

# Un fenomeno inconsueto: il caso di viraggio cromatico di reperti preistorici di selce al Museo Civico di Storia Naturale di Verona

## *An unusual phenomenon: the case of blue discolouration of prehistoric stone artefacts in the Museum of Natural History of Verona*

**Alessandra Aspes**

Museo Civico di Storia Naturale, Lungadige Porta Vittoria, 9. I-37129 Verona. E-mail: [alessandra.aspes@comune.verona.it](mailto:alessandra.aspes@comune.verona.it)

**Domenico Lo Vetro**

Università degli Studi di Firenze, Dipartimento di Scienze dell'Antichità, Medioevo e Rinascimento e Linguistica, Laboratorio di Paleontologia, Via Sant'Egidio, 21. I-50122 Firenze. E-mail: [dolovetro@katamail.com](mailto:dolovetro@katamail.com)

### RIASSUNTO

Viene presentato un inconsueto fenomeno di viraggio cromatico di alcuni reperti delle collezioni preistoriche del Museo Civico di Storia Naturale di Verona ripercorrendo la storia della collocazione delle collezioni, la consistenza del fenomeno e le caratteristiche con cui si presenta e una breve sintesi delle analisi finora effettuate.

Parole chiave:

reperti preistorici, viraggio cromatico, analisi chimico-fisiche, conservazione.

### ABSTRACT

*We report on the unusual blue discolouration of stone artefacts in the prehistoric collections of the Museum of Natural History of Verona, covering the history of the collections, the extent and characteristics of the colour change, and the analyses conducted thus far.*

Key words:

*prehistoric specimens, discolouration, physical-chemical analyses, conservation.*

### PREMESSA (AA, DLV)

Il viraggio cromatico di alcuni manufatti preistorici in selce verificatosi al Museo di Storia Naturale di Verona nel 2010, un fenomeno insolito e sconosciuto in letteratura, costituisce un argomento di interesse nell'ambito del tema della conservazione in sede museale. Le analisi effettuate da due laboratori universitari italiani hanno permesso un approfondimento del tema, ma a tutt'oggi le cause sono sconosciute. Il presente contributo intende essere una presentazione del fenomeno, una sintesi delle analisi a vasto raggio effettuate, un apporto alle problematiche connesse alla conservazione e, infine, uno stimolo ad una discussione aperta nel mondo scientifico.

### LA STORIA DELLE COLLEZIONI PREISTORICHE DEL MUSEO CIVICO DI STORIA NATURALE DI VERONA (AA)

Nel febbraio 2010, in un deposito destinato alla conservazione delle collezioni preistoriche del Museo Civico di Storia Naturale, è stato rilevato un fenomeno di viraggio cromatico in blu che ha interessa-

### FOREWORD (AA, DLV)

*The blue discolouration of some prehistoric flint artefacts in Verona's Museum of Natural History in 2010 is a matter of conservation interest for museums, since such a phenomenon is unknown in the literature. The analyses conducted by two Italian university laboratories allowed a detailed investigation of the matter, but the causes of the discolouration remain unknown. This paper is a presentation of the phenomenon, a summary of the analyses performed thus far, a contribution to the question of museum conservation and, finally, a stimulus to further discussion among scientists.*

### HISTORY OF THE PREHISTORIC COLLECTIONS OF THE MUSEUM OF NATURAL HISTORY OF VERONA (AA)

*In February 2010, blue discolouration of several flint artefacts was discovered in a storeroom dedicated to conservation of the prehistoric collections of the Museum of Natural History. The storeroom consists of a large room on the ground floor of the Command Building (Palazzina di Comando) of the former Military Arsenal of Verona (an Austrian construction from the years 1854-1861) assigned in 2006 to the museum as a storage*

to, anche se in quantità ridotta, i manufatti in selce. Il deposito, dove si è verificato il fenomeno, consiste in un ampio locale a piano terra della Palazzina di Comando dell'ex Arsenale militare di Verona (una costruzione austriaca degli anni 1854-1861) assegnato nell'anno 2006 al museo come deposito delle collezioni preistoriche.

Si tratta di una parte dell'intero patrimonio di reperti preistorici conservato nel Museo (sia di proprietà statale che civica), in particolare delle collezioni di più antica formazione (a partire dagli anni attorno al 1870 in coincidenza con il grande fiorire delle ricerche preistoriche nel Veronese fino a tutto il 1964, anno della scomparsa di Francesco Zorzi, Direttore del Museo e preistorico al quale si devono la maggior parte della ricerche nel territorio iniziate alla fine degli anni 1930) che, fin dalla loro raccolta o scavo, erano depositate in un magazzino a piano terra della sede storica del museo, in Palazzo Pompei, edificio del Sanmicheli in lungadige Porta Vittoria. I reperti, prevalentemente in selce, erano collocati in ampi armadi e cassetiere in legno appositamente costruiti negli anni tra le due guerre.

Alla fine degli anni '80, per lavori di adeguamento del palazzo in applicazione delle normative per la sicurezza, il deposito delle collezioni preistoriche venne trasferito in una caserma austriaca sita sul colle di Castel San Pietro, di proprietà comunale, in un unico locale sito a piano terra, mantenendo le stesse modalità di conservazione nelle cassetiere in legno. Il delicato lavoro di trasloco venne effettuato dal tecnico restauratore della sezione di preistoria del museo coadiuvato da un archeologo preistorico sotto le direttive del conservatore di preistoria del museo stesso.

La vendita da parte dell'Amministrazione Comunale di Castel San Pietro nel 2006 obbligò il museo ad un ulteriore trasferimento di queste collezioni preistoriche. Individuata la sede dell'Arsenale e, in particolare, una intera ala del piano terreno della Palazzina di Comando, tutta destinata ai depositi delle collezioni del museo (anche paleontologiche e zoologiche), il trasloco venne effettuato negli anni 2007 e 2008 dopo una serie di operazioni preliminari.

