

# Aplicación de smartphone en el análisis colorimétrico de réplicas de

## pinturas rupestres

Tã&[ÄÜæ; ﷺ المَّقَعَةَ) المُنْهَمَةَ المُعَامَةَ ( المُعَامَةُ المُعَامَةُ ) المُنْهَمَةُ المُعَامَةُ ( المُعَ تَوْمَعُهُ المُعَامَةُ المُعَامَةُ ( مَعَنَّكُ المُعَامَةُ ) المُنْعَمَةُ المُعَامَةُ ( مَعَنَّكُمُ لَكُنَّهُ ع المُعْمَنُهُ عَمَامَةُ المُعَامَةُ المُعَامَةُ المُعَامَةُ المُعَامَةُ المُعَامَةُ ( مَعَنَّكُمُومَعُ عَمَامَةُ المُعَامَةُ المُعَامَةُ المُعَامُ عَمَامُ المُعَامَةُ المُعَامَةُ المُعَامَةُ المُعَامَةُ المُعَامَةُ عَمَةُ عَمَامَةُ المُعَامُ المُعَامُ

<sup>1</sup>Departamento de Prehistoria, Arqueología e Historia Antigua, Universidad de Valencia. Av. Blasco Ibáñez, 28, 46010 Valencia, España.

<sup>2</sup>Departamento de Química Analítica, Universidad de Valencia. C/Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot, Valencia, España.

<sup>3</sup> UMR 5608 TRACES, Centro Nacional para la Investigación Científica (CNRS), 5, Allée Antonio Machado, 31058, Toulouse, Francia.

<sup>4</sup>Ánstituto de Ciencia de Materiales, Universidad de Valencia. Av. Catedrático José Beltrán, 2, 46980 Paterna, Valencia, España.

**Resumen:** Este trabajo tiene por objetivo evaluar las posibilidades que ofrece el análisis de imagen efectuado sobre soporte fotográfico obtenido con smartphone en la caracterización colorimétrica de los pigmentos utilizados en el arte rupestre prehistórico. Con este fin, se procedió a la elaboración experimental de pigmentos minerales, siguiendo distintas recetas basadas en datos arqueológicos y etnológicos, y se aplicaron sobre una superficie de roca carbonatada similar al soporte donde se localizan las pinturas rupestres holocenas del arco mediterráneo.

Cada trazo elaborado con las distintas recetas fue fotografiado con un smartphone en ambiente controlado y analizado con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X portátil para evaluar la relación entre los niveles elementales de los pigmentos y los parametros de color obtenidos por análisis de imagen.

## 1. Introducción

La fragilidad y el valor patrimonial y cultural del arte prehistórico exige el desarrollo de protocolos noinvasivos en su análisis y documentación. Por lo que respecta a las pinturas rupestres, estos protocolos deben favorecer al mismo tiempo una comprensión integral de la secuencia de gestos técnicos que rigen la elaboración de estas manifestaciones gráficas, así como de las materias primas colorante utilizadas [1-3]. La colorimetría se ha revelado como una herramienta fundamental en la descripción objetiva de las variaciones de color que se observan en las figuras de un mismo panel. Su aplicación no solo ha favorecido el análisis de la correlación de figuras a nivel estilístico y compositivo, sino que también ha permitido definir estrategias de conservación a través de la observación de las alteraciones sufridas por los pigmentos en distintos lapsos de tiempo [4].

En este trabajo se presentan los resultados de la aplicación de smartphone para llevar a cabo el análisis colorimétrico de pinturas rupestres. Para ello, se realizaron réplicas de pigmentos a base de óxidos de hierro y distintos aglutinantes, que se aplicaron sobre lajas de roca carbonatada. Cada uno de los pigmentos resultantes fue fotografiado con un smartphone y caracterizado por análisis multielemental empleando un espectrómetro portátil de fluorescencia de rayos X con el objetivo de observar relaciones entre color y composición elemental.

### 2. Materiales y métodos

Se realizaron un total de 27 réplicas de pigmento, compuestas por concentraciones crecientes de un mismo óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ) y distintas concentraciones de tres aglutinantes: agua (W), leche (M) y tuétano (MA) (Tabla 1). Además, se testó la aplicación aislada de dos de los aglutinantes (M y MA). Las réplicas fueron pintadas sobre tres soportes de roca carbonatada (LS1-3, Fig. 1).

<sup>\*</sup> e-mail: mirco.ramacciotti@uv.es





Figura 1: Pigmentos experimentales realizados sobre soporte carbonatado. Cada cuadro se corresponde con una receta y un modo de aplicación distinto.

