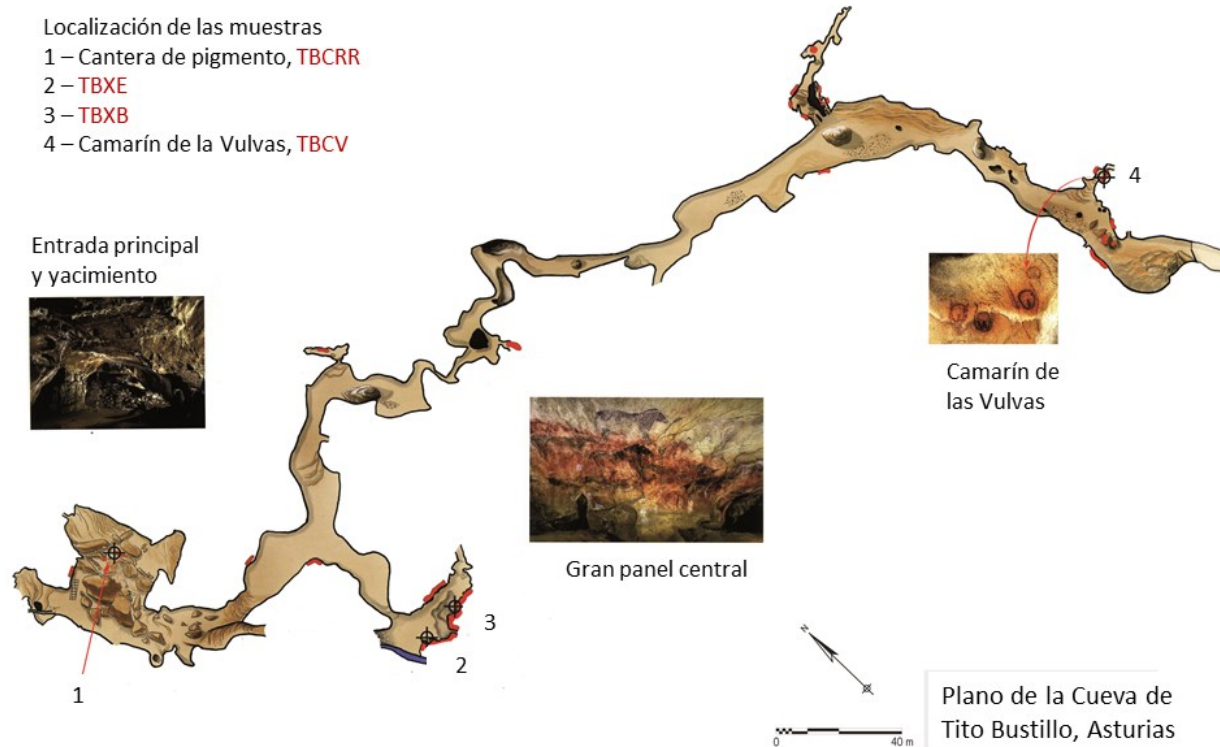


Figura 1. Plano de la Cueva de Tito Bustillo. Se indican las localizaciones de los puntos de muestreo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La extracción de micromuestras y los estudios mediante microscopía Raman y MEB/EDX se han efectuado siguiendo un protocolo descrito en publicaciones previas (Hernanz 2006a, 2007, 2008, 2010a). Sólo se mencionan a continuación detalles experimentales específicos. Como se ha dicho, la cueva se ha muestreado de acuerdo con criterios de interés arqueológico, apariencia gráfica y características de la superficie rocosa. Una micromuestra de pigmento (tamaño inferior a 1 mm^2) se ha extraído de cada motivo. La localización de los lugares de extracción dentro de la cueva se muestra en la Figura 1. Los puntos donde se hizo el muestreo se indican en las Figuras 2 y 3. Se han extraído muestras de pigmento rojo de tres figuras de la cueva de Tito Bustillo (TB): figura 18 del conjunto III

del Camarín de las Vulvas (TBCV-III-18), figura 17 del panel XB de la sala principal (TBXB-17) y una mancha roja junto a la figura 95 del panel XE de la misma sala (TBXE-n95). Posiciones indicadas en las Figuras 3(a)-(c). Se extrajo adicionalmente una muestra de unos 100 g de un bloque de ocre en proceso de la cantera de ocre (Fig. 3(d)) dentro de la cueva de Tito Bustillo (TBCRR).

El estudio por microscopía Raman de las muestras se ha realizado en un espectrómetro LabRam-IR HR-800 acoplado a un microscopio Olympus BX41. Se ha usado como fuente de excitación la línea a 632,8 nm de un láser de He/Ne con una potencia de 695 mW (objetivo 50x LWD) medida en la posición de la muestra. La resolución espectral media en el intervalo de desplazamiento Raman de 100 a 1700 cm^{-1} fue de 1 cm^{-1} (distancia