Venne dapprima effettuata una puntuale registrazione di tutte le collezioni del deposito di Castel San Pietro con verifica e conteggio (documentati anche con una ampia e dettagliata campagna fotografica cassetto per cassetto) ad opera del personale tecnico del museo coadiuvato da un collaboratore della sezione di preistoria appositamente incaricato dall'Amministrazione. Si stilò un elenco cassetto per cassetto con località di provenienza e numerazione dei cassettei; poi si provvide all'insacchettatura (in sacchetti di plastica chiusi con gancetto o scotch) di tutte le scatoline in cartone quadrate o rettangolari nelle quali erano collocati i manufatti in selce, e le collezioni vennero trasferite nei locali dell'Ex Arsenale

*deposit for the prehistoric collections. This is part of the patrimony of prehistoric specimens conserved in the museum (property of both the state and the municipality), in particular of the earliest collections (starting from ca. 1870, coinciding with the blossoming of prehistoric research in the Verona area, up to 1964, the year of the death of Francesco Zorzi, museum director and prehistorian, who conducted most of the research in the territory starting in the late 1930s). Since their collection or excavation, these specimens were housed in a storeroom on the ground floor of the museum's historical site in Palazzo Pompei, a building designed by Sanmicheli situated in Lungadige Porta Vittoria. The mainly flint specimens were stored in large wooden cabinets and chests of drawers purposely built in the years between the two world wars.*

*At the end of the 1980s, work was done on the building to adapt it to modern safety regulations and the prehistoric collections were transferred to a storeroom in an Austrian military barracks on the Castel San Pietro hill owned by the municipality; the room was on the ground floor and the same conservation set-up, in wooden chests of drawers, was maintained. The delicate work of moving the collections was carried out by the restoration technician of the museum's prehistory section assisted by a prehistory archaeologist under the supervision of the prehistory curator.*

*The sale of Castel San Pietro by the municipality in 2006 forced the museum to transfer these prehistoric collections once again. The identified site was the Arsenal, in particular an entire wing of the ground floor of the Command Building destined to become storerooms of the museum collections (paleontological and zoological as well). The move took place in 2007 and 2008 after a series of preliminary operations. Firstly, a detailed registration was made of all the collections of the Castel San Pietro deposit, with verification and counting (also documented by a detailed drawer by drawer photographic record) by the museum's technical personnel assisted by a collaborator from the prehistory section appointed by the administration. A drawer by drawer list was compiled with site of origin and numeration of the drawers, after which all the square or rectangular cardboard boxes containing the stone artefacts were placed in plastic bags closed with a tie or with adhesive tape. The collections were then transferred in their large original drawers to the rooms of the former Arsenal. These rooms, restored and adapted by the municipal technical offices to house the museum collections, were provided with metal chests of drawers (fig. 1) and shelves by a firm that submitted the winning bid to the municipality's Finance Sector. The arrangement of the specimens in the new chests of drawers, maintaining the original order of the cardboard containers and polyethylene bags, was performed throughout 2008 by the prehistory section technician assisted by other technical personnel (fig. 2).*

*The deposit, closed to the public and rigorously guarded with burglary and fire alarm systems linked by radio to an external surveillance firm (which serves all the municipality's buildings), was regularly frequented by the technician (who compiled an updated database of the collections) for the usual operations of set-up and control and by researchers who needed to consult the collections.*

*In 2008, the municipality sold the museum's second site,*



Fig. 1. Le cassettiere in metallo del magazzino al piano terra dell'Arsenale.

*The metal chests of drawers of the storeroom on the ground floor of the Arsenal.*

destinati al Museo nei grandi cassetti originali. Questi locali, opportunamente risanati e risistemati dagli uffici tecnici del Comune per accogliere le collezioni del museo, vennero dotati di cassettiere (fig. 1) e scaffalature in metallo fornite da una ditta vincitrice di una gara di appalto appositamente bandita dal Settore Economato del Comune.

Per tutto il 2008 venne effettuata la collocazione nelle nuove cassettiere, mantenendo l'ordine originale dei contenitori in cartone e sacchetti di plastica (polietilene) da parte del tecnico di preistoria della sezione coadiuvato da personale tecnico (fig. 2).

Il deposito, non aperto al pubblico, e rigorosamente sorvegliato con impianto antintrusione e di segnalazione antincendio collegati via radio con una ditta esterna di sorveglianza (che gestisce tutti gli edifici del Comune) era regolarmente frequentato dal tecnico (che ha redatto un data base aggiornato delle collezioni) per le usuali operazioni di sistemazione e di controllo e da studiosi che avevano necessità di consultare le collezioni.

La vendita da parte del Comune nel 2008 della seconda sede del Museo, di Palazzo Gobetti in corso Cavour dove erano collocate le sezioni di Botanica, Preistoria e il Museo di Storia Naturale della Romagna, ha comportato il trasferimento delle sezioni di Preistoria e Botanica in tutto il piano superiore della Palazzina di Comando dell'Arsenale. In un grande deposito al piano superiore sono state collocate le collezioni di preistoria prevalentemente di più recente formazione (a partire dagli anni 1967 e di età olocenica) oltre ai manufatti in bronzo provenienti dalle palafitte del lago di Garda frutto delle ricerche ottocentesche e i reperti più delicati trasferiti e ricollocati negli stessi armadi metallici già a Palazzo Gobetti. A causa dei lavori necessari per l'installazione di un grande impianto di climatizzazione per il deposito delle collezioni botaniche e zoologiche sito al piano superiore, sopra al deposito delle collezioni preistoriche di cui si tratta nel presente

Palazzo Gobetti in Corso Cavour, which housed the Botany and Prehistory sections and the Museum of Natural History of Romagna. This led to the transfer of the Prehistory and Botany sections to the entire upper floor of the Arsenal's Command Building. The more recently acquired prehistory collections (starting from 1967 and of Holocene age) were arranged in a large deposit on the upper floor together with the bronze artefacts from the Lake Garda pile-dwellings (deriving from 19<sup>th</sup> century studies) and the most delicate specimens, which were transferred and placed in the same metal cabinets that previously housed them at Palazzo Gobetti. The installation of a large air-conditioning system for the deposit of the botanical and zoological collections on the upper floor (above the deposit of the prehistoric collections discussed in the present paper) caused the temporary closure of the prehistory deposit from the middle of September 2009 to February 2010 by means of a wooden seal, both for the safety of the delicate archaeological collections and to prevent interference in the works.

### **THE PREHISTORIC COLLECTIONS OF THE ARSENAL. SOME INFORMATION ON THEIR ARRANGEMENT (DLV)**

*In the ground floor deposit of the Arsenal where the discolouration occurred, the metal chests of drawers containing the prehistoric collections are grouped in three main blocks. Each block is formed by two rows of chests of drawers paired along their backs to form cubes or parallelepipeds. Each single chest of drawers contains 23 drawers.*

*The largest block consists of 2 rows of 16 chests of drawers, one of them (denominated "Verona complexes") contains the collections of some of the main prehistoric sites of the Verona area (including Riparo Tagliente, Ponte di Veja, Riparo Mezzena, Rocca di Rivoli), while the other (denominated "Verona various") houses specimens deriving mainly from collections from several tens of sites scattered throughout the Verona area, many of which unknown in the literature (Salzani, 1981). This first block contains 368 drawers, around 60 of which are empty.*

*A second block consists of another 2 rows of 3 chests of drawers,*

articolo, dalla metà di settembre del 2009 al febbraio del 2010 il deposito di preistoria venne chiuso temporaneamente con una tamponatura in legno sia per motivi di sicurezza delle delicate collezioni archeologiche sia per evitare interferenze dei lavori.