Muestra	Clase	$Fe_2O_3(g)$	Soporte	Muestra	Clase	$Fe_2O_3(g)$	Soporte	Muestra	Clase	$Fe_2O_3(g)$	Soporte
M22	Leche	0	LS1	MA15	Tuétano	0.0203	LS1	W38	Agua	0.0725	LS2
M23	Leche	0.0195	LS1	MA16	Tuétano	0.0403	LS1	W39	Agua	0.0918	LS2
M25	Leche	0.0368	LS1	MA17	Tuétano	0.0616	LS1	W41	Agua	0.102	LS2
M26	Leche	0.0558	LS1	MA18	Tuétano	0.0784	LS1	W42	Agua	0.1202	LS2
M27	Leche	0.0765	LS1	MA19	Tuétano	0.1078	LS1	W12	Agua	0.0682	LS3
M28	Leche	0.0999	LS1	MA20	Tuétano	0.1232	LS1	W13	Agua	0.0682	LS3
M29	Leche	0.1204	LS1	MA43	Tuétano	0.0744	LS2	W14	Agua	0.0682	LS3
M9	Leche	0.0713	LS3	MA44	Tuétano	0.0744	LS2	LS1	Soporte	0	-
M10	Leche	0.0713	LS3	MA45	Tuétano	0.0744	LS2	LS2	Soporte	0	-
M11	Leche	0.0713	LS3	W36	Agua	0.0195	LS2	LS3	Soporte	0	-
MA21	Tuétano	0	LS1	W37	Agua	0.0499	LS2				

Tabla 1: Características de las réplicas: aglutinante y gramos de óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) empleados y soporte.

Las réplicas fueron fotografiadas en un ambiente con iluminación controlada (Fig. 2) con un Samsung Galaxy S7 Edge (ISO: 80, f: 1/500 s, T: 3700 K, focus: manual, zoom: x 5.0). Los datos de RGB de pixeles seleccionados aplicando una máscara circular a las imágenes fueron convertidos en valores de triestímulo XYZ y, empleando la foto de un blanco de referencia, en los parámetros del espacio de color CIELAB. El análisis de imagen fue efectuado empleando MATLAB (versión: R2019b) de Mathworks y el paquete Colorlab [5]. Los valores medianos de L\*, a\* y b\* fueron considerados representativos de las muestras. Para evaluar la calidad de los datos, cada muestra fue analizada también con un espectrorradiómetro SpectraScan<sup>® PR</sup> 655 Photo Research<sup>®</sup>. Todas las réplicas fueron caracterizadas por análisis multielemental empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X portátil (pXRF) S1 Titan de Bruker.



Figura 2: Cámara obscura para la foto (izquierda) y foto de la muestra MA16 (derecha).

## 3. Resultados y discusión

En la Tabla 2 se resumen los resultados de *imaging*, espectrorradiómetro y las concentraciones de calcio y hierro por las diferentes clases de muestras.



Clase	I	[*I			a*I			b*ı			L* <sub>E</sub>	l		a* <sub>E</sub>		1	<b>)*</b> E			Ca			Fe	
Agua	46.5	±	6.6	26.2	±	4.5	27.8	±	2.8	48.2	±	5.5	19.8	±	2.2	17.9	±	2.2	24.8	±	4.2	6.7	±	3.1
Leche	48.6	±	8.0	17.7	±	5.6	17.9	±	4.2	51.1	±	5.3	12.4	±	3.6	9.8	±	2.1	18.8	±	5.0	5.9	±	5.3
Tuétano	41.2	±	5.1	21.7	±	6.4	23.7	±	4.4	45.6	±	4.2	14.7	±	5.3	13.8	±	3.7	21.1	±	4.3	4.4	±	2.4
Soporte	65.2	±	9.7	5.2	±	0.2	9.7	±	2.8	65.1	±	10.7	5.2	±	1.2	8.1	±	0.6	27.0	±	7.7	0.3	±	0.2

Nota: Concentraciones elementales expresadas como porcentaje masa/masa. I: imaging; E: espectrorradiómetro.

Tabla 2: Promedios y desviaciones estándar de los parametros L\*, a\* y b\* y de las concentraciones de Ca y Fe en las cuatro clases.

Como se puede ver en la Fig. 3, los niveles de L\* de *imaging* son más bajos, y los de a\* y b\* más altos de los obtenidos mediante el espectrorradiómetro ( $\Delta E^* = 11 \pm 3$ ), debido probablemente a limitaciones del dispositivo de captura [6]. Sin embargo, los datos de las dos técnicas están fuertemente correlacionados ( $R^{2} = \sim 0.9$ ). Esto indica que el *imaging* podría ser útil para llevar a cabo la comparación de características colorimétricas entre muestras de este tipo, aunque haría falta una calibración con patrones de referencia para obtener datos más fiables.



Figura 3: Comparación entre los parametros L\*, a\* y b\* obtenidos por espectrorradiómetro y imaging.