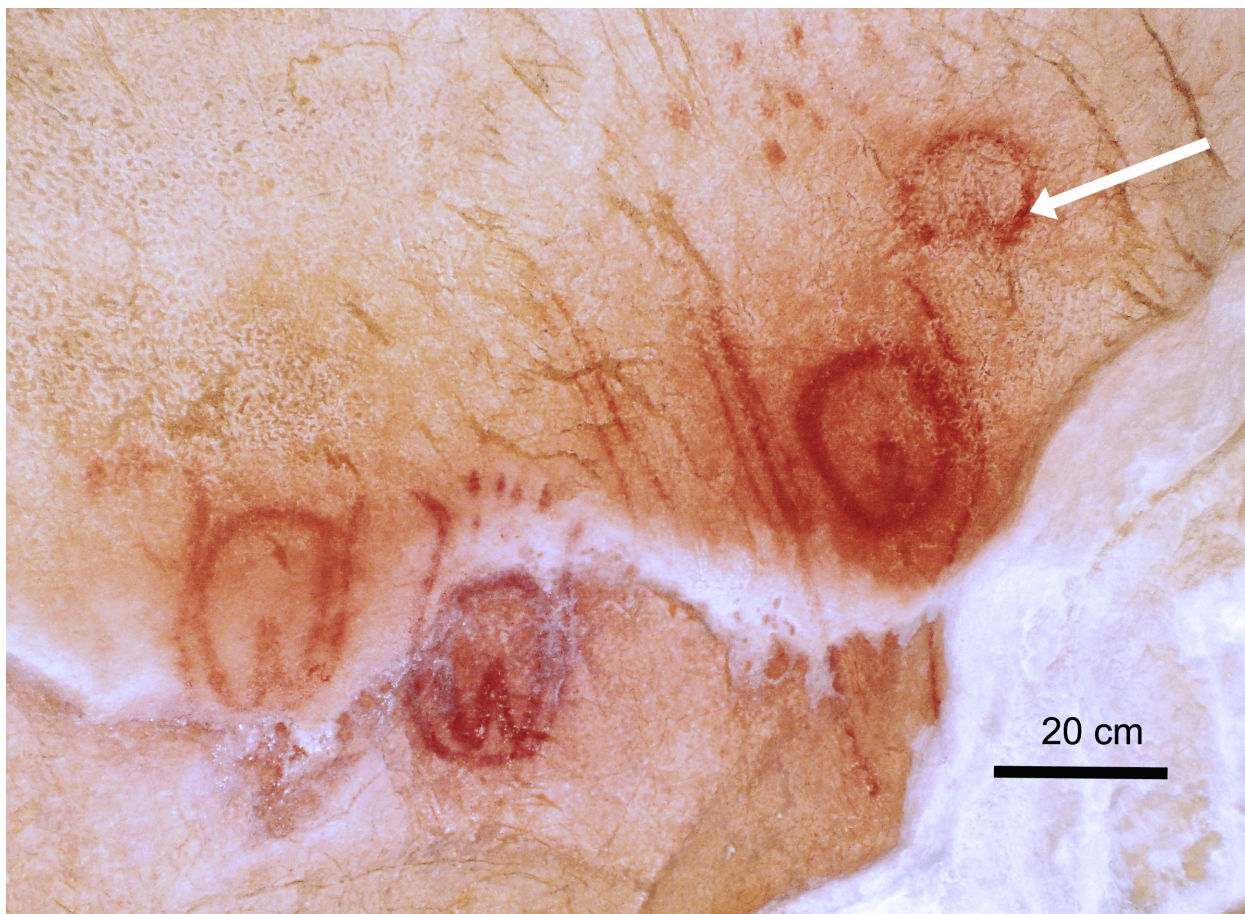


Figura 2. Pinturas del Camarín de las Vulvas. La flecha blanca indica el punto de muestreo TBCV.

focal 800 mm, red de difracción de 1800 líneas mm^{-1} y apertura del iris confocal de 100 μm). Estas condiciones implican un poder de resolución lateral de ~ 5 mm (objetivo 50 \times LWD). Se ha usado un tiempo de integración de entre 2 y 30 s y hasta 64 acumulaciones de espectros para alcanzar una relación señal/ruido aceptable. La linealidad del espectrómetro se ajustó con la emisión de las lámparas fluorescentes del laboratorio (posición de orden cero) y las líneas a 640,22 y 837,76 nm de una lámpara de neón. La confocalidad del microscopio se refinó con la línea a 519,97 cm^{-1} de una oblea de silicio. El calibrado en número de ondas se llevó a cabo con patrones de 4-acetamidofenol, naftaleno y azufre (ASTM 2019) en el intervalo de 150 a 3100 cm^{-1} . Dando lugar a una desviación media de $1,07 \pm 0,48$ cm^{-1} (t_{Student} 95%). Para conseguir espectros representativos, ha sido necesario obtener, al menos, 30 espectros Raman de cada micromuestra. La abundancia de cada componente se ha estimado a partir del número de partículas o áreas en las que se ha identificado dicho componente. No se ha aplicado ninguna técnica de suavizado a los espectros. El programa GRAMS/AI v.7.00 (Thermo Electron Corporation, Salem, NH, USA) se ha usado para ayudar a determinar los números de ondas correspondientes a los picos observados y la línea base espectral apropiada.

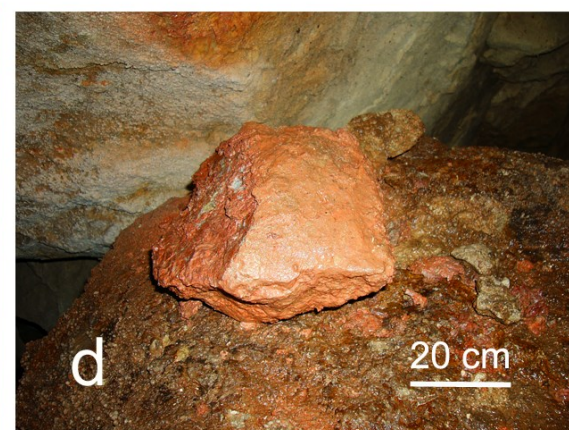
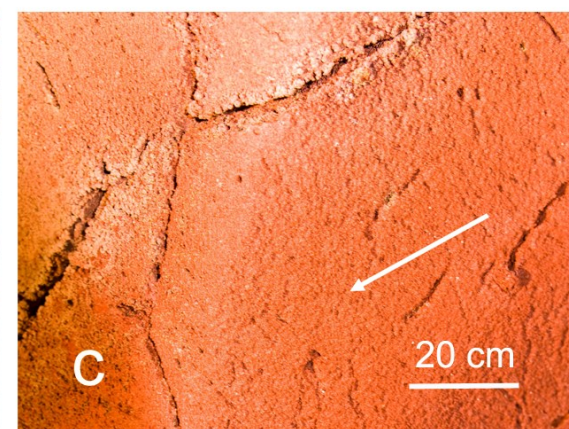
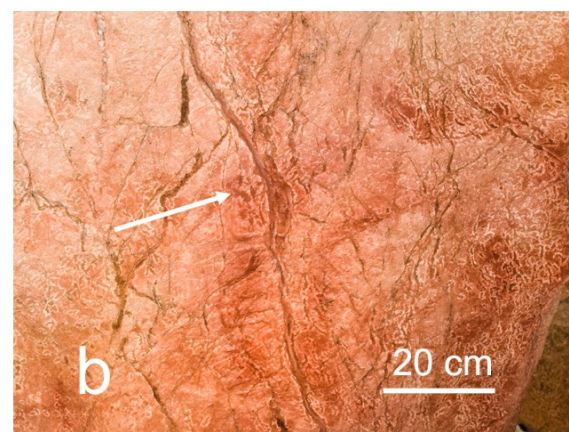
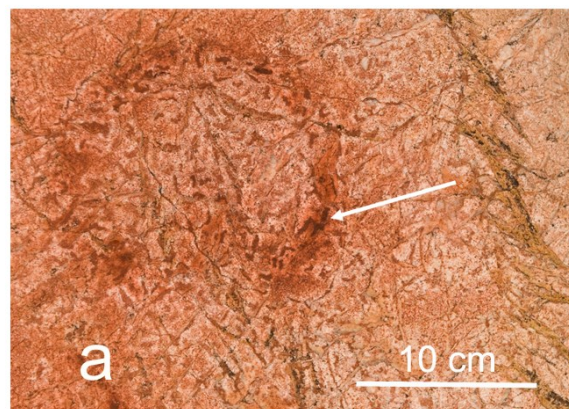


Figura 3. Pictografías de la Cueva de Tito Bustillo (TB: a, b, c, d) indicando los puntos de muestreo. (a) TB, Camarín de las Vulvas, conjunto III, figura 18 (TBCV-III-18); (b) TB, sala principal, panel XB, figura 17 (TBXB-17); (c) TB, sala principal, panel XE, junto a la figura 95 (TBXE-n95); (d) TB, bloque de la cantera de ocre (TBCRR).

Los microanálisis de rayos X se han llevado a cabo en un espectrómetro EDX Rontec Xflash Detector 3001, refrigerado por efecto Peltier, sin ventana de berilio, y acoplado a un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3000N (con detector de electrones secundarios Everhart-Thornley) operando con una resolución de 3 nm. Se ha usado una distancia de trabajo de 4 mm, aplicando un voltaje de 30 kV y a una presión de $1,5 \times 10^{-3}$ Pa.

Se han empleado solamente técnicas no destructivas (microscopía Raman y MEB/EDX sin recubrimiento Au-Pd o C de las muestras) para analizar las micromuestras de las pictografías. Se conservan tal y como fueron extraídas para posibles estudios futuros. Sin embargo, la macromuestra TBCRR se ha estudiado adicionalmente por espectroscopía infrarroja (IR), XRD y XPS. Se ha molturada para analizarla por estas técnicas. Su espectro infrarrojo se obtuvo a partir de una pastilla de KBr con 2 mg de muestra molturada en 300 mg de KBr desecado. Para ello se usó un espectrómetro FTIR Bomem MB-100 registrando un intervalo de 4000 a 750 cm^{-1} con una resolución espectral de 2 cm^{-1} . Se adicionaron hasta 100 interferogramas para conseguir una buena relación señal/ruido.