## LE COLLEZIONI PREISTORICHE DEL'ARSENALE. ALCUNE INFORMAZIONI SULLA COLLOCAZIONE (DLV)

Nel deposito al pianterreno dell'Arsenale dove è stato riscontrato il fenomeno di viraggio cromatico le cassettiere di metallo contenenti le collezioni preistoriche sono raggruppate in tre blocchi principali. Ciascun blocco è formato da due file di cassettiere appaiate lungo il lato posteriore in modo da formare dei cubi o parallelepipedi. Ciascuna singola cassettiere è composta da una colonna di 23 cassetti. Il blocco più grande è costituito da 2 file di 16 cassettiere; una di queste (la cassettiere denominata "Complessi veronese") contiene le collezioni di alcuni tra i principali siti preistorici del veronese (tra cui Riparo Tagliente, Ponte di Veja, Riparo Mezzena, Rocca di Rivoli), nell'altra (denominata "Varie veronese") sono conservati reperti provenienti per lo più da raccolte di superficie riferibili a svariate decine di siti sparsi per il territorio veronese buona parte dei quali noti in letteratura (Salzani, 1981). Questo primo blocco contiene in totale di 368 cassetti di cui circa una sessantina sono vuoti.

Un secondo blocco è costituito da altre 2 file di 3 cassettiere. Solo circa 1/3 dei 138 cassetti contiene reperti. In questo blocco denominato "schedario" sono conservate raccolte di superficie provenienti da decine di località veronesi, si tratta soprattutto di lotti poco numerosi.

Il terzo blocco è costituito da due file di 2 sole cassettiere (92 cassetti). In esso (denominato "Puglia") sono contenute le collezioni provenienti da scavi e raccolte di superficie effettuati nell'area del Gargano e nelle isole Tremiti, in Puglia. Tra questi si annoverano le collezioni provenienti dagli scavi degli anni '60 compiuti a Grotta Paglicci e nella stazione neolitica di Cala Tramontana nell'Isola di San Domino.

Nello stesso locale erano inoltre presenti diverse scatole di cartone e casse di legno grezzo e di plastica, collocate in scaffali a muro e sopra le cassettiere del blocco "Puglia". Queste scatole, oggi tutte sostituite da adeguate cassette in plastica, contenevano soprattutto reperti che per dimensione non possono essere conservati nelle cassettiere (vasi in ceramica, macine, pesi da telaio etc.), ma anche fauna e selci. Talvolta le località sono le medesime di quelle presenti nelle cassettiere. I reperti litici contenuti in queste scatole non mostrano traccia alcuna di viraggio cromatico. Solo una scatola, piena esclusivamente di reperti litici provenienti dalla Foresta Umbra (Gargano), aveva

*although only about 1/3 of the 138 drawers contain specimens. This block, denominated "File", contains collections deriving from dozens of Veronese localities, although the lots contain few specimens.*

*The third block, consisting of 2 rows of only 2 chests of drawers (92 drawers) and denominated "Puglia", contains collections from excavations and surface collecting carried out in the area of Gargano and the Tremiti islands in Puglia. They include the collections deriving from excavations conducted in the 1960s in Paglicci Cave and at the Neolithic site of Cala Tramontana on San Domino Island.*

*The same room contained several cardboard boxes and raw wood and plastic boxes placed on wall shelves and on the chests of drawers of the "Puglia" block. These boxes, now replaced by plastic containers, mainly contained large specimens that could not be accommodated in the chests of drawers (pottery vases, millstones, loom weights, etc.) but also faunal and flint specimens. Sometimes the relevant localities were the same as for the specimens in the chests of drawers. The stone tools contained in these boxes did not show any trace of discolouration, except for one box, filled exclusively with stone artefacts from the Umbra Forest (Gargano), which had some blue flints on the bottom. This box, placed on top of the "Puglia" chest of drawers, originally rested on the same rubber mats used for the chests of drawers. Other boxes found on the same block of chests of drawers contained fauna unaffected by the discolouration.*

## THE PHENOMENON OF THE BLUE FLINTS: AN INTERNATIONAL CASE (DLV)

### **How and why. First results of the environmental and laboratory investigations**

*Immediately after the blue discolouration was discovered and reported to the Superintendence for Archaeology of Veneto, analyses of the archaeological specimens, coordinated by the Superintendence in agreement with the directorship of the Museum of Natural History, were begun to determine the processes and causes of the phenomenon. These investigations were entrusted to the Department of Geosciences of the University of Padua and the Archaeometry Laboratory of Florence's Museum and Institute of Prehistory.*



Fig. 2. Vista dell'interno di uno dei cassetti contenenti i reperti litici.

*View of the interior of one of the drawers containing the stone tools.*

sul fondo alcune selci blu. Tale scatola, posta sulla sommità della cassettiere "Puglia", poggiava originariamente sui medesimi tappetini di gomma utilizzati per le cassette. Altre scatole rinvenute sopra il medesimo blocco di cassettiere contenevano faune non intaccate dal viraggio cromatico.

## IL FENOMENO DELLE SELCI BLU: UN CASO INTERNAZIONALE (DLV)

### **Come e perché. I primi risultati delle indagini ambientali e di laboratorio**

Immediatamente dopo la constatazione del viraggio cromatico e la comunicazione alla Soprintendenza per i Beni Archeologici del Veneto, sono state attivate le analisi sui reperti archeologici coordinate dalla Soprintendenza in accordo con la Direzione del Museo di Storia Naturale di Verona, al fine di comprendere le modalità e le cause del fenomeno. Tali indagini furono affidate al Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova e al Laboratorio di Archeometria del Museo e Istituto Fiorentino di Preistoria.

Già nell'estate del 2010, dopo alcuni articoli sulla stampa locale e nazionale, di coinvolgimento e prese di posizione di studiosi italiani e stranieri e interventi politici, il fenomeno delle "selci blu" diviene argomento di discussione anche su alcune riviste internazionali (Abbott, 2010; Gibbons, 2010; Drahl, 2011); il primo articolo di taglio giornalistico a firma di Alison Abbott, pubblicato a giugno sulla rivista *Nature* (Abbott, 2010), riportava una versione dei fatti abbastanza superficiale soprattutto riguardo alle possibili cause, entità e non-reversibilità del fenomeno. Tale nota indusse il Soprintendente Vincenzo Tinè e Gilberto Artioli dell'Università di Padova a rispondere rapidamente con un breve commento che, sulla base dei primi, e non definitivi, risultati delle analisi effettuate dai laboratori dell'Università di Padova (contenuti in una nota preliminare consegnata alla Soprintendenza), sconfessava buona parte delle affermazioni dell'autrice (Tinè & Artioli, 2011). Nell'agosto del 2010, constatato che all'interno dei magazzini si percepiva un persistente odore di gomma, su disposizione della Soprintendenza per i Beni Archeologici del Veneto, vengono rimossi i tappetini dalle cassette e fatti areare i locali.

