

Datació d'obres d'art i objectes arqueològics mitjançant la identificació de pigments artístics, amb tècniques de microscòpia òptica i electrònica¹

L'autenticació d'obres d'art i objectes arqueològics és un procés complicat i no sempre resolutiu. La identificació de certs pigments com a dada científica per a una possible datació té un valor com a informació objectiva, però limitat, i que necessita ser contrastat per altres informacions i documentacions de tipus històric i artístic, amb la participació d'un restaurador recolzat per un equip interdisciplinari.

S'exposen dos exemples d'aquest tipus d'estudis, realitzats amb un protocol científic i