El registro XRD de la macromuestra de la cantera de ocre se ha obtenido en un equipo Rayflex XRD3100 utilizando rayos X $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) y un filtro de Ni. Se han empleado pasos de $0,01^\circ$ y estableciendo un tiempo de 2 s por paso. Los espectros XPS se han obtenido mediante un espectrómetro Omicron equipado con un analizador electrónico multicanal hemisférico y una fuente de rayos X $\text{MgK}\alpha$ no monocromática con una energía radiante de $1253,6 \text{ eV}$ a 150 W y una energía por paso de 20

eV. Se preparó una pequeña pastilla de entre 5 y 15 mm de diámetro con la muestra prensada. La pastilla, montada en un soporte, se introdujo en una cámara donde se evacuó durante 6-8 h para alcanzar un vacío dinámico inferior a 10^{-8} Pa antes del análisis. Los resultados espectroscópicos se han analizado mediante el programa CASA XPS y la base de datos RSF para el ajuste de picos y la corrección de fondo espectral Shirley. La energía de enlace se refiere al pico accidental C 1s a 285 eV .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1. Hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es el principal componente del pigmento usado en todas las pictografías estudiadas (Fig. 4). Se trata de un mineral muy común en pinturas prehistóricas (Ospitali *et al.* 2006; Hernanz *et al.* 2006a, 2006b, 2008, 2010b; Smith *et al.* 1999; Prinsloo *et al.* 2008; Tournié *et al.* 2011). Por ello, sus características espectroscópicas y morfológicas, componentes adicionales, fases secundarias con otros minerales (Fig. 5) y elementos presentes en la pintura deberían considerarse para establecer posibles relaciones entre diferentes pictografías o yacimientos arqueológicos. En la Tabla 2 se recogen señales representativas de los pigmentos estudiados. La muestra de ocre TBCRR muestra claras diferencias con el resto de pigmentos. El desplazamiento observado hacia bajo número de ondas y el ensanchamiento de la banda Raman a 400 cm^{-1} de TBCRR indica que este pigmento contiene hematites muy desordenada, es decir, de una estructura intermedia entre hematites y goethita (Ospitali *et al.* 2006). Sin embargo, en las demás muestras se observan estructuras cristalinas de hematites más

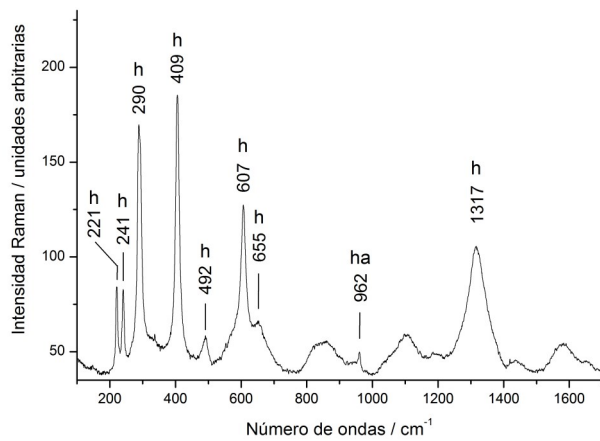


Figura 4. Espectro Raman de un punto representativo de las micromuestras de pigmento rojo de la Cueva de Tito Bustillo: TBCV-III-18, hematites con una pequeña cantidad de hidroxiapatito. Se ha aplicado corrección de línea base al espectro. Etiquetas: h, hematites; ha, hidroxiapatito.

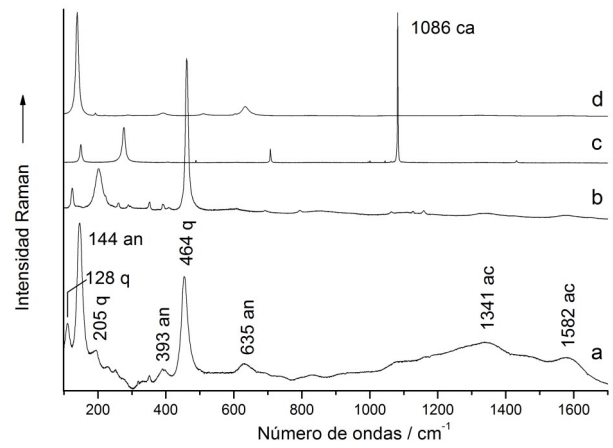


Figura 5. Espectros Raman representativos de puntos de las muestras extraídas de la Cueva de Tito Bustillo: (a) TBCRR, clasto de roca roja con cuarzo- α , anatasa y carbón amorfo; (b) TBXB, cuarzo- α ; (c) TBCV-III-18, calcita; y (d) TBXE, anatasa. Se ha aplicado corrección de línea base al espectro a. Etiquetas: ac, carbón amorfo; an, anatasa; ca, calcita; q, cuarzo- α .

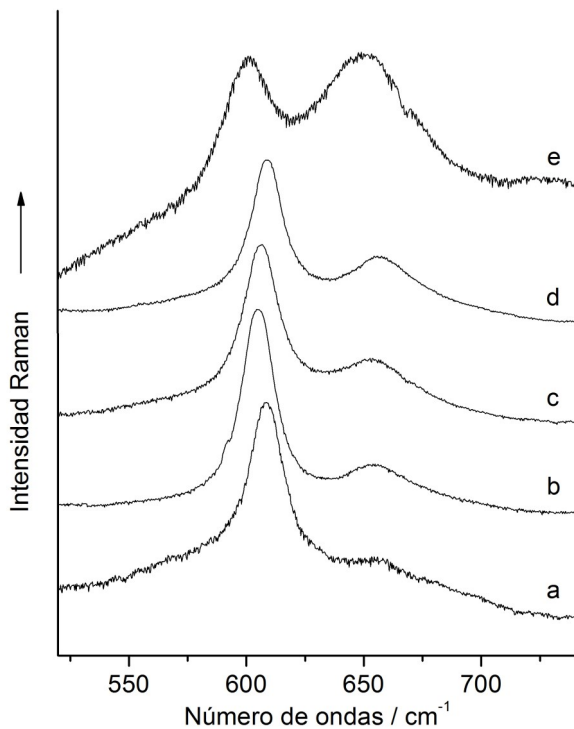


Figura 6. Espectros Raman representativos en el intervalo 520-740 cm^{-1} de partículas de hematites de las muestras: (a) TBXB; (b) TBXE; (c) TBCV-III-18; y (d) TBCRR.