Alla fine di Luglio del 2010 lo SPISAL dell'ULSS 20 di Verona invia all'Amministrazione veronese la propria relazione relativa alle indagini ambientali richieste dallo stesso Comune di Verona certificando la salubrità dei depositi nei quali sono conservati le collezioni preistoriche ed escludendo una qualsiasi contaminazione dei locali dell'Arsenale da parte di sostanze inquinanti, in particolare idrocarburi, che avrebbero potuto avere una qualche relazione con il viraggio cromatico dei reperti.

*After several articles in the local and national press, the involvement and opinions of Italian and foreign researchers, and political interventions, the phenomenon of the "blue flints" became a matter of discussion in some international journals in the summer of 2010 (Abbott, 2010; Gibbons, 2010; Drahl, 2011). The journalistic-type article by Alison Abbott, published in the June issue of *Nature* (Abbott, 2010), gave a rather superficial version of the facts, especially with regard to the possible causes, extent and irreversibility of the phenomenon. This note prompted the Superintendent Vincenzo Tinè and Gilberto Artioli of the University of Padua to reply with a brief comment refuting most of the author's affirmations on the basis of the first, and non-definitive, results of the analyses performed by the University of Padua laboratory (contained in a preliminary note delivered to the Superintendence) (Tinè & Artioli, 2011).*

*In August 2010, a persistent odour of rubber was noticed inside the storerooms and the Archaeology Superintendence ordered that the mats be removed from the chests of drawers and the rooms be aerated. At the end of July 2010, the SPISAL of the ULSS 20 of Verona issued its report on the environmental investigations requested by the Municipality of Verona, certifying the good health of the deposits in which the prehistoric collections were conserved and excluding any contamination of the Arsenal rooms by pollutants (in particular hydrocarbons) that might have been related to the discolouration of the specimens.*

*The Municipality of Verona, in agreement with the Archaeology Superintendence, assigned the task of conducting further diagnostic analyses on the flint specimens to the Department of Chemistry and Industrial Chemistry of the University of Pisa in association with the Archaeometry Laboratory of the Museum and Institute of Prehistory (which also collaborated with the chair of Palaeo-ethnology of the University of Florence).*

*Following an inspection of the Arsenal storerooms, the Ministry of Culture issued a report on 23 August confirming the previous judgment by SPISAL and the two university laboratories of the suitability of the rooms housing the archaeological collections and certifying the absolute integrity of the collections. In the same summer, the University of Padua laboratory delivered a second detailed report (subsequent to the preliminary data provided at the beginning of summer) to the Superintendence and the Museum of Natural History/Municipality of Verona concerning the analyses conducted on some flints from the Arsenal storerooms; this report was followed in October of the same year by the preliminary report of the University of Pisa. Early 2011 saw the publication of the results of the investigations by the Padua researchers, results also contained in the report delivered in summer 2010 (Tapparo et al., 2011): this section observations revealed that the colouration was spatially related to a thin layer (ca. 100 m) between the surface and the flint matrix and that this layer corresponded to a concentration of iron hydroxides found below the surface. The article mainly reported the results of analyses by means of complete extraction and concentration of the blue substances from the stone tools using acetone at 60 °C; this method was adopted because the*

Il Comune di Verona, d'intesa con la Soprintendenza per i Beni Archeologici del Veneto, diede allora l'incarico al Dipartimento di Chimica e Chimica industriale dell'Università di Pisa di affiancare il Laboratorio di Archeometria del Museo e Istituto Fiorentino di Preistoria, che operava in collaborazione con la cattedra di Paleontologia dell'Università di Firenze, per eseguire ulteriori analisi diagnostiche sui reperti litici.

Il 23 di Agosto, a seguito di un sopralluogo nei magazzini dell'Arsenale, viene trasmessa da parte del Ministero per i Beni e le Attività Culturali una relazione nella quale, recepite le osservazioni dello SPISAL e dei due laboratori universitari, si ribadisce il giudizio di adeguatezza dei locali ad ospitare le collezioni archeologiche e si dichiara l'assoluta integrità delle collezioni stesse.

Nella stessa estate il laboratorio dell'Università di Padova consegna ai competenti uffici della Soprintendenza e del Museo di Civico di Storia Naturale/Comune di Verona una seconda relazione dettagliata (successiva ai dati preliminari forniti all'inizio dell'estate) sulle analisi effettuate su alcune selci provenienti dai magazzini dell'Arsenale, a questa relazione si aggiunge nell'Ottobre dello stesso anno anche quella preliminare dell'Università di Pisa.

Agli inizi del 2011 vengono pubblicati i risultati delle indagini effettuate dai ricercatori padovani, risultati contenuti nella relazione consegnata già nell'estate 2010 (Tapparo et al., 2011): dall'osservazione della sezione sottile si evince che la colorazione è spazialmente correlata ad un sottile strato (100 m circa) compreso tra la superficiale e la matrice silicea e che questo strato corrisponde ad una concentrazione di idrossidi di ferro rinvenuta sotto la superficie.

L'articolo illustra soprattutto l'esito delle analisi mediante completa estrazione e concentrazione delle sostanze blu dai campioni litici usando acetone alla temperatura di 60 °C., metodo utilizzato poiché le prime analisi geochimiche e mineralogiche di routine effettuate direttamente sulla superficie dei reperti litici non avevano dato risultati sufficienti a individuare una qualche sostanza colorante a cui attribuire la causa del viraggio cromatico.

Una prima analisi della soluzione blu ottenuta rileva in maniera chiara solo gli ftalati dimostrando quanto sia estremamente bassa la concentrazione delle sostanze pigmentanti. Soltanto una successiva analisi della soluzione mediante cromatografia riesce ad individuare un gruppo di tre molecole sconosciute fino ad oggi. Secondo i ricercatori padovani le tre "molecole blu" (denominate dagli autori Blu Giulietta, Blu Romeo e Blu selce), appartenenti alla categoria dei coloranti trifenilmetanici, potrebbero essere responsabili del viraggio cromatico delle selci mediante un processo di catalisi avvenuto all'interno dello strato superficiale dei reperti, una reazione favorita a sua

*first routine geochemical and mineralogical analyses performed directly on the surface of the specimens had not yielded results sufficient to identify any colourant to which the discolouration could be attributed. A first analysis of the resulting blue solution revealed only phthalates, indicating the extremely low concentration of pigmenting substances. However, a subsequent chromatographic analysis of the solution succeeded in identifying a group of three previously unknown molecules. According to the Padua researchers, the three "blue molecules" (called Juliet Blue, Romeo Blue and Flint Blue by the authors), belonging to the category of triphenylmethane dyes, could be responsible for the discolouration of the flints by means of a process of catalysis inside the surface layer of the specimens, a reaction favoured by the presence of iron hydroxides in the flints. According to the Padua researchers, the formation of these pigment molecules could have originated from an antioxidant substance used as a stabilizer of the rubber (2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline) present in the mats lining the bottoms of the drawers containing the flint specimens, which would have been carried by the hydrocarbon substances (aliphatic hydrocarbons notoriously used in the rubber industry) contained in the mats and also found on the surfaces of the flint specimens. Nevertheless, despite the identification of the three new molecules, the investigations did not clarify the modalities by which a substance could have reacted with the silica material of the specimens.*

