

# Caracterización de pigmentos utilizados en el arte rupestre de la Cueva de Altamira

/ FERNANDO RULL (1), FERNANDO GÁZQUEZ (2\*), JESÚS MEDINA (1), AURELIO SANZ (1), CARMEN DE LAS HERAS (3), ALFREDO PRADA (3), JOSÉ ANTONIO LASHERAS (3), JOSÉ MARÍA CALAFORRA (4)

(1) Unidad Asociada UVA-CSIC al Centro de Astrobiología, Universidad de Valladolid, Parque Tecnológico Boecillo, 47151, Valladolid (España)

(2) Department of Earth Sciences. Cambridge University. Downing Street, Cambridge, CB2 3EQ, (United Kingdom)

(3) Museo de Altamira, Ministerio de Educación, Cultura y Deportes. 39330, Santillana del Mar, Cantabria (España)

(4) Grupo de Recursos Hídricos y Geología Ambiental. Universidad de Almería, 04120, Almería (España)

## INTRODUCCIÓN

La cueva de Altamira se encuentra en la localidad de Santillana del Mar (Cantabria, Norte de España). Esta cavidad permaneció ocupada por el hombre del Paleolítico superior durante un periodo de más de 22.000 años (Lasher et al. 2012) y que podría extenderse hasta 36.500 años antes del presente (Pike et al., 2012), dejando un rico legado de pinturas rupestres, grabados y piezas arqueológicas, que incluyen útiles de caza y de cocina, además de restos de pigmentos y otros utensilios pictóricos. El hallazgo de pigmentos en el yacimiento arqueológico de Altamira fue uno de los argumentos esgrimidos por Marcelino Sanz de Sautuola en 1880 para relacionar las pinturas con la ocupación prehistórica de la cueva. El arte rupestre se distribuye por la práctica totalidad del espacio subterráneo, especialmente en la Sala de los Polícromos, considerada la "Capilla Sixtina" del arte Paleolítico. En esta sala destacan las representaciones de bisontes de trazado naturalista, grabados y signos claviformes, combinando distintas tonalidades de rojos, amarillos, marrones, negro, y en algunos casos colores violáceos (Cabrera, 1980).

En el presente trabajo se han estudiado las características mineralógicas (espectroscopias Raman y de IR y DRX) y geoquímicas (EDX) de 28 piezas arqueológicas pertenecientes a la colección del Museo de Altamira. Estos materiales proceden de las excavaciones arqueológicas llevadas a cabo en el yacimiento de la cueva por Hugo Obermaier y Joaquín González Echegaray-Leslie/G. Freeman en 1924/25 y 1980/81, respectivamente. En el conjunto de piezas analizadas se pueden encontrar desde conchas (*Patella vulgata*) de edades solutrenses

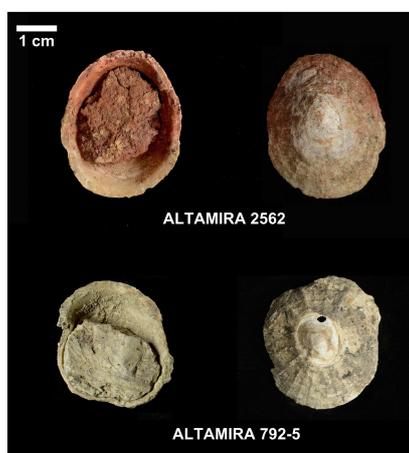


Figura 1. Ejemplo de piezas arqueológicas procedentes del yacimiento de la Cueva Altamira analizadas en este trabajo. La muestras 2562 y 792-5 son concha de lapa (*Patella vulgata*) de edad solutrense y corresponden a la colección procedente de las excavaciones de Hugo Obermaier (1924/25).

(Paleolítico superior) utilizadas como paletas pictóricas (Fig. 1), hasta lapiceros con distintas tonalidades de ocre, amarillo y rojo, así como fragmentos de carbón.

## METODOLOGÍA

Los análisis mineralógicos mediante espectroscopia Raman se llevaron a cabo en la Unidad Asociada al Centro de Astrobiología (Univ. Valladolid-CSIC) con 3 instrumentos diferentes, que trabajaron en modo macro o micro, dependiendo de las características de la muestra.