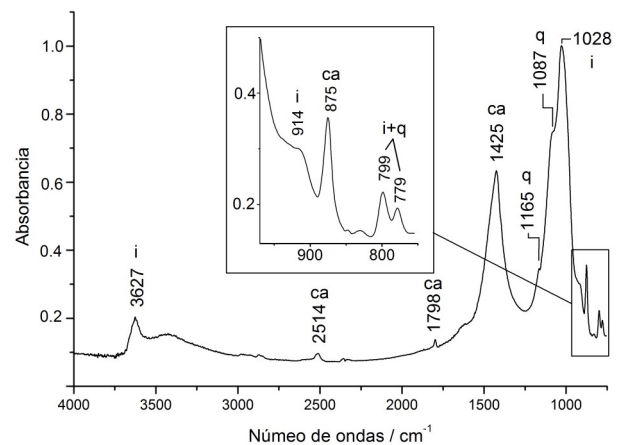


Figura 7. Espectro IR de la muestra TBCRR de la cantera de ocre de la Cueva de Tito Bustillo. Pastilla de KBr con 2 mg de muestra en 300 mg de KBr. Etiquetas: ca, calcita; q, cuarzo- α ; i, illite.

ordenadas. Detalles adicionales en las señales Raman de TBCRR, Tabla 2, confirman que esta posible fuente de pigmento difiere notablemente de los pigmentos usados en las pictografías estudiadas. El perfil espectral de las partículas de hematites de las diferentes muestras en la región de $520\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 6) es otra indicación del posible desorden de la estructura cristalina del hematites (Bersani *et al.* 1999, Wang *et al.* 2007, Froment *et al.* 2008, Zoppi *et al.* 2008). La banda de hematites a $\sim 607\text{ cm}^{-1}$ (modo de simetría E_g) aparece en esta región, pero en estructuras desordenadas puede observarse una nueva banda hacia $\sim 655\text{ cm}^{-1}$. Esta nueva banda se asignó a magnetita o maghemita asociadas a hematites en ocre (Bikiaris *et al.* 1999, Ospitali *et al.* 2006). Sin embargo estudios hechos calentando hematites asignan esta banda a un modo óptico longitudinal E_v activo en IR, pero observable en Raman debido a la alteración de la simetría en las estructuras desordenadas (de Faria *et al.* 1997, Lofrumento *et al.* 2012). En la Figura 5 puede verse un aumento progresivo de la intensidad de la banda a $\sim 655\text{ cm}^{-1}$ en el doblete $607\text{-}655\text{ cm}^{-1}$ para el pigmento usado en las diferentes muestras. Una vez más, TBCRR se revela como la muestra que contiene hematites con la estructura cristalina más desordenada.

El tamaño de grano de las partículas, Tabla 1, se ha determinado a partir de imágenes microscópicas. El hematites usado en la muestra del Camarín de las Vulvas, TBCV-III-18, fue procesado hasta alcanzar un tamaño de grano muy fino, menor de $1\text{ }\mu\text{m}$, lo que indica una técnica compleja para preparar el pigmento. Sin embargo, en las demás muestras, incluida la TBCRR, se aprecian mayores tamaños de grano, inferiores a $10\text{ }\mu\text{m}$ en

todos los casos. En todas las muestras se han detectado también partículas de calcita (Tabla 1 y Fig. 5(c)), algo esperado, ya que la cueva es de tipo kárstico. Aún más, el Mar Cantábrico y el Rio Sella están junto a la cueva, y el uso de conchas de moluscos molturadas para preparar pinturas prehistóricas ha sido publicado en estudios previos (Balbín-Behrmann *et al.* 2003a, 2003b). En la muestra TBCRR abundan las partículas de cuarzo- α , pero se observan muy pocas en las micromuestras TBXB-17 y TBXE-n95, y ninguna en la TBCV-III-18 (Fig. 5(b) y Tablas 1 y 2). Asimismo, se detectan algunas partículas de anatasa, TiO_2 , en TBCRR y TBXE-n95 (Fig. 5(d) y Tablas 1 y 2)). En algunos espectros de TBCV-III-18 (Fig. 4) aparece una banda muy débil a 962 cm^{-1} . Esta banda podría asignarse a hidroxipatito, lo que sugeriría la adición de pequeñas cantidades de huesos calcinados a la pintura, algo que se ha observado previamente en otras pinturas prehistóricas (Hernanz *et al.* 2008). Por otro lado, se aprecian las anchas bandas D1 y G de carbón amorfo a 1341 y 1582 cm^{-1} respectivamente (Smith *et al.* 1999, Beyssac *et al.* 2003, Hernanz *et al.* 2008) en los espectros de TBCRR (Fig. 5). Este material de carbono estructuralmente desordenado podría ser debido a restos de materia orgánica, o bien hollín, presentes en la cantera de ocre (muestra TBCRR). La mayoría de las muestras dan lugar a espectros Raman con un intenso fondo de espectral de radiación de fluorescencia, excepto en los espectros de TBCV-III-18 que muestran un fondo más débil. La presencia de minerales arcillosos en las muestras puede motivar esta radiación de fluorescencia (Hernanz *et al.* 2010a). Se han usado técnicas auxiliares, como espectroscopía IR, XRD, XPS y EDX, para aclarar este punto y conseguir información adicional sobre las muestras.

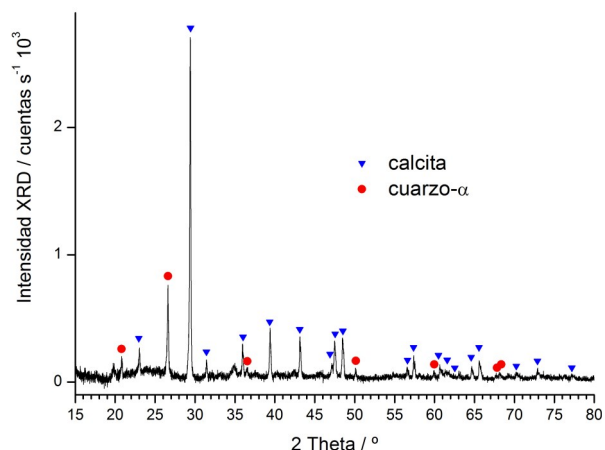


Figura 8. Registro XRD de TBCRR en el que se muestran picos de calcita (▼) y cuarzo- α (●). Los picos muy débiles que se advierten a 20° y 35° podrían asignarse a illita.

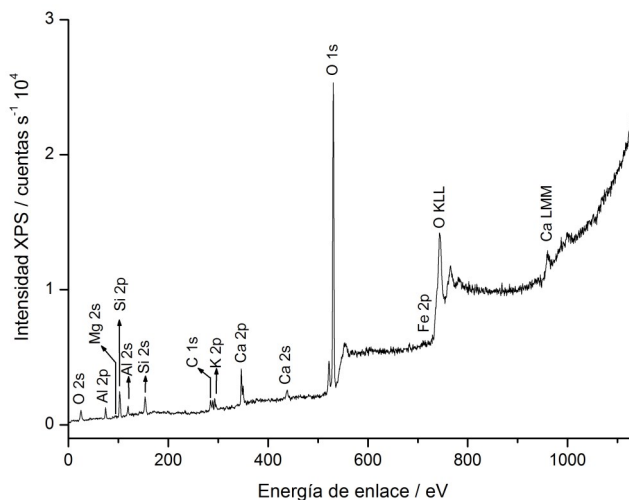


Figura 9. Espectro XPS de TBCRR. La región C 1s – K 2p se expande en la Figura 10.