*In July 2011, a joint report was issued by the Department of Chemistry and Industrial Chemistry of the University of Pisa and the Archaeometry Laboratory of the Museum and Institute of Prehistory in collaboration with the chair of Palaeo-ethnology of the University of Florence. The report illustrated the results of over one year of geochemical investigations of some specimens from the Arsenal storerooms. It stated that the analyses of the morphology and elementary chemical composition of the surfaces of the flints (and of their interior thanks to the LIBS analysis) did not reveal substantial differences in chemical composition between the blue-coloured surfaces and the grey ones. The presence on the surface of all the analysed coloured flints of the three pigmenting molecules discovered by the Padua laboratory was confirmed and the presence of another two colouring molecules with structures similar to the other three was reported. However, a direct relationship between the discolouration and the rubber mats present in the drawers was not found. Moreover, the presence of various types of organic molecules was recorded on both coloured and non-coloured flints; these molecules were attributed to the presence of a lipid material of animal origin, of a paraffin wax and of ubiquitous pollutants deriving from synthetic polymer plasticizers. In contrast, specific analyses excluded any traces of fungal proliferation or bacterial attack. The Tuscan researchers also concluded that it was not possible to explain the in situ synthesis of the pigmenting molecules or to understand the original cause of the appearance of the colouring substances. Moreover, they found that, during the X-ray fluorescence (XRF) analyses, the surfaces of the specimens treated with the X-rays definitively lost their blue colouration. This would allow restoration of the discoloured specimens by a process alternative to that via immersion of the specimens in acetone previously indicated by the University of Padua laboratory.*

volta dalla presenza di idrossidi di ferro nelle selci. Secondo i ricercatori dell'Università di Padova la formazione di queste molecole pigmentanti potrebbe avere come origine una sostanza antiossidante utilizzata come stabilizzatore della gomma (2,2,4-trimetil-1,2-diidrochinolina) presente nei tappetini che rivestivano i ripiani dei cassetti contenenti i reperti litici e che sarebbe stata veicolata dalle sostanze idrocarburiche (idrocarburi alifatici notoriamente usati nell'industria della gomma) contenute nei tappetini stessi e rinvenute anche sulle superfici dei reperti litici analizzati. Tuttavia, nonostante l'individuazione delle tre nuove molecole, le indagini non chiariscono le modalità mediante le quali una sostanza abbia potuto reagire con la materia silicea dei reperti.

Nel luglio del 2011 viene consegnata una relazione congiunta da parte dei laboratori del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa e di Archeometria del Museo e Istituto Fiorentino di Preistoria in collaborazione con la cattedra di Paleontologia dell'Università di Firenze. La relazione illustra i risultati di più di un anno di indagini geochimiche su alcuni campioni provenienti dai magazzini dell'Arsenale.

Nella suddetta relazione si legge che le analisi per lo studio morfologico e della composizione chimica elementare delle superfici delle selci (e dell'interno, grazie all'analisi LIBS) non hanno evidenziato differenze sostanziali di composizione chimica tra la superficie colorata in blu e quella grigia; si conferma la presenza sulla superficie di tutte le selci colorate analizzate delle tre molecole pigmentanti rilevate dal laboratorio dell'Università di Padova e si rileva la presenza di altre due molecole coloranti con struttura simile alle tre più abbondanti già citate non individuando però una relazione diretta del fenomeno con i tappetini in gomma presenti nei cassetti. Si evidenzia, inoltre, su selci sia colorate che non colorate la presenza di molecole organiche di varia natura, riconducibili alla presenza di un materiale lipidico di origine animale, di una cera paraffinica e di inquinanti ubiquitari derivanti dai plastificanti di polimeri sintetici. Specifiche analisi hanno permesso invece di escludere tracce di proliferazione fungina o attacco batterico.

Anche per i ricercatori toscani, non è possibile spiegare la sintesi in situ delle molecole pigmentanti e comprendere quale sia la causa all'origine della comparsa delle sostanze coloranti.

Nel corso delle analisi mediante fluorescenza a raggi X (XRF) è stato osservato inoltre che le superfici dei campioni trattate con i raggi X hanno perso definitivamente la colorazione blu. Questo dato permetterebbe una azione di ripristino dei reperti colpiti da viraggio cromatico alternativa a quella mediante l'immersione dei reperti in acetone già indicata dai laboratori dell'Università di Padova.

### **Blue and non-blue: some quantitative data**

*In November 2011, one of the authors (DLV) was charged by the directorship of the Museum of Natural History, in agreement with the Archaeology Superintendence of Veneto, with carrying out a re-ordering of the prehistoric collections conserved in the Arsenal storerooms. The principal intent was to determine the exact numbers of stone artefacts housed in the chests of drawers in order to assess the quantitative and qualitative extent of the discolouration.*

*There are around 250,000 stone artefacts contained in the metal drawers. This number is largely determined by the presence of thousands of specimens referable to flaking activities, mainly crude flakes and waste material with low diagnostic potential. The analysis showed that only about 5% of the total number of stone artefacts were affected by discolouration and only a small part of them (less than 1% of the overall total according to an approximate estimation) has any interest from the technological, functional and chrono-cultural point of view.*

*Qualitatively, the degree of alteration is variable. For quantification of this variability, three degrees of alteration (light, medium and strong) were distinguished macroscopically according to two main criteria:*

*- extension of the colouration on the surface of the artefact (from punctiform to covering);*

*- intensity of the colouration (from semitransparent light blue, sometimes almost imperceptible, to cobalt blue).*

*Of the 5% of the artefacts affected by discolouration, ca. 3.7% had light alteration, ca. 1% medium and ca. 0.3% strong alteration (fig. 3). The proportion of blue specimens varied appreciably from site to site and also from drawer to drawer.*

*The distribution of the discolouration does not seem to be related to the different geographical origin of the specimens (be they from Veneto or Puglia) nor to the different lithology, size and shape of the artefacts, but rather to the context of discovery (cave or in the open) and deposition (primary or secondary). Indeed, the collections deriving from a cave excavation (e.g. Riparo Tagliente, Riparo Mezzena, Grotta del Mondo, Grotta Paglicci) are those less affected, with percentages of blue flints between 2% and 0.1% and degree of alteration almost exclusively light. In contrast, the percentages are much higher in the collections taken from the surface, sometimes over 50% as in the case of the flints collected along the Romandato stream (Puglia) and those discovered at Ca' Verde (Veneto), many of which present a strong degree of surface alteration (patinas and abrasions). In some partially patinated specimens, the blue colouring corresponds to the surface areas already affected by a patina from post-depositional alteration, following the exact profile of the patinated region.*

*Therefore, the phenomenon of blue flints can be related, at least partly, to the original physical state of the surface of the stone tools. In fact, the discolouration appears to be more frequent and stronger in artefacts with a preceding surface alteration due to post-depositional processes, be they mechanical, such as abrasion (in the case of water transport), or chemical, such as the so-called "white patinas" and gloss patination due to dissolution of amorphous silica. These processes of post-depositional alteration (patinas, gloss patination, etc.), which can hinder interpretation of the artefact's surface for lithological studies and*

### **Blu e non-blu: alcuni dati quantitativi**

Uno degli scriventi (DLV), nel novembre del 2011 fu incaricato dalla dirigenza del Museo di Storia Naturale di Verona, in accordo con la Soprintendenza ai Beni Archeologici del Veneto, di effettuare una sistemazione delle collezioni preistoriche conservate presso i locali dell'Arsenale. L'intento principale era quello di determinare l'esatta consistenza numerica dei reperti litici conservati nelle cassettiere al fine di verificare l'entità quantitativa e qualitativa del fenomeno del viraggio cromatico.

