

# CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE PIGMENTOS SOBRE ARTEFACTOS PALEOLÍTICOS DE LA ZONA DE LOS MONTES ALBANOS (ROMA, ITALIA) POR MICROSCOPIA ÓPTICA Y ESPECTROSCOPIA RAMAN

## SURFACE CHARACTERIZATION OF PIGMENTS ON PALEOLITHIC ARTIFACTS FROM LOS MONTES ALBANOS (ROME, ITALY) BY OPTICAL MICROSCOPY AND RAMAN SPECTROSCOPY

**F. Altamura\***

Dipartimento di Scienze dell'Antichità,  
Università di Roma Sapienza

**E. Catelli\*\***

Instituto Internacional de Investigaciones  
Prehistóricas de Cantabria (IIIPC),  
Universidad de Cantabria

**D. Gazzoli\*\*\***

Dipartimento di Chimica,  
Università di Roma Sapienza

**M. Mussi\*\*\*\***

Dipartimento di Scienze dell'Antichità,  
Università di Roma Sapienza

### RESUMEN

Se presentan los resultados preliminares de la caracterización de pigmentaciones rojas sobre artefactos paleolíticos de la zona sur de Montes Albanos (Roma, Italia). El conjunto de materiales está formado por tres cantos rodados decorados y una lámina cortical de sílex tipológicamente atribuibles al Paleolítico Superior (Epigravetiense final, 14.000-12.000 cal BP). Los hallazgos se observaron con microscopio óptico Nikon SMZ 1000/800 con magnificaciones de 1x a 6.3x. En dos cantos, uno decorado con grabados paralelos, se detectaron residuos de ocre en asociación a huellas de uso. En un tercer canto rodado se observaron manchas de colorante rojo organizadas formando motivos geométricos. Por último, pigmentaciones rojizas se localizaron en la cara dorsal cortical de una lámina de sílex. Para caracterizar químicamente el agente colorante detectado macro-microscópicamente, se utilizó la espectroscopia Raman, una técnica que permitió el estudio de la naturaleza de los residuos y la detección de materiales orgánicos adicionales cuya presencia debe ser relacionada a contaminaciones post-deposicionales producidas por la manipulación o/y exposición en superficie de los artefactos.

**Palabras claves:** Raman, ocre, Paleolítico, artefactos líticos.

\*flavio.altamura@uniroma1.it

\*\*eliana.catelli@alumnos.unican.es

### ABSTRACT

Preliminary results of the characterization of red pigmentations on paleolithic artefacts from the southern area of Montes Albanos (Rome, Italy) are presented. The set of materials consists of three decorated rounded pebblestones and a cortical flint blade typologically attributable to the Upper Paleolithic (Final Epigravetense, 14,000-12,000 cal BP). The findings were observed with optical microscope Nikon SMZ 1000/800 with magnifications of 1x to 6.3x. In two pebblestones, one decorated with parallel engravings, residues of ochre were detected in association with traces of use. In the third one, stained red dye was observed to form geometric patterns. Finally, reddish pigmentations were located on the cortical dorsal surface of a flint blade. To characterize chemically the coloring agent detected, macro-microscopically, Raman spectroscopy was used, a technique that allowed the study of the nature of the residues and the detection of additional organic materials whose presence must be related to post-depositional contaminations produced by the manipulation or/and surface exposure of artifacts.

**Keywords:** Raman, ochre, Paleolithic, lithic materials.

\*\*\*delia.gazzoli@uniroma1.it

\*\*\*\*margherita.mussi@uniroma1.it

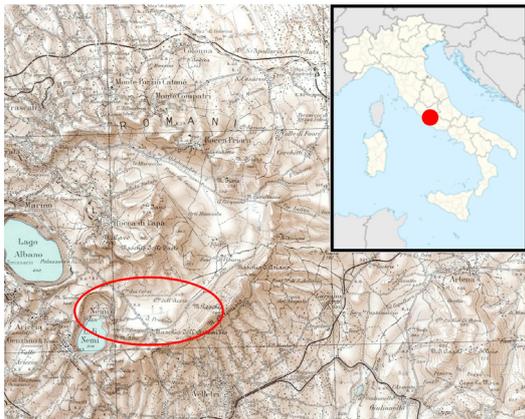


Fig. 1- Macizo de los Montes Albanos (Roma, Italia). Cartografía física de las zonas de los hallazgos (Instituto geográfico Militare de Italia) y localización específica de los Colli Albani respecto a la península italiana.