Se utilizó un equipo con un láser BWTEK BRM-OEM-785 (785 nm) acoplado a un espectrómetro BWTEK Prime T BTC661E-785CUST. El cabezal Raman en este caso fue un BWTEK BAC100-785E. Los análisis mediante FT-Raman se realizaron con un equipo Bruker

RFS100/S, que utiliza un láser Klastech, Senza series (1064 nm) y una CCD Bruker D418-T. La espectroscopia micro-Raman utilizó un laser REO LSRP-3501 (632.8 nm). La focalización del láser se realizó a través de un microscopio Nikon Eclipse E600 con hasta 100X. El cabezal Raman que utiliza este equipo es un Kaiser OSI MKII HFPH-FC-S-632.8. El espectrómetro utilizado en este caso fue un Kaiser OSI HoloSpec f/1.8i + CCD Andor DV420A-OE-130.

Los espectros de infrarrojos con transformación de Fourier (FTIR) se obtuvieron con un equipo Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR en modo de reflectancia acoplado a un accesorio universal ATR. Los análisis mediante difracción de Rayos X se realizaron con un equipo Terra basado en la tecnología desarrollada por la NASA para el instrumento CheMin a bordo del rover Curiosity de la misión MSL (*Mars Science Laboratory*). Estos análisis también se llevaron a cabo en la Unidad Asociada UVA-CSIC.

Los microanálisis semicuantitativos EDX (espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X) se obtuvieron en el Área de Servicios técnicos de la Universidad de Almería con un microscopio electrónico de barrido (SEM) HITACHI S-3500 acoplado a un detector de Rayos X Oxford INCA-7210.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una primera clasificación de los pigmentos analizados puede hacerse atendiendo a su coloración (Tabla 1). Las muestras con tonalidades rojas intensas (8), amarillas-anaranjadas (6), y rosas pálidas (6) son las más abundantes, mientras que los marrones (4), grises (3) y negros (1) aparecen con menor frecuencia en el conjunto.

**palabras clave:** pigmentos, Altamira, arte rupestre.

**key words:** pigments, Altamira, cave painting.

TONALIDADES	MINERALOGÍA	COMPOSICIÓN ELEMENTAL
Rojos	hematites (+), barita (-), cuarzo (-)	Fe (+), O (+), Ba (+), Si (-), Al (-), Ca (-), S (-)
Rosas	dolomita (+), calcita (+), goethita (-), cuarzo (-)	Ca (+), O (+), C (+), Mg (+), Fe (-), K (-), Si (-), Al (-), Mn (-)
Marrones	dolomita (+), calcita (-), cuarzo (-), goethita (-)	Ca (+), O (+), C (+), Mg (+), Fe (-), K (-), Si (-), Al (-), Mn (-), P (-)
Amarillos-Naranjas	dolomita (+), goethita (+), calcita (-), cuarzo (-)	Ca (+), O (+), C (+) Mg (+), Fe (-), K (-), Si (-), Al (-), P (-)
Grises	moscovita (+), cuarzo (+), carbón (-)	O (+), Si (+), Al (+), C (+), K (-), Na (-), Fe (-), Mg (-), Ti (-)
Negros	carbón vegetal (+)	C (+), O (+), Ca (-), S (-), Si (-), Al (-)

**Tabla 1.** Composición mineralógica (Raman, IR y DRX) y elemental (EDX) de los pigmentos estudiados procedentes del yacimiento de la Cueva de Altamira. (+) mayoritario, (-) minoritario. Las fórmulas mineralógicas se presentan en el texto

### Resultados mineralógicos

Los resultados obtenidos mediante las técnicas mineralógicas empleadas coinciden en gran medida con los datos publicados por Cabrera (1980), que estudió algunas piezas arqueológicas de esta misma colección y catas procedentes del techo de la Sala de los Polícromos. Las muestras de color rojo intenso están compuestas mayoritariamente por hematites (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). También se ha encontrado barita (BaSO<sub>4</sub>) como revela la señal Raman a 986 cm<sup>-1</sup> y cuarzo (SiO<sub>2</sub>), detectados con Raman y DRX. La presencia de barita ligada a óxidos de Fe y Mn sugiere que estos pigmentos rojos podrían proceder de un área minera.

La composición mineralógica de las muestras marrones, amarillas-anaranjadas y rosas es bastante similar y está constituida principalmente por dolomita (CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y calcita (CaCO<sub>3</sub>). La presencia de goethita (FeO (OH)) es más relevante en los pigmentos amarillentos, mientras que se encuentra a nivel de trazas en las muestras rosas y marrones.

Las piezas de tonalidades grisácea están constituidas por arcillas micáceas como la moscovita (KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), así como cantidades significativas de cuarzo. Cabe destacar que se han observado señales de IR en torno a 1600 cm<sup>-1</sup> que sugieren la presencia de compuestos orgánicos, probablemente carbón, como también indican las señales Raman a 1292 y 1604 cm<sup>-1</sup>, propias de compuestos carbonosos con bajo grado de cristalinidad.