I reperti litici contenuti nei cassetti di metallo ammontano a circa 250.000. Questo numero è determinato in gran parte dalla presenza di migliaia di manufatti riferibili all'attività di scheggiatura, prevalentemente schegge brute e scarti di lavorazione dallo scarso potenziale diagnostico.

All'analisi autoptica solo il 5% circa sul totale dei manufatti litici è risultato interessato da viraggio cromatico e solo una piccola parte di questi manufatti (ben inferiore al 1% circa del totale complessivo secondo una stima approssimativa) sarebbe di un qualche interesse dal punto di vista tecno-tipologico, funzionale e crono-culturale.

Dal punto di vista qualitativo si osserva che il grado di alterazione è variabile. Al fine di quantificare questa variabilità sono state distinte in maniera macroscopica e puramente indicativa tre gradi di alterazione (leggero, medio e forte) secondo due criteri principali:

- estensione della colorazione sulla superficie del manufatto (da puntiforme a coprente);
- intensità della colorazione (da azzurra semitrasparente, talvolta quasi impercettibile, al blu cobalto).

Di quel 5% dei manufatti affetti da viraggio cromatico il 3,7% circa è costituito da reperti con grado di alterazione leggero, 1% circa con grado medio e 0,3% circa forte (fig. 3). La proporzione dei reperti blu varia sensibilmente da sito a sito e anche da cassetto a cassetto.

La casistica del fenomeno del viraggio cromatico non sembra in rapporto con la diversa provenienza geografica dei reperti (siano essi veneti o pugliesi) né con la differente litologia, dimensione e forma dei manufatti quanto invece sembra essere legata probabilmente al contesto di rinvenimento (grotta o all'aperto) e giacitura (primaria e secondaria). Non sembra casuale, infatti, che le collezioni provenienti da scavo in grotta (per esempio Riparo Tagliente, Riparo Mezzena, Grotta del Mondo, Grotta Paglicci) siano quelle meno colpite con percentuali di selci blu comprese tra 2% e 0,1% e grado di alterazione cromatica quasi esclusivamente leggero mentre negli insiemi raccolti in superficie le percentuali sono sensibilmente più alte, talvolta superiori al 50% come nel caso delle selci raccolte lungo il torrente Romandato (Puglia) e quelle rinvenute a Ca' Verde (Veneto) molte delle quali presentano un forte grado

*functional analyses, can be influenced not only by the lithology of the specimen but also by the chemical properties of the ground, the degree of humidity and possible exposure of the artefact to mechanical processes and atmospheric agents (Burroni et al., 2002; Howard, 2002; Hurst & Kelly, 1964; Mansur-Franchomme, 1986).*

*Another important factor seems to be how the specimens were stored inside the drawers. When the bags closed with adhesive tape were opened, it was observed that the colour change was appreciably more intense and extensive on the side of the specimens touching the bottom of the cardboard boxes (fig. 4). This does not appear to be related to the boxes since it was also observed in some specimens stored directly in plastic bags without cardboard boxes and in those stored in boxes without a plastic bag.*

### **REMARKS (AA, DLV)**

*The blue discolouration of some prehistoric stone tools in Verona's Museum of Natural History remains an unresolved case. The investigations initiated by the Museum and the Archaeology Superintendence of Veneto only partly clarified the physico-chemical mechanisms that contributed to the phenomenon, leading to the discovery of three new pigmenting molecules resulting from a reaction occurring inside the stone surface of the artefacts. The researchers of the laboratories charged with the investigations are proceeding with new analyses to explain how and why this reaction could have occurred. More detailed investigations are being carried out on the role played by the rubber mats on which the cardboard boxes containing the stone tools rested, since the two laboratories have advanced different hypotheses. In this regard, we believe that the attempt to seek the causes and processes leading to the apparently random colour alterations of some stone artefacts cannot ignore an evaluation of the original physical state of the specimens (presence of patinas or other effects of alteration, also in relation to the different lithology) and the position of the specimens inside the drawers.*

*Based exclusively on the scientific data reported thus far (hence ignoring fanciful hypotheses and conjectures that have appeared in the local press), we conclude that the phenomenon of the blue flints was a completely unpredictable event. Therefore, the alarm raised among the general public and the scientific community is not justified. Here we will confine ourselves to some remarks on the effects the phenomenon has had on the collections:*

- *at this point in the investigations, we can state that the phenomenon appears widespread, having affected most of the drawers (358 of the 396 containing specimens) in the Arsenal storeroom, but the extent of the phenomenon is very modest, referring to a very small percentage of the stone artefacts conserved in the drawers. Moreover, the great majority of the affected flints present only light alteration, in some cases almost imperceptible to the human eye,*

- *the blue discolouration of the surfaces of some artefacts does not compromise their examination for techno-typological studies and does not hinder (except in rare cases) the determination of the raw material. In addition, it has not been demonstrated that the pigmentation has altered the physical state of the flint*