Fig. 2- Localización geográfica de los hallazgos.

## INTRODUCCIÓN

A partir de la época Paleolítica, *Homo sapiens* utilizó pigmentos minerales naturales para actividades artísticas-rituales y funcional-cotidianas. Los estudios arqueológicos y arqueométricos junto a trabajos experimentales han demostrado que los óxidos e óxi-hidróxidos de hierro como hematita y goethita fueron empleados como pigmentos y además para realizar compuestos adhesivos, desecantes, abrasivos, medicinales y también para preservar los alimentos y proteger la piel humana del sol (Beyries, Walter 1996; Lombard 2006; Salomon 2009; Hodgskiss 2010; Rifkin 2012; Rifkin *et al.* 2015). Debido a esta versatilidad, el uso de los colorantes naturales tuvo una posición no marginal en el proceso de aparición de los Comportamientos Humanos Modernos. El objetivo principal de este trabajo es presentar el estudio de cuatro artefactos, tipológicamente atribuibles al Paleolítico Superior, con residuos rojizos superficiales examinados con métodos de análisis microscópico y químicos, no destructivos, para mejor comprender que colorantes naturales fueron utilizados y cómo fueron explotados por los cazadores-recolectores durante el Pleistoceno Final en la Península itálica.

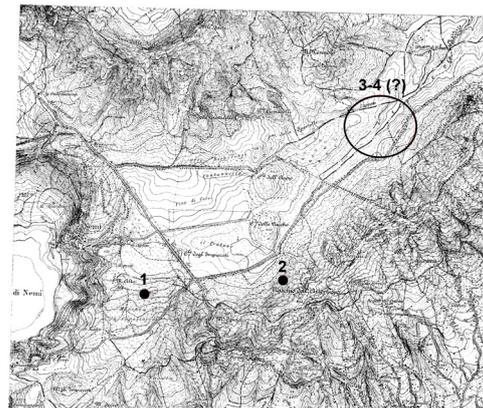


Fig. 3- Localización topográfica de los artefactos 1-4. (Instituto geográfico Militare de Italia, hoja 150IISO).

## MATERIALES Y METODOS

Los cuatro artefactos examinados provienen de prospecciones de superficie del territorio de los Montes Albanos, una zona volcánica montañosa a unos pocos kilómetros al sudeste de Roma, Italia. Los objetos líticos han sido recuperados cerca de un valle (Cadena de Artemisio/ Llanura Pratoní del Vivaro), en la parte sur del macizo en la antigüedad ocupada por un lago. Los primeros dos artefactos fueron encontrados durante investigaciones

arqueológicas entre 2007 y 2012 en los territorios que rodean el valle (Altamura, Mussi 2014; fig. 3, 1-2). En cambio, los otros dos objetos fueron descubiertos por aficionados de la arqueología, probablemente en la parte centro-oriental del mismo valle (fig. 3, 3-4), en los años 1970 y 1980 del siglo XX (Altamura, Rolfo 2015).

Los hallazgos, posiblemente visibles en superficie por la erosión que afectó a los paleosuelos que formaban parte del sustrato y que cubrían los residuos volcánicos del Pleistoceno Medio (Giordano *et al.* 2010). El conjunto de materiales, así como otros artefactos de la misma zona (Altamura, Rolfo 2015), se deben a grupos humanos que frecuentaron estos territorios entre 12.000 y 10.000 cal BP (Epigravetiense final). Las materias primas utilizadas, sílex y margá, no se detectan en las formaciones geológicas locales; de hecho, resultan disponibles en las llanuras alrededor de los Montes Albanos, a varias decenas de kilómetros de distancia del lugar de los hallazgos. En concreto, se analizaron los siguientes artefactos líticos:

- 1 - Retocador-percutor con pigmentaciones rojas superficiales y líneas grabadas en tres lados (98x28x21 mm; fig. 4, 1). El artefacto de margá, con morfología alargada y sección cuadrada redondeada, fue utilizado para percutir y retocar piezas de sílex y de materia orgánica. Residuos de ocre, detectados por el análisis microscópico, se observan en la porción distal del objeto en asociación a las huellas de uso y algunos grabados antrópicos;
- 2 - Retocador-percutor de sílex (58x36x32 mm; fig. 4, 2), con la superficie casi totalmente cortical, revela manchas de ocre entre rojo más oscuro y anaranjado. Las manchas cubren irregularmente la mitad de la superficie natural cortical del artefacto;
- 3 - Lámina retocada de sílex con la cara dorsal totalmente cortical (58x28x10 mm; fig. 5, 3). Una mancha