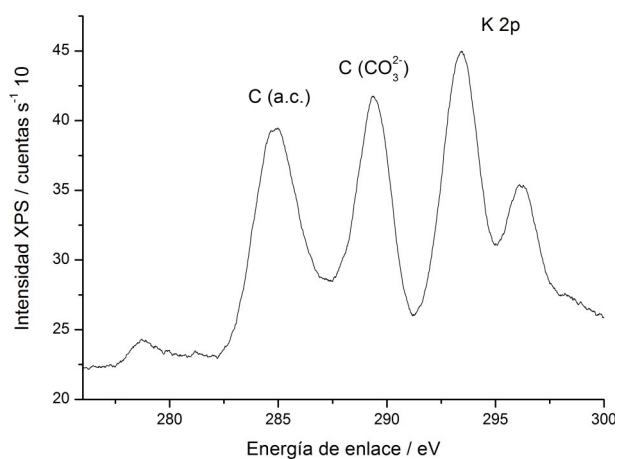


Figura 10. Espectro XPS de la muestra TBCRR, región C 1s – K 2p expandida. Los picos C 1s de carbón amorfo y el anión carbonato se diferencian claramente.

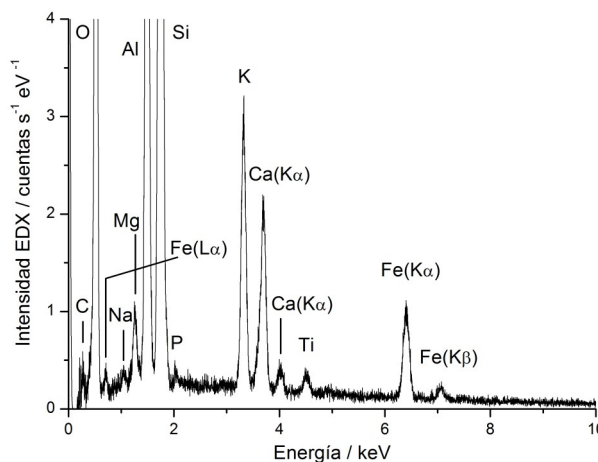


Figura 11. Espectro EDX de la muestra TBCRR procedente de la cantera de ocre de la Cueva de Tito Bustillo. El eje de ordenadas se ha expandido para apreciar picos de los elementos menos abundantes.

El espectro IR de la muestra TBCRR (Fig. 7) proporciona información sobre los principales componentes del bloque de ocre (Fig. 3(d)). Las bandas IR a 1425 y 875 cm^{-1} son debidas a los modos de tensión antisimétrica ν_3 (E_u) y flexión fuera del plano ν_2 (A_{2u}) de la calcita respectivamente (White 1974, Jones *et al.* 1993). Las bandas débiles a 1799 y 2514 cm^{-1} son también debidas a calcita (Jones *et al.* 1993). Los hombros espectrales a 1087 y 1165 cm^{-1} se asignan a bandas de cuarzo- α , así como las

bandas que aparecen a 799 y 779 cm^{-1} (Moenke 1974). La presencia de filosilicatos dioctaédricos, frecuentemente encontrados en minerales arcillosos como la illita y montmorillonita (Moenke 1974), podría explicar las bandas adicionales observadas en el espectro IR de TBCRR. La banda intensa a 1028 cm^{-1} puede asignarse a la vibración de tensión antisimétrica Si–O–(Al) de la illita (Moenke 1974, IRUG 2019, Mineral 2019). A este mineral arcilloso puede asignarse también el hombro a 914 cm^{-1} , así

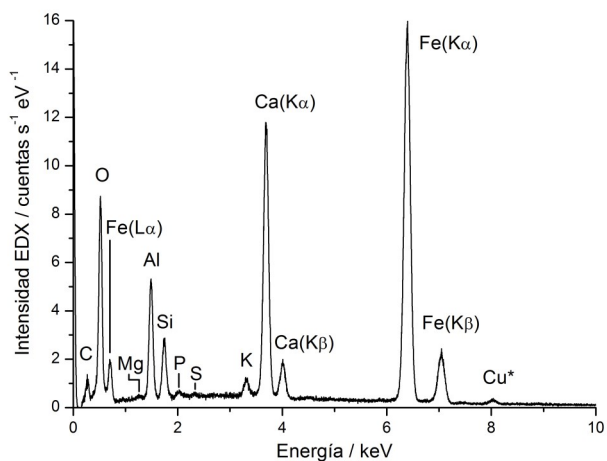


Figura 12. Espectro EDX del pigmento TBCV-III-18 de la cueva de Tito Bustillo.

(* Pico debido al soporte de cobre usado para la micromuestra.

como contribuciones adicionales a las bandas que aparecen a 799 y 779 cm^{-1} . La ancha absorción entre 3300 y 3800 cm^{-1} con un máximo a 3627 cm^{-1} puede atribuirse al modo de tensión O-H de estos minerales arcillosos.

El registro XRD de TBCRR (Fig. 8) confirma que la calcita y el cuarzo- α son abundantes en la roca de ocre. No obstante, señales muy débiles que se observan a 20° y 35° sugieren la presencia de illita (Daniels *et al.* 1990). De igual manera, un pico muy débil de hematites puede entreverse a unos 33° (2θ), pero su relación señal/ruido es tan pobre que su correspondiente asignación no se ha incluido en la Figura 8. Estudios XRD sobre esta fuente de ocre no detectaron óxidos de hierro (Navarro *et al.* 2003a, Navarro 2003b, Iriarte *et al.* 2009) lo que indica que la concentración de estos minerales es inferior al límite de detección de $\sim 2\%$ en peso.

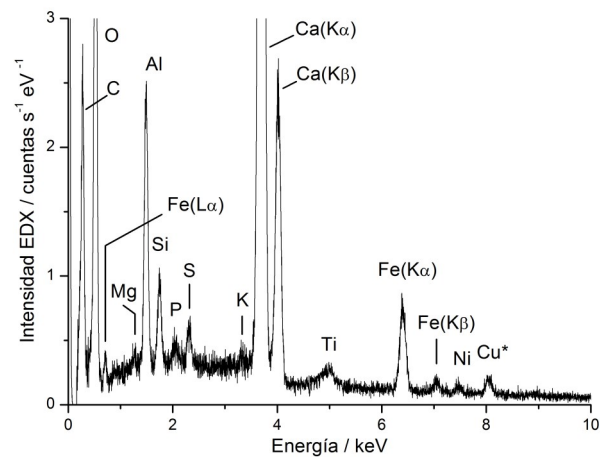


Figura 14. Espectro EDX del pigmento TBXE-n95

de la cueva de Tito Bustillo. El eje de ordenadas se ha expandido para apreciar picos de los elementos menos abundantes. (* Pico debido al soporte de cobre usado para la micromuestra.

Los picos XPS de K, Mg y Al presentes en el espectro de TBCRR (Fig. 9), junto con los de Fe, Si y O son señales adicionales de la presencia de minerales arcillosos como la illita en la muestra TBCRR. Los picos de Ca, O, Fe y C confirman los resultados obtenidos por microscopía Raman y espectroscopía IR. Un examen detallado de la región de los picos de C y K (Fig. 10) muestra dos picos C 1s diferentes correspondientes a carbono orgánico e inorgánico. El primero de ellos, hacia 285 eV, es debido a carbono amorfo, detectado previamente por microscopía Raman, y el segundo, hacia 289 eV, al carbono del anión carbonato, CO_3^{2-} , de la calcita.