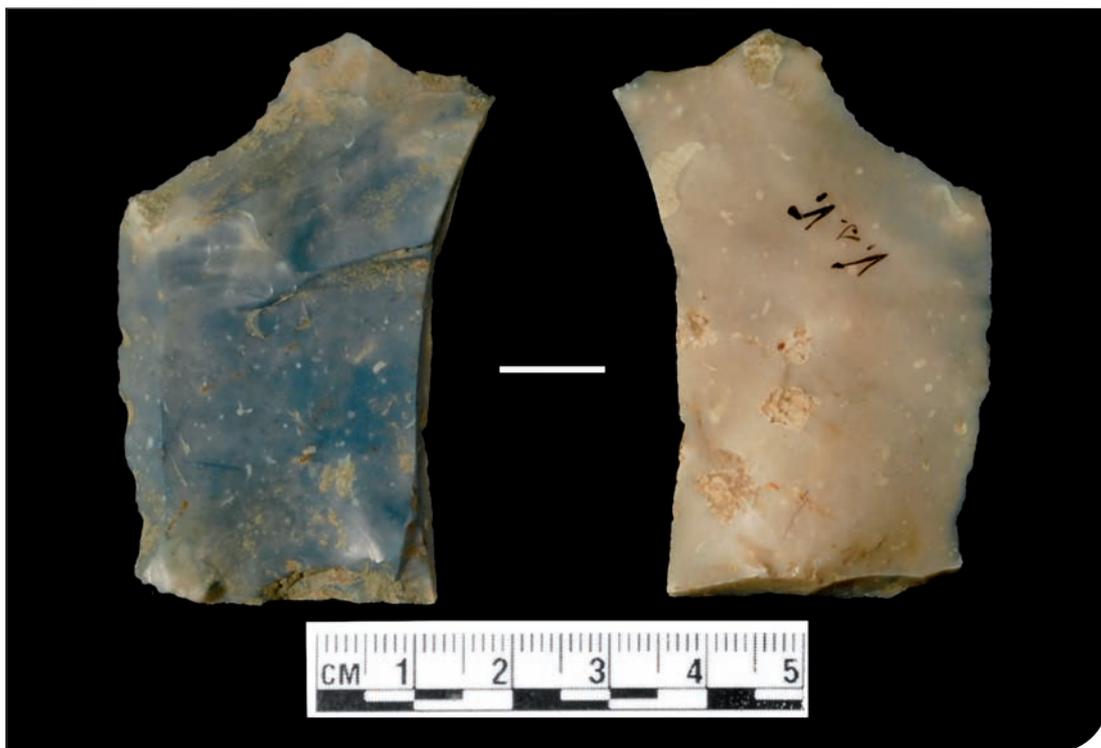


Fig. 3<sup>1</sup>. Una selce blu (fronte-retro). A sinistra la faccia superiore con viraggio blu, a destra la faccia inferiore senza colorazione.

*A blue flint (front-rear). Left, the upper surface with blue discolouration. Right, the lower surface without colouration.*

di alterazione superficiale (patine e abrasioni). In alcuni reperti parzialmente patinati è stato possibile verificare come la colorazione blu corrisponda a quelle aree della superficie già interessate da una patina di alterazione post-deposizionale seguendo l'esatto profilo della regione patinata.

Sulla base di questi dati autoptici, dunque, il fenomeno delle selci blu potrebbe essere connesso, almeno in parte, allo stato fisico superficiale originario dei reperti litici. Il viraggio cromatico appare infatti più frequente e più spinto nei manufatti che presentano una precedente alterazione della superficie dovuta a fenomeni post-deposizionali sia di tipo meccanico, come l'abrasione (nel caso, per esempio, del trasporto idrico), sia di tipo chimico, come le cosiddette "patine bianche" e le lustrature dovute a processi di dissoluzione della silice amorfa. Come noto in letteratura questi processi di alterazione postdeposizionale (patine, lustrature etc.), che possono ostacolare la lettura della superficie finalizzata allo studio litologico e all'analisi funzionale dei reperti litici, possono essere condizionati oltre che dalla litologia del reperto anche dal chimismo del terreno, dal tasso di umidità e dall'eventuale esposizione dei reperti a processi meccanici e agli agenti atmosferici (Burroni

*artefacts, which might have compromised their diagnostic potential for use-wear analyses (if not already compromised by pre-existing patinas and alterations).*

*Finally, both research teams involved in the analyses have demonstrated that the appearance of the prehistoric artefacts affected by colour change can be restored by means of two different methods (acetone baths and X-ray fluorescence), whose efficacy and irreversibility have been tested directly on the specimens.*

## ACKNOWLEDGEMENTS

*The authors thank the Superintendent for Archaeology of Veneto, Vincenzo Tiné, and Luciano Salzani, Inspector of the Verona Operational Group of the Superintendence, for authorizing the publication of the present paper, Erminia Perbellini, Culture Councillor of the Municipality of Verona, Gabriele Ren, Director of the Culture Section of the Municipality of Verona, Giuseppe Minciotti and Angelo Brugnoli, respectively Director and Curator of the Museum of Natural History of Verona, for making available the documentation contained in this paper, Gilberto Artioli and Antonio Tapparo of the University of Padua, Fabio Martini and Pasquino Pallecchi of the University of Florence, Perla Colombini and Ilaria Degano of the University of Pisa, for their help and collaboration.*

<sup>1</sup> Le immagini pubblicate nella versione a stampa in bianco e nero non consentono di vedere il viraggio in blu. A richiesta gli autori possono fornire il pdf a colori.

*The black-and-white photographs do not show the blue discolouration. Upon request, the author can provide a PDF file with colour photographs.*

et al., 2002; Howard, 2002; Hurst & Kelly, 1961; Mansur-Francomme, 1986).

Altro elemento influente sembra essere inoltre la giacitura dei reperti all'interno dei cassetti; dall'osservazione autoptica effettuata al momento dell'apertura dei sacchetti chiusi con nastro adesivo è stato possibile notare e documentare come l'alterazione cromatica fosse sensibilmente più intensa ed estesa sulla faccia di appoggio dei reperti che erano posti sul fondo delle scatole (fig. 4). Tale fenomeno non appare correlato alle scatole di cartone in quanto è stato osservato in alcuni casi anche nei reperti contenuti direttamente nei sacchetti, senza le scatole di cartone, e in quei reperti contenuti in scatole senza sacchetto di plastica.

### CONSIDERAZIONI (AA, DLV)

Il viraggio cromatico di alcuni reperti litici preistorici del Museo di Storia Naturale di Verona resta ad oggi un caso non ancora risolto. Le indagini promosse dallo stesso Museo e dalla Soprintendenza veneta hanno fatto luce solo in parte sui meccanismi chimico-fisici che hanno contribuito al fenomeno portando alla scoperta di tre nuove molecole pigmentanti, frutto di una reazione avvenuta all'interno della superficie silicea dei manufatti. Gli studiosi dei laboratori incaricati stanno procedendo con una nuova campagna di analisi per spiegare come e perché tale reazione abbia potuto verificarsi. Ancora oggetto di più approfondite indagini, in corso, è il ruolo svolto dai tappetini sui quali erano collocate le scatole di cartone contenenti i reperti litici in quanto i due laboratori hanno prospettato ipotesi divergenti.

Riteniamo a tal proposito che nel tentativo di ricercare le cause e le modalità che hanno determinato il viraggio cromatico apparentemente casuale di alcuni reperti litici non si possa prescindere da una previa valutazione sia dello stato fisico originario dei reperti (presenza di patine o altri fattori di alterazione anche in rapporto con la differente litologia) sia della posizione dei reperti all'interno dei cassetti.

Dando credito esclusivamente ai dati scientifici finora diffusi, tralasciando perciò ipotesi fantasiose e illazioni apparse talvolta sulla stampa locale, risulta evidente che il fenomeno delle selci blu è un evento del tutto imprevedibile.