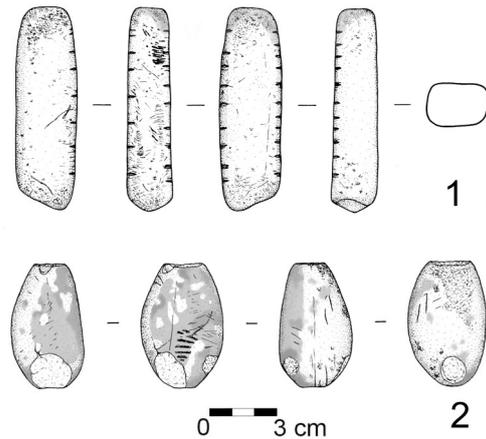


Fig. 4- Dibujo técnico de los artefactos 1-2 (Noemi Tomei). Las evidencias en gris indican el ocre.

de ocre cubre aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> de la porción medio-proximal del cortex;

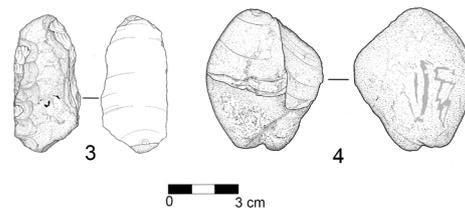


Fig.5- Dibujo técnico de los artefactos 3-4 (Flavio Altamura). Las evidencias en negro (3) y en gris (4) indican el ocre.

- 4 - Núcleo de sílex con trazos geométricos pintados en superficie. El objeto (50x60x35 mm; fig. 5, 4) presenta en una cara dos negativos de lascas. En cambio, en la otra cara una representación gráfica que se compone de líneas y puntos obtenidas con la aplicación de un agente colorante rojo. En el medio de esta, aparecen signos en forma de rombo. Residuos del mismo pigmento se detectan en la parte frontal del núcleo.

Todos los artefactos se observaron con microscopio binocular 200M estereoscópico, modelo Nikon SMZ

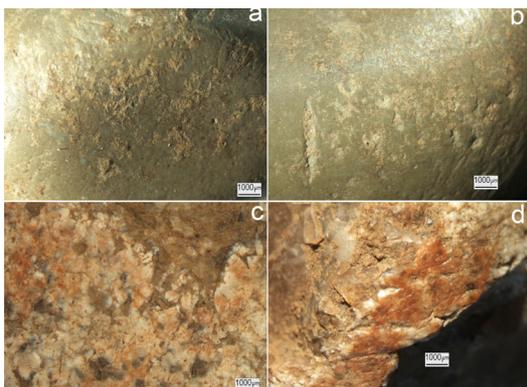


Fig.6- Imágenes con microscopio óptico de los residuos de ocre sobre el artefacto 1(a-b) y 2(c-d).

1000/800 con objetivos de 1x a 6.3x con diferentes gradaciones de luz. Para caracterizar químicamente los residuos de pigmento, se recurrió a la espectroscopia Raman, una técnica no invasiva y no destructiva. Los análisis se efectuaron con un espectrómetro inVía Renishaw micro-Raman equipado con un detector de bordes y CCD filtros de aire refrigerado, línea de emisión 480,8 nm de un láser de iones Ar<sup>+</sup> utilizando un microscopio Leica DMIL con objetivos de 5x y 20x. Para calibrar los espectros se recurrió a la línea de 520.5 cm<sup>-1</sup> de Si.

## RESULTADOS

### Observación microscópica

El retocador-percutor (1) muestra residuos de polvo rojo-amarillento en superficie. Los residuos cubren algunas huellas de uso detectadas microscópicamente y, en cualquier caso, también líneas paralelas grabadas (fig. 6, a-b). Este dato comprueba que la aplicación del colorante fue la última intervención antrópica sobre el artefacto. Además, los extremos del canto de forma alargada, revelan huellas de abrasión y frotado (pulimento). Probablemente la presencia del pigmento es una consecuencia del procesamiento de materias colorantes, en seco o mezcladas con otras sustancias líquidas. Con respecto al objeto 2, la mitad de la superficie lítica está cubierta con manchas de intensidad cromática variable