Como se puede observar en la Fig. 4, los soportes y los puntos de solo aglutinante orgánico (M22 y MA21) se distinguen de los recuadros pintados debido a su mayor L\* y menor cromaticidad. Las pinturas hechas con agua tienen en muchos casos unas relaciones a\*/L\* y b\*/L\* mayores de las hechas con aglutinante orgánico, mientras que las hechas con leche tienen en la mayoría de los casos niveles más bajos de b\* y mayor L\*, quizás debido a las características de color de leche y tuétano [7-8] que se reflejan también en los puntos de solo aglutinante.



Figura 4: Diagrama de L\* vs a\* (izquierda) y L\* vs b\* (derecha) obtenidos por imaging.

En cuanto al análisis multielemental, el soporte es caracterizado por niveles más altos de Ca, el elemento mayoritario en las rocas carbonatadas, respeto a los puntos de pinturas, mientras que estos últimos tienen niveles más altos de hierro, el elemento mayoritario del pigmento.

Como se puede observar en la Tabla 3, el parámetro L\* tiene correlación positiva con el Ca, elemento del soporte, y negativa con el Fe, elemento del pigmento. Tanto a\* como b\* tienen correlación positiva con el Fe.



	L*	a*	b*				
Ca	0.547	-0.127	<del>-0.047</del>				
Fe	-0.628	0.683	0.581				

Nota: Los valores tachados no son estadísticamente significativos (p > 0.05).

Tabla 3: Coeficientes de correlación de Pearson (r) entre las concentraciones elementales y los parametros de color de imaging.

Estos datos indican que las superficies en las cuales se ha empleado más pigmento tienen mayores a\* y b\*, y menores L\*, debido probablemente a la mayor capacidad cubriente de la capa pictórica respeto al soporte.

### 4. Conclusión

Los resultados del presente trabajo muestran que el *imaging* de fotos de smartphone es un método prometedor para efectuar el análisis colorimétrico de pinturas rupestres. Los resultados sugieren que podría ser empleado en sondeos preliminares de conjuntos de arte rupestre para plantear análisis sucesivos e identificar pinturas hechas con técnicas y materias primas diferentes.

## Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida por la Consellería de Educación, Cultura y Deporte de la Generalitat Valenciana para el proyecto Prometeo "Smartphone y Química Analítica Verde" (PROMETEO 2019-056). Gianni Gallello agradece la ayuda Beatriz Galindo (BEAGAL18/00110) financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación y el Ministerio de Universidades del Gobierno de España. Esther López-Montalvo agradece la financiación recibida en el marco del proyecto MACOPREH MITI-CNRS (2017-2019). Los autores agradecen Lidia Herreros Chavez y Sonia Rubio Barberá por su contribución en la investigación.

## Bibliografía

- C. Roldán, S. Murcia-Mascarós, J. Ferrero, V. Villaverde, E. López, I. Domingo, R. Martínez, P.M. Guillem, Application of field portable EDXRF spectrometry to analysis of pigments of Levantine rock art, X-Ray Spectrom., 39, p. 243 (2010).
- [2] À. Pitarch, J.F. Ruiz, S.F.O. de Vallejuelo, A. Hernanz, M. Maguregui, J.M. Madariaga, In situ characterization by Raman and X-ray fluorescence spectroscopy of post-Paleolithic blackish pictographs exposed to the open air in Los Chaparros shelter (Albalate del Arzobispo, Teruel, Spain), Analytical Methods, 6, p. 6641 (2014).
- [3] E. López-Montalvo, C. Roldán, E. Badal, S. Murcia-Mascarós, V. Villaverde, Identification of plant cells in black pigments of prehistoric Spanish Levantine rock art by means of a multi-analytical approach. A new method for social identity materialization using chaîne opératoire, PLoS One, 12, e0172225 (2017).
- [4] J.F Ruíz, J. Pereira, The colours of rock art. Analysis of colour recording and communication systems in rock art research. J. Archaeol. Sci., **50**, p. 338 (2014).
- [5] J. Malo, M.J. Luque, COLORLAB: a color processing toolbox for Matlab (2002). https://www.uv.es/vista/vistavalencia/software/colorlab.html
- [6] F.M. Martínez Verdú, Diseño de un Colorímetro Triestímulo a partir de una cámara CCD-RGB (Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, 2001).
- [7] V.A. Solah, V. Staines, S. Honda, H.A. Limley, Measurement of Milk Color and Composition: Effect of Dietary Intervention on Western Australian Holstein-Friesian Cow's Milk Quality, J. Food Sci., 72, p. S560 (2007).
- [8] R.A. Mancini, M.C. Hunt, K.A. Hachmeister, D.H. Kropf, D.E. Johnson, Exclusion of oxygen from modified atmosphere packages limits beef rib and lumbar vertebrae marrow discoloration during display and storage, Meat Sci., 69, p. 493 (2005).