El espectro EDX de TBCRR (Fig. 11) muestra dos picos significativos de K, Al y Mg junto con otros de Fe, Si y O. Este es otro signo adicional de la presencia de illita en TBCRR. El pico de Ti confirma la detección de anatasa por microscopía Raman. Está presente también en esta muestra una pequeña cantidad de P, según se infiere de un pico

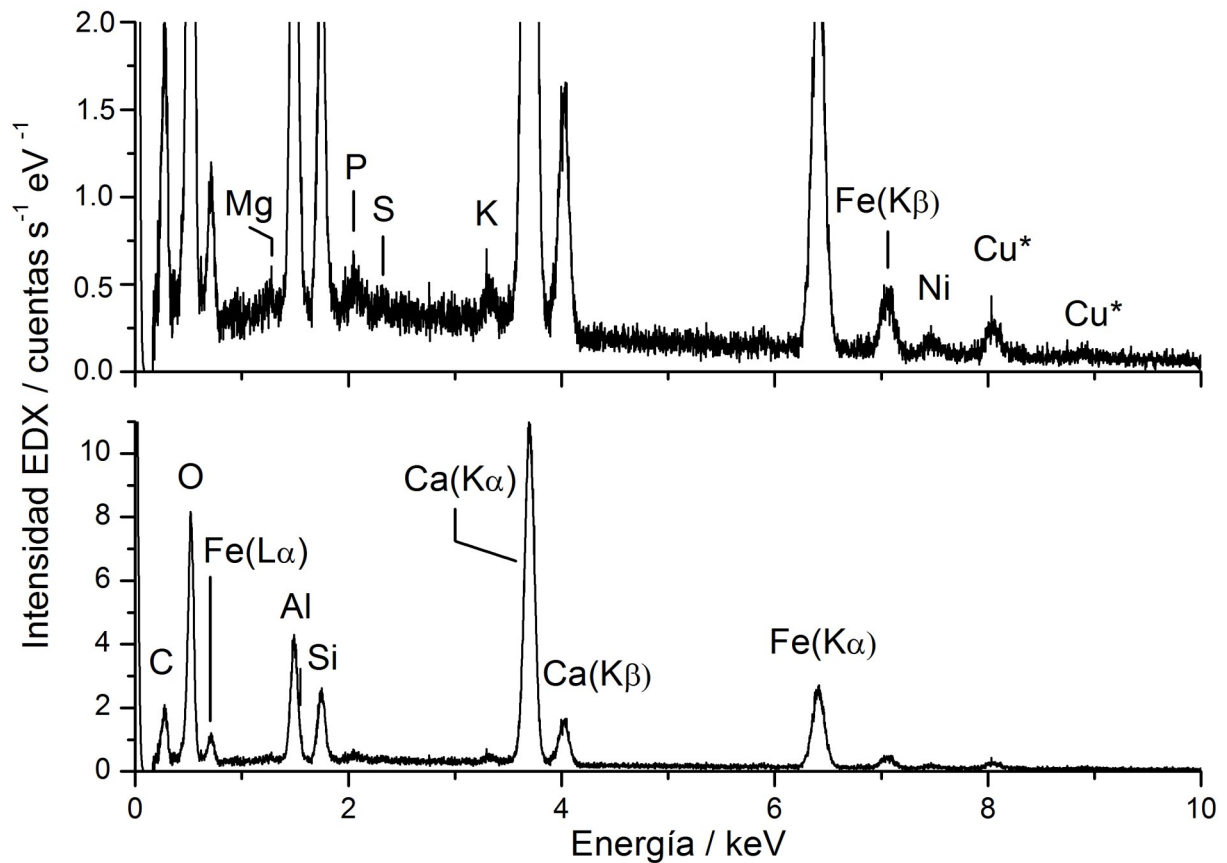


Figura 13. Espectro EDX del pigmento TBXB-17 de la cueva de Tito Bustillo. Arriba, expansión en ordenadas. (*) Pico debido al soporte de cobre usado para la micromuestra.

muy débil de este elemento. Los demás picos del espectro EDX corroboran los resultados obtenidos previamente por microscopía Raman, espectroscopía IR, XRD y XPS. Los espectros EDX de TBCV-III-18, TBXB-17 and TBXE-n95 (Figs. 12-14) confirman también los resultados conseguidos anteriormente sobre las pinturas de la Cueva de Tito Bustillo. No obstante, es importante advertir que se detectan pequeñas cantidades de P y S en todas estas muestras. Mediante microscopía Raman sólo se ha detectado hidroxiapatito en TBCV-III-18. Pequeñas cantidades de Ni se observan en los espectros EDX de TBXB-17 y TBXE-n95, pero no en el de TBCV-III-18. Estos resultados ponen de manifiesto claras diferencias entre TBCV-III-18 y las otras dos muestras, procedentes de distintas pictografías. Más aún, no se ha detectado cuarzo- α

en TBCV-III-18, el tamaño de las partículas de hematites en esta muestra difiere de las demás, Tabla 1, ni tampoco se observan señales de anatasa, Ti y Na. Por ello, podemos establecer que el pigmento usado en la pintura TBCV-III-18 no se obtuvo de la cantera de ocre (TBCRR), y este pigmento es marcadamente diferente a los usados en las pictografías TBXB-17 y TBXE-n95. Aunque apenas se aprecian algunas partículas de anatasa en TBXE-n95, y sólo picos muy débiles de Ti en su correspondiente espectro EDX (Fig. 14), los resultados obtenidos (Fig. 6 y Tablas 1 y 2) indican que estas dos últimas figuras podrían haberse pintado con el mismo tipo de pigmento. La presencia de Ni en sus correspondientes muestras sugieren que otra fuente, distinta de la cantera de ocre (TBCRR), se usó como pigmento para estas dos pictografías.

Tabla 1. Resultados obtenidos de muestras de pigmentos de pictografías paleolíticas seleccionadas de la Cueva de Tito Bustillo (TB). Tanto componentes como elementos en fases secundarias se especifican en orden de abundancia.

Muestra	Componentes	Tamaño de grano	Elementos en fases secundarias
TBCV-III-18	hematites, calcita, hidroxiapatito, arcilla	c.h. $\phi < 1mm$ c.c. $\phi < 10mm$	K, P, Mg, S
TBxB-17	hematites, calcita, cuarzo- α , arcilla	c.h. $\phi < 10mm$ c.q., c.c. $\phi < 50mm$	P, K, Ni, Mg, S
TBXE-n95	calcita, hematites, arcilla, cuarzo- α , anatasa	c.h. $\phi < 10mm$ c.q., c.c. $\phi < 50mm$	S, P, Ni, Mg, K
TBCRR	cuarzo- α , arcilla, calcita, hematites, anatasa, c.a.	c.h. $\phi < 10mm$ c.q., c.c. $\phi < 100mm$	P, Na

Abreviaturas: c.a. carbón amorfo, c.c. cristales de calcita, c.h. cristales de hematites, c.q. cristales de cuarzo- α

Tabla 2. Señales Raman representativas de pigmentos rojos de la Cueva de Tito Bustillo. Bandas observadas en cm^{-1} . Los números de onda entre paréntesis