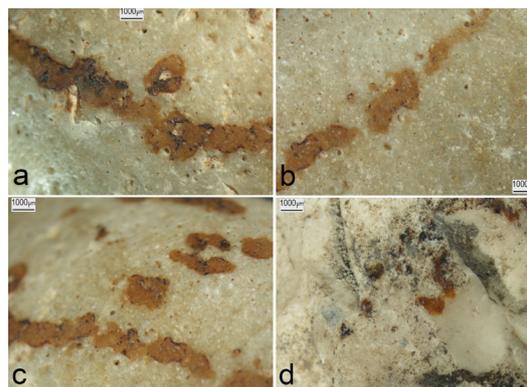
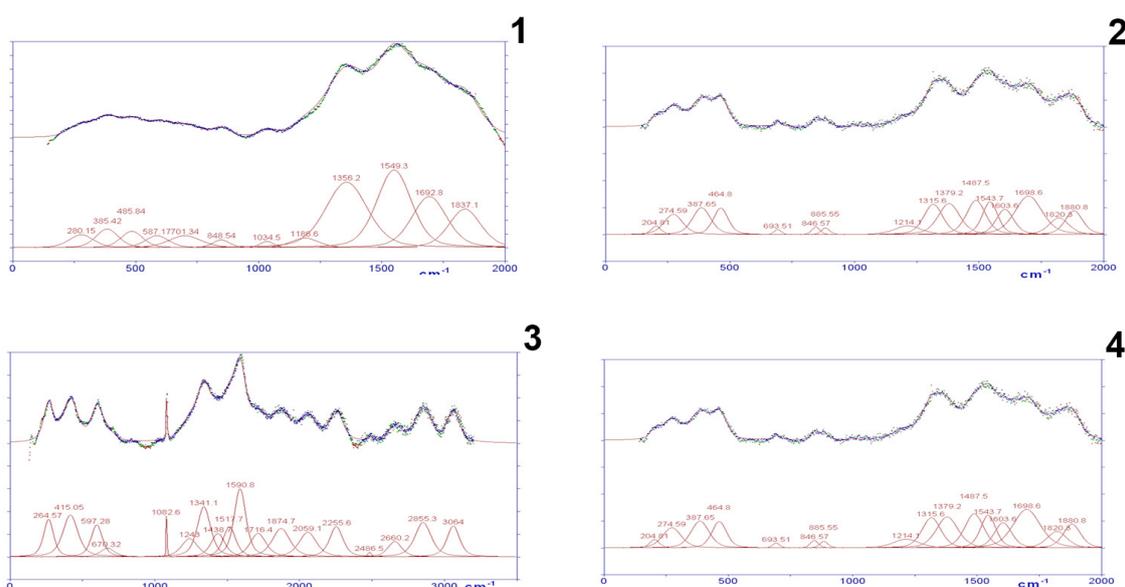


Fig. 7- Imágenes con microscopio óptico de los residuos de ocre sobre el artefacto 4(a-c) y 3(d).

entre rojo y naranja. El área pigmentada presenta ambos límites laterales definidos con tratos rectos y convexos aunque no parece sugerir una representación figurativa definida. El análisis microscópico evidencia que el pigmento fue aplicado cuando el canto todavía tenía la superficie cortical. De hecho, la lectura de los negativos de lascados y de las huellas de uso evidencia una total ausencia de ocre en estas partes. Por lo tanto, es lógico afirmar que el pigmento fue aplicado en un momento anterior a la utilización del soporte. La extracción de las lascas y el uso como retocador-percutor han causado la eliminación parcial del colorante (fig. 6, c-d).

Con respecto a los análisis de los dos objetos 3 y 4, confirman que no hay relaciones específicas entre la aplicación del ocre y el efectivo uso de los artefactos. De hecho, la observación microscópica de las superficies no permite una plena comprensión de las secuencias operativas y de los gestos ocurridos entre la coloración y el uso. Por lo que concierne el núcleo de sílex, el análisis microscópico demuestra que el agente colorante fue aplicado realizando una representación gráfica organizada por formas geométricas. No se descarta la hipótesis del empleo de un cualquier instrumento de precisión para la distribución del ocre sobre el núcleo (fig. 7, a-c). Manchas rojizas se localizan en la



porción de la superficie afectada por los negativos de lascado. Este dato apoya la hipótesis de que el bloque puede haber entrado en contacto con el ocre en un momento posterior a su utilización como núcleo. Por último, en la lámina retocada (3), la presencia de residuos rojos de dimensiones milimétricas irregularmente distribuida en aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> de la superficie cortical (fig. 7, d), apoya a la teoría de un contacto accidental entre el objeto y el pigmento.