Pertanto, l'allarme suscitato presso l'opinione pubblica e la comunità scientifica è stato ridimensionato. Sugli effetti che il fenomeno ha avuto sulle collezioni ci limitiamo in questa sede ad alcune considerazioni:

- allo stato attuale delle indagini si può affermare che, nonostante il fenomeno appaia diffuso in estensione, poiché interessa la gran parte dei cassetti (358 sui 396 contenenti reperti) conservati presso l'Arsenale, la portata del fenomeno sia molto modesta poiché riferibile ad una assai limitata percentuale dei

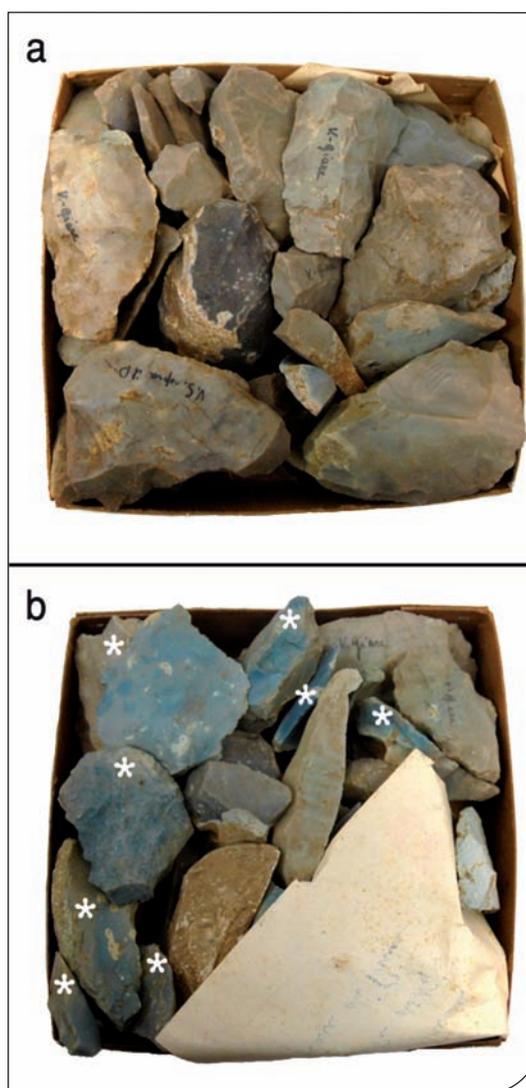


Fig. 4. a) Scatola di cartone con i reperti litici,

così come rinvenuta all'interno del sacchetto di plastica sigillato con il nastro adesivo. Pochi manufatti sono interessati da viraggio cromatico e presentano una colorazione azzurra tenue; b) Il contenuto della stessa scatola ribaltato. Sulla parte inferiore di alcuni reperti litici (indicati da un asterisco), corrispondente alla loro base di appoggio nella scatola, appare una evidente e intensa colorazione blu.

a) Cardboard box with stone tools, as found inside the plastic bag sealed with adhesive tape. A few artefacts are affected by discolouration, presenting a slight light blue colour, b) Contents of the same box upended. There is an evident and intense blue colouration on the inferior part of some stone artefacts (marked by an asterisk), corresponding to the side contacting the box.

reperiti litici conservati nei cassetti. A questo si aggiunga che la stragrande maggioranza delle selci interessate dal fenomeno presenta un grado di alterazione leggero, in qualche caso quasi impercettibile all'occhio umano;

- la colorazione delle superfici di alcuni manufatti non ne compromette la leggibilità per eventuali studi tecno-tipologici e non influisce, se non in rarissimi casi, sulla determinazione della materia prima. Per di più non è stato dimostrato che la pigmentazione possa aver alterato lo stato fisico dei manufatti in selce, compromettendo (quando non già pregiudicato dalle patine e alterazioni preesistenti) il loro potenziale diagnostico per eventuali studi traceologici. Infine è stato dimostrato da entrambi i team di ricerca coinvolti nelle analisi che l'aspetto dei manufatti preistorici affetti dal viraggio cromatico può essere ripristinato utilizzando due metodi differenti (bagni di acetone e fluorescenza a raggi X) la cui efficacia e irreversibilità è stata testata direttamente sui reperti.

## RINGRAZIAMENTI

Gli Autori desiderano ringraziare il Soprintendente per i Beni Archeologici del Veneto, Vincenzo Tinè, e Luciano Salzani, Ispettore del Nucleo Operativo di Verona della Soprintendenza per aver autorizzato la pubblicazione del presente articolo; Erminia Perbellini, Assessore alla Cultura del Comune di Verona, Gabriele Ren, Direttore dell'Area Cultura del Comune di Verona, Giuseppe Minciotti e Angelo Brugnoli, rispettivamente Dirigente e Conservatore del Museo Civico di Storia Naturale di Verona per avere messo a disposizione la documentazione contenuta in questo articolo; Gilberto Artioli e Antonio Tapparo dell'Università di Padova; Fabio Martini e Pasquino Pallecchi dell'Università di Firenze, Perla Colombini e Ilaria Degano dell'Università di Pisa per la disponibilità e per la collaborazione.

## BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

ABBOTT A., 2010. Ancient Italian artefacts get the blues. *Nature*, 466: 306-307.

BURRONI D., DONAHUE R. E., MUSSI M., POLLARD A. M., 2002. The surface alteration features of flint artefacts as a result of environmental processes. *Journal of Archaeological Science*, 29: 1277-1287.

DRAHL C., 2011. Blue Whodunit. Artifact-staining dye structures revealed, but case far from closed. *Chemical & Engineering News*, 89, 14: 32-33.

GIBBONS A., 2010. New molecule turns Italian artefacts - and international scientists - blue, *Science Insider*, July 22. <http://news.sciencemag.org/scienceinsider/2010/07/new-molecule-turns-italian-artif.html> (accessed 29-01-2012).

HOWARD C. D., 2002. The Gloss Patination of Flint Artifacts. *The Plains Anthropologist*, 47, 182: 283-287.

HURST V., KELLY A., 1961. Patination of cultural flints. *Science* 143: 251-256.

MANSUR-FRANCHOMME M.E., 1986. Traces d'utilisation et technologie lithique: exemples de la Patagonie, *Cahiers du Quaternaire*, 9, CNRS, Paris.

SALZANI L., 1981. *Preistoria in Valpolicella*. Centro di documentazione per la storia della Valpolicella, Verona, 152 pp.

TAPPARO A., ARTIOLI G., ANGELINI I., FAVARO G., 2011. The mystery of the discoloured flints. New molecule turn prehistoric lithic artefacts blue. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399, 7: 2389-2393, DOI: 10.107/s00216-010-4625-4.

TINÈ V., ARTIOLI G., 2011. <http://www.nature.com/news/2010/100712/full/466306a.html#comment-id-12000> (accessed 29-01-2012).