Finalmente, la muestra de aspecto carbonoso y color negro intenso presentan señales de IR a 2870 y 2938 cm<sup>-1</sup> (C-H), 3197 cm<sup>-1</sup> (C=C), 1564 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1400-1300 cm<sup>-1</sup> (C-H), 1200 cm<sup>-1</sup> (C-O), lo que confirma su naturaleza. No se han detectado señales Raman o de

IR que indiquen la presencia de fosfatos, por lo que se puede afirmar con cierta certeza que se trata de carbón vegetal.

### Resultados geoquímicos

Los resultados de EDX confirman los análisis mineralógicos. Las muestras que contienen mayoritariamente hematites presentan concentraciones de Fe de hasta 58 % en peso. También se ha detectado Ba (hasta 7 %) además de trazas de S, lo que confirma la presencia de barita. Las piezas que contienen dolomita y calcita muestran una composición elemental acorde con esta mineralogía, con concentraciones de Ca y Mg en torno al 20 y 10 % en peso respectivamente, además de C y O. También se han detectado trazas de Fe, lo que sugiere la presencia de óxidos (o hidróxidos) de Fe. Las pequeñas cantidades de Mn encontradas (menos de 0.7 %) podrían indicar la presencia de óxidos de este elemento en baja proporción, aunque las técnicas mineralógicas utilizadas no han detectado ningún mineral manganésico. El elemento mayoritario en las muestras grisáceas es el O (hasta 56 %), seguido del Si (en torno a 25 %), Al (9 %) y cantidades menores de K, Fe y Ca, entre otros elementos traza. Finalmente, la muestra de carbón vegetal está compuesta por C (52 %) y O (43 %) y cantidades menores de otros elementos (Tabla 1).

### Implicaciones para el estudio de las pinturas rupestres

Las tonalidades de los pigmentos analizados procedentes del yacimiento de Altamira coinciden en gran medida con los que aparecen en las pinturas de la Sala de los Polícromos, donde se pueden observar principalmente rojos, marrones y negros. La ausencia de cantidades significativas de óxidos de Mn en las muestras estudiadas contrasta con los resultados obtenidos por Martí (1977), que detectó óxidos de

este elemento en las pinturas. Los únicos materiales de tonalidad negra detectados son de naturaleza carbonosa, lo que sugiere que los trazos negros en las pinturas pudieron ser realizados con carbón y no con óxidos de Mn. Estos resultados confirman las ideas vertidas por Cabrera (1980) sobre la utilización de estos pigmentos en el arte rupestre de la cueva.

### CONCLUSIONES

Las técnicas analíticas utilizadas han permitido caracterizar la mineralogía y geoquímica de los pigmentos utilizados en el arte rupestre de Altamira. Algunas de estas técnicas han detectado minerales no identificados previamente en estas piezas arqueológicas. Gracias a su portabilidad y carácter no destructivo, la espectroscopia Raman se perfila como una técnica de gran utilidad para llevar a cabo estudios futuros en esta cueva, permitiendo analizar las pinturas *in situ*.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto VA373A12-1 de la Junta de Castilla y León y los fondos del Grupo de Recursos hídricos y Geología Ambiental de la UAL. Se agradece a la Dr. Esmeralda Urea la ayuda prestada en los análisis EDX.

### REFERENCIAS

- Cabrera, J.M. (1980): *La conservación de la cueva de Altamira: sugerencias para un programa de trabajo*. En *Altamira Symposium*, pp. 621-641. Madrid, Ministerio de Cultura.
- Laheras, J.A., Fernández-Valdés, J.M., Montes, R., Rasines, P., Blasco, E., Soutullo, B., Heras, C.; Fatás, P. (2012): *La cueva de Altamira: nuevos datos sobre su yacimiento arqueológico (sedimentología y cronología)*. En: *Actas de la 1ª Mesa Redonda sobre Paleolítico Superior Cantábrico*. San Román de Candamo (Asturias), 26-28 Abril de 2007. *Monografías del Instituto Internacional de Investigaciones Prehistóricas de la Universidad de Cantabria*. Santander: Universidad.
- Martí J. (1977): *Informe sobre los estudios realizados en las cuevas de Altamira*. Instituto de Catálisis y Petroquímica del CSIC. Madrid
- Pike, A.W.G., Hoffmann, D.L., García-Idez, M., Pettitt, P. B., Alcolea, J., Balbín, R.D., González-Saiz, C., De las Heras, C.; Laheras, J.A., Montes, R., Zilhao, J. (2012): *U-Series Dating of Paleolithic Art in 11 Caves in Spain*. *Science*, **336** (6087): 1409-1413.