### Espectroscopia Raman

Los principales resultados identifican la presencia de óxidos y óxi-hidróxidos de hierro, minerales como carbonatos y silicatos y residuos carbonosos. Los espectros, debido a la fuerte contribución de fluorescencia, resultan demasiado complejos y de difícil interpretación (fig. 8). Las bandas de los compuestos a base de hierro se pueden reconocer en la región entre 150-800 cm<sup>-1</sup>. Los espectros, procesados por el *curve fitting*, revelan componentes similares en todos los artefactos. Las bandas posicionadas a 220, 280, 375, 490, 581 y 673 cm<sup>-1</sup> son atribuibles a goethita ( $\alpha$ -FeOOH), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y probablemente lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH). En todos los objetos se pueden

detectar, con diferente intensidad, cuarzo (~470 cm<sup>-1</sup>), silicatos (bandas de ~1100 a 1300 cm<sup>-1</sup>) y, por la lámina de sílex (3), cristales de calcita (~1082 cm<sup>-1</sup>). También hay aportes debidos a sustancias carbonosas (~1350 y 1580 cm<sup>-1</sup>) y una serie de bandas ampliadas (> 1700 cm<sup>-1</sup>) atribuibles a sustancias orgánicas no específicamente identificables.

### CONCLUSIONES

La metodología de investigación desarrollada en este trabajo, todavía poco empleada en las ciencias prehistóricas italianas, ha sido fundamental para la obtención de nuevos conocimientos por el uso de los colorantes naturales durante el Paleolítico Superior en la Península italiana. Hoy en día, estudios de caracterización de ocre arqueológicos se limitan al norte de Italia (Gialanella *et al.* 2011; Cavallo *et al.*, 2015). Este trabajo confirma que las comunidades prehistóricas del Lazio antiguo tenían conocimientos de las propiedades y de los procedimientos para el procesamiento de los pigmentos naturales obtenidos a partir de la explotación de minerales, óxidos y óxi-hidróxidos de hierro. La presencia del ocre en el registro del Paleolítico Superior de la región de Lazio está, de hecho,

comprobada con muestras arqueológicas de minerales colorantes de otros contextos epigravetienses (Radmilli 1974; Ucelli Gnesutta 2007) que todavía están en espera de un estudio arqueométrico. El análisis microscópico de los artefactos paleolíticos de los Montes Albanos, en parte ha permitido la comprensión de algunas fases del procesamiento del ocre y de la aplicación del pigmento. Además, ha sido posible determinar la relación cronológica entre la coloración de los objetos y el uso de los soportes. El estudio desarrollado ha proporcionado informaciones fundamentales para la determinación de la realización intencional de las decoraciones figurativas sobre el objeto 4 y, probablemente, sobre el 2. A la luz de estos datos, los últimos artefactos pueden definirse como productos de arte mueble. Esta definición implica una connotación simbólica y artística que evoca algunos objetos del Tardiglacial europeo (Thevenin 1983). En cuanto a los objetos 1 y 3, la observación con microscopio óptico de los residuos de ocre superficiales no ha permitido definir alguna representación gráfica: la coloración de los artefactos puede ser el resultado de un contacto accidental durante el procesamiento de los minerales colorantes. Además, el retocador-percutor (1) revela residuos de ocre en asociación a huellas de uso debidas a operaciones de abrasión y frotamiento. La espectroscopia Raman ha sido eficaz para la determinación química de la naturaleza de los compuestos colorantes (cfr. Smith, Clark 2004; Bellot-Gurlet *et al.* 2009). Estos datos comprueban que los cazadores-recolectores que ocupaban el macizo de los Montes Albanos conocían las características de los óxidos y óxi-hidróxido de hierro como hematita, goethita y lepidocrocita para la realización de compuestos colorantes. Los otros elementos detectados con la espectroscopia Raman, cuarzo, silicatos y calcita son atribuibles a las materias líticas de los artefactos. En cuanto a las materias orgánicas y los compuestos carbonosos, los análisis espectroscópicos no permiten aclarar si estas sustancias pueden ser parte de los agentes colorantes o si vienen de

contaminaciones postdeposicionales. Una explicación probable a la presencia de residuos orgánicos y carbonosos puede ser la existencia de incendios de origen antrópico y natural, algo común en ambientes mediterráneos. Además, pueden ser contribuciones de las actividades de producción de carbón en tiempos históricos practicadas en la misma zona de los hallazgos. Por tanto, este estudio puede proporcionar una comparación útil para el estudio de otros artefactos encontrados en superficie permitiendo una adecuada evaluación de los datos obtenidos y de la metodología adoptada en relación a las modalidades de recuperación de los materiales.