	Muestra			
	TBCV-III-18	TBxB-17	TBXE-ng5	TBCRR
Cuarzo- α		(124 w)	(123 w)	
Anatasa			(139 vs)	(140 vs)
Calcita	(151 vw)	(152 w)	(150 w)	150 w
Anatasa			(192 vvw)	
Cuarzo- α		(201w)	(201w)	
Haematites	222 m	222 s	221 vs	218 w
	243 w	242 w	241 vw	237 vvw
Cuarzo- α		(262 vvw)	(260 vvw)	
Calcita	(278 m)	(278 m)	(276 m)	276 m
Anatasa			(289 vvw)	
Haematites	290 vs	287 vs	287 m	286 m
	295 sh	295 sh	294 sh	
Cuarzo- α		(351 vvw)	(351 vvw)	
		(392 vvw)	(390 vvw)	
Anatasa			(393 vvw)	
Cuarzo- α		(462 vs)	(460 vs)	460 vs
Haematites	409 s	412 s	412 m	400 m
FWHH*	13	13	12	21
	494 w	494 w	495 vw	
Anatasa			(511 vvw)	
Haematites	609 m	607 m	606 w	601 m
Anatasa			(634 vvw)	
Wüstita				
Haematites	656 w	657vw		651 m
Calcita	(710 vvw)	(710 vw)	(708 w)	708 w
Hidroxiapatito	(960 vw)			
Calcita	(1084 vs)	(1084 vs)	(1083 vs)	1083 vs

Table 2. Continuación

Componente	Muestra			
	TBCV-III-18	TBxB-17	TBXE-n95	TBCRR
Cuarzo- α		(1159 vw)	(1158 vw)	
Haematites	1318 m	1313 m	1313 m	1305 s
Carbón amorfo				1341 m
Calcita	(1434 vw)	(1434 vw)	(1432 vw)	
Carbón amorfo				1582 m

(*) FWHH, anchura a la mitad de la altura de la banda Raman previa. Etiquetas: vs, muy intensa; s, intensa; m, intensidad media; w, débil; vw, muy débil; vvw, muy muy débil; sh, hombro.

4. CONCLUSIONES

La microscopía Raman apoyada por la espectroscopía IR, XRD y SEM/EDX forman un conjunto de técnicas muy eficientes para caracterizar pigmentos usados en el Paleolítico. Hematites pulverizado hasta alcanzar dos tamaños de grano (inferiores a $1 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$) es el componente mayoritario usado para pintar las pictografías seleccionadas de la Cueva de Tito Bustillo. El tamaño de grano más fino, inferior a $1 \mu\text{m}$, se ha detectado en la muestra de la pictografía TBCV-III-18, correspondiente al Camarín de las Vulvas. Lo que quiere decir que se ha empleado una técnica más compleja en este caso para mejorar la calidad del pigmento. También se ha detectado hidroxiapatito en este pigmento, lo que podría sugerir la adición de pequeñas cantidades de huesos calcinados. Calcita, cuarzo- α y minerales arcillosos (illita principalmente) acompañan a los componentes del pigmento como materiales de relleno. Se han encontrado algunas partículas de anatasa en las muestras TBXE-n95 y TBCRR. No se ha detectado ningún signo de aglutinante orgánico. Considerando

los principales componentes, tamaño de grano, contenido en estructuras desordenadas de hematites y fases secundarias, se concluye que ninguno de los pigmentos de las tres muestras analizadas relacionadas con la fase antigua de la Cueva de Tito Bustillo, procede de la cantera de ocre de esta cueva. El pigmento usado para pintar la figura TBCV-III-18 es diferente de los usados en las TBxB-17 y TBXE-n95, mientras que estas dos últimas figuras parecen haber sido pintadas con un pigmento análogo.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación recibida del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER). Asimismo, expresamos nuestro agradecimiento a la Consejería de Cultura del Principado de Asturias por los permisos para obtener fotografías y micromuestras de la Cueva de Tito Bustillo.

BIBLIOGRAFÍA

- ASTM 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 Enero 2019).
- Balbín-Behrmann, R, Alcolea-González, J.J. y González-Perea, M.A. 2003a: El macizo de Ardines, un lugar mayor del arte paleolítico europeo. En R. de Balbín-Behrmann y P. Bueno-Ramírez (eds.): *El Arte Prehistórico desde los Inicios del Siglo XXI. Primer Symposium Internacional de Arte Prehistórico de Ribadesella*, Asociación Cultural Amigos Ribadesella, Ribadesella, Asturias: 91–151.
- Balbín-Behrmann, R, Alcolea-González, J.J. y González-Perea, M.A. 2003b: Nuevos resultados analíticos obtenidos en el estudio de pigmentos y posibles materiales colorantes de las pinturas de la Cueva de Tito Bustillo. En R. de Balbín-Behrmann y P. Bueno-Ramírez (eds.): *El Arte Prehistórico desde los Inicios del Siglo XXI. Primer Symposium Internacional de Arte Prehistórico de Ribadesella*, Asociación Cultural Amigos Ribadesella, Ribadesella, Asturias: 173–184.
- Beyssac, O., Goffé, B., Petit, J.P., Froigneaux, E., Moreau, M. y Rouzaud, J.N. 2003: On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta, Part A* 59: 2267–2276.
- Bersani, D., Lottici, P.P. y Montenero, A. 1999: Micro-Raman Investigation of Iron Oxide Films and Powders Produced by Sol–Gel Syntheses. *Journal of Raman Spectroscopy* 30: 355–360.
- Bikiaris, D., Daniilia, S., Katsimbiri, O., Pavlidou, E., Moutsatsou, A.P. y Chrysosoulakis, V. 1999: Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece *Spectrochimica Acta A* 56: 3–18.
- Chernyshova, I.V., Hochella, M.F. y Madden A.S. 2007: Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9: 1736–1750.
- Daniels, E. y Altaner, S. 1990: Clay mineral authigenesis in coal and shale from the Anthracite region, Pennsylvania. *The American Mineralogist* 75: 825–839.
- de Faria, D.L.A., Venâncio Silva, S. y de Oliveira, M.T. 1997: Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides *Journal of Raman Spectroscopy* 28: 873–878.
- Froment, F., Tournié, A. y Colombar, P. 2008: Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores. *Journal of Raman Spectroscopy* 39: 560–568.
- Hernanz, A., Gavira-Vallejo, J.M. y Ruiz-López, J.F. 2006a: Introduction to Raman microscopy of prehistoric rock paintings from the Sierra de las Cuerdas, Cuenca, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 37: 1054–1062.