#### AGRADECIMIENTOS

Deseamos agradecer a la Dr. Micaela Angle de la *Soprintendenza Archeologia del Lazio e dell'Etruria Meridionale* su disponibilidad y apoyo durante esta investigación. Queremos expresar también nuestra gratitud a la Dr. Noemi Tomei para la realización del dibujo en la figura 4.

#### BIBLIOGRAFIA

- Altamura, F. & M. Mussi, 2014. "Arte mobiliare paleolitica dalla Catena del Tuscolano-Artemisio", *Lazio e Sabina* 10, *Atti del Convegno Decimo Incontro di Studi sul Lazio e la Sabina*, Roma 4-6 giugno 2013, Roma, 119-125.
- Altamura, F. & M.F. Rolfo, s/d. "Il Paleolitico superiore nei Colli Albani: stato della ricerca", *Bollettino della Unione Storia ed Arte*, 9, 39-160.
- Bellot-Gurlet, L., D. Neff, S. Réguer, J. Monnier, M. Saheb & P. Dillmann, 2009. "Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media", *Journal of Nano Research*, 8, 147-156.
- Beyries, S. & P. Walter, 1996. "Racloirs et colorants à Combe-Grenal: le problème de la retouche Quina", *Quaternaria Nova*, 6, 167-185.
- Cavallo, G., F. Fontana, F. Gonzato, A. Guerreschi, M.P. Riccardi, G. Sardelli & R. Zorzin, 2015. "Sourcing and processing of ochre during the late upper Palaeolithic at Tagliente rock-shelter (NE Italy) based on conventional X-ray powder diffraction analysis", *Archaeological and Anthropological Sciences*, doi:10.1007/s12520-015-0299-3.
- Gialanella, S., R. Belli, G. Dalmeri, I. Lonardelli, M. Mattarelli, M. Montagna, L. Toniutti, 2011. "Artificial or natural origin of hematite-based red pigments in archaeological contexts: the case of Riparo Dalmeri (Trento, Italy)",

- Archaeometry*, 53, N.º 5, 950-962.
- Giordano, G., M.Mattei & R.Funiciello, 2010. "Geological Map of the Colli Albani Volcano", *The Geological Society*, London. Special Publication of IAVCEI, N.º 3, insert.
- Hodgskiss, T. 2010. "Identifying grinding, scoring and rubbing use-wear on experimental ochre pieces", *Journal of Archaeological Science*, 37, 3344-3358.
- Lombard, M. 2006. "Direct evidence for the use of ochre in the hafting technology of Middle Stone Age tools from Sibudu Cave", *Southern African Humanities*, 18 (1), 57-67.
- Radmilli, A.M. 1974. *Gli scavi nella Grotta Polesini a Ponte Lucano di Tivoli e la più antica arte nel Lazio*, Firenze, s/e.
- Rifkin, R.F. 2012. "Processing ochre in the Middle Stone Age: Testing the inference of prehistoric behaviors from actualistically derived experimental data", *Journal of Anthropological Archaeology*, 31 (2), 174-195.
- Rifkin, R.F., F.d'Errico, L.Dayet-Boulliot & B.Summers, 2015. "Assessing the photoprotective effects of red ochre on human skin by in vitro laboratory experiments", *South African Journal of Science*, 11, N.º 3-4, 1-8.
- Salomon, H. 2009. *Les matières colorants au début du Paléolithique supérieur: sources transformations et fonctions*, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, Bordeaux.
- Smith G.D., & R.J.H. Clark, 2004. "Raman microscopy in archaeological science" *Journal of Archaeological Science*, 31, 1137-1160.
- Thévenin, A. 1983. "Les galets gravés et peints de l'abri de Rochedane (Doubs) et le problème de l'art azilien", *Gallia préhistoire*, 26-1, 139-188.
- Ucelli Gnesutta, P. 2007. "Figurazioni, simboli, segni, nell'arte mobiliare epigravettiana della Grotta delle Settecannelle. Ischia di Castro – Viterbo", *Rock art in the frame of the cultural heritage of humankind* (Proceedings of XXII Valcamonica Symposium 2007, Darfo Boario Terme, 18th-24th May 2007), Capo di Ponte, 193-206.