- Hernanz, A., Mas, M., Gavilán, B. y Hernández, B.: 2006b: Raman microscopy and IR spectroscopy of prehistoric paintings from Los Murciélagos cave (Zuheros, Córdoba, Spain). *Journal of Raman Spectroscopy* 37: 492-497.
- Hernanz, A., Gavira-Vallejo, J.M. y Ruiz-López, J.F.: 2007: Calcium oxalates and prehistoric paintings. The usefulness of these biomaterials. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9: 512-521.
- Hernanz, A., Gavira-Vallejo, J.M., Ruiz-López, J.F. y Edwards, H.G.M.: 2008: A comprehensive micro-Raman spectroscopic study of prehistoric rock paintings from the Sierra de las Cuerdas, Cuenca, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 39: 972-984.
- Hernanz, A., Ruiz-López, J.F., Gavira-Vallejo, J.M., Martín, S. y Gavrilenko, E.: 2010a: Raman microscopy of prehistoric rock paintings from the Hoz de Vicente, Minglanilla, Cuenca, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 41: 1394-1399.
- Hernanz, A., Ruiz-López, J.F., Gavira-Vallejo, J.M., E. Gavrilenko y Martín Fernández, S.: 2010b: Raman, IR, Optical and SEM/EDX Microscopy of Prehistoric Rock Paintings. En B. Macias y F. Guajardo Rock Chemistry (eds.): *Rock Chemistry*, Nova Science Publishers, New York: 81-102.
- Hernanz, A., Gavira-Vallejo, J.M., Ruiz-López, J.F., Martín, S., Maroto-Valiente, Á., de Balbín-Behrmann, R., Menéndez, M. y Alcolea-González, J.J.: 2012: Spectroscopy of Palaeolithic rock paintings from the Tito Bustillo and El Buxu Caves, Asturias, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 43: 1644-1650.
- Hernanz, A., Ruiz-López, J.F., Madariaga, J. M., Gavrilenko, E., Maguregui, M., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Martínez-Arkarazo, I., Alloza-Izquierdo, R., Baldellou-Martínez, V., Viñas-Vallverdú, R., Rubio i Mora, A., Pitarch, À. y Giakoumaki, A.: 2014: Spectroscopic characterisation of crusts interstratified with prehistoric paintings preserved in open-air rock art shelters. *Journal of Raman Spectroscopy* 45: 1236-1243.
- Hernanz, A.: 2015: Raman spectroscopy of prehistoric pictorial materials. En P. Bueno-Ramírez y P.G. Bahn (eds.): *Prehistoric Art as Prehistoric Culture*. Archaeopress, Oxford, UK: 11-19.
- Hernanz, A., Iriarte, M., Bueno-Ramírez, P., de Balbín-Behrmann, R., Gavira-Vallejo, J.M., Calderón-Saturio, D., Laporte, L., Barroso-Bermejo, R., Gouezin, P., Maroto-Valiente, A., Salanova, L., Benetau-Douillard, G. y Mens, E.: 2016a: Raman microscopy of prehistoric paintings in French megalithic monuments. *Journal of Raman Spectroscopy* 47: 571-578.
- Hernanz, A., Chang, J., Iriarte, M., Gavira-Vallejo, J.M., de Balbín-Behrmann, R., Bueno-Ramírez, P. y Maroto-Valiente, A.: 2016b: Raman microscopy of hand stencils rock art from the Yabrai Mountain, Inner Mongolia Autonomous Region, China. *Applied Physics A* 122/ 699: 1-8.
- Iriarte, E., Foyo, A., Sánchez, M.A. y Tomillo, C.: 2009. The origin and geochemical characterization of red ochres from the Tito Bustillo and Monte Castillo caves (Northern Spain). *Archaeometry* 51-2: 231-251.

- Iriarte, M., Hernanz, A., Gavira-Vallejo, J.M., Alcolea-González, J. y de Balbín-Behrmann, R. 2017: μ -Raman spectroscopy of prehistoric paintings from the El Reno cave (Valdesotos, Guadalajara, Spain). *Journal of Archaeological Science: Reports* 14: 454-460.
- IRUG Spectral Database Edition 2000. NCPTT, USA. http://www.irug.org/search-spectral-database?spectra_front_form_filter%5Bkeyword%5D%5Btext%5D=illite&spectra_front_form_filter%5Bdata_type%5D=infrared&spectra_front_form_filter%5Bmaterial_class%5D=3 (último acceso enero 2019).
- Iriarte, M., Hernanz, A., Gavira-Vallejo, J.M., Sáenz de Buruaga, A. y Martín S. 2018: Micro-Raman spectroscopy of rock paintings from the Galb Budarga and Tuama Budarga rock shelters, Western Sahara. *Microchemical Journal* 137: 250-257.
- Jones, G.C. y Jackson, B. 1993: *Infrared Transmission Spectra of Carbonate Minerals*. Chapman & Hall, London, UK.
- Lofrumento, C., Ricci, M., Bachechi, L., de Feo, D. y Castelluci, E.M. 2012: The first spectroscopic analysis of Ethiopian prehistoric rock painting. *Journal of Raman Spectroscopy* 43: 809-816.
- Moenke, H.H.W. 1974: Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. En V.C. Farmer (ed.): *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society of London, London, UK: 365-369.
- Mineral Spectroscopy Server, Caltech, Pasadena California, USA. http://minerals.gps.caltech.edu/FILES/Infrared_MIR/Minerals_From_JK/illite.txt (último acceso enero 2019).
- Navarro Gascón, J.V. y Gómez González, M.L. 2003a: Resultados analíticos obtenidos en el estudio de muestras de pigmentos y posibles materiales colorantes de las pinturas de la Cueva de Tito Bustillo. En R. de Balbín-Behrmann y P. Bueno-Ramírez (eds.): *El Arte Prehistórico desde los Inicios del Siglo XXI*. Primer Symposium Internacional de Arte Prehistórico de Ribadesella, Asociación Cultural Amigos Ribadesella, Ribadesella, Asturias: 161-172.
- Navarro Gascón, J.V. 2003b: Resultados analíticos obtenidos en el estudio de muestras de pigmentos y posibles materiales colorantes de las pinturas de la Cueva de Tito Bustillo. En R. de Balbín-Behrmann y P. Bueno-Ramírez (eds.): *El Arte Prehistórico desde los Inicios del Siglo XXI*. Primer Symposium Internacional de Arte Prehistórico de Ribadesella, Asociación Cultural Amigos Ribadesella, Ribadesella, Asturias: 173-184.
- Ospitali, F., Smith, D.C. y Lorblanchet, M. 2006: Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the wall-painted cave at Roucadour, Quercy, France. *Journal of Raman Spectroscopy* 37: 1063-1071.
- Prinsloo, L.C., Barnard, W., Meiklejohn, I. y Hall, K. 2008: The first Raman spectroscopic study of San rock art in the Ukhahlamba Drakensberg Park, South Africa *Journal of Raman Spectroscopy* 39: 646-654.

- Ruiz, J. F., Mas, M., Hernanz, A., Rowe, M.W., Steelman, K.L. y Gavira, J.M. 2006: First radiocarbon dating of oxalate crusts over Spanish prehistoric rock art. *International Newsletter on Rock Art (INORA)* 46: 1-5.
- Ruiz, J.F., Hernanz, A., Armitage, R.A., Rowe, M.W., Viñas, R., Gavira-Vallejo, J.M. y A. Rubio 2012: Calcium oxalate AMS ^{14}C dating and chronology of post-Palaeolithic rock paintings in the Iberian Peninsula. Two dates from Abrigo de los Oculados (Henarejos, Cuenca, Spain). *Journal of Archaeological Science* 39: 2655-2667.
- Smith, D.C., Bouchard, M. y Lorblanchet, M. 1999: An Initial Raman Microscopic Investigation of Prehistoric Rock Art in Caves of the Quercy District, S. W. France. *Journal of Raman Spectroscopy* 30: 347-354.
- Tournié, A., Prinsloo, L.C., Paris, C., Colomban, P. y Smith, B. 2011: The first in situ Raman spectroscopic study of San rock art in South Africa: procedures and preliminary results. *Journal of Raman Spectroscopy* 42: 399-406.
- Wang, J., White, W.B. y Adair, J.H. 2005: Optical Properties of Hydrothermally Synthesized Hematite Particulate Pigments. *Journal of the American Ceramic Society* 88: 3449-3454.
- White, W.B. 1974: The carbonate minerals. En V.C. Farmer (ed.): *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society of London, London, UK: 227-240.
- Zoppi, A., Lofrumento, C., Castellucci, E.M. y Sciau, P. 2008: Al-for-Fe substitution in hematite: the effect of low Al concentrations in the Raman spectrum of Fe_2O_3 . *Journal of Raman Spectroscopy* 39: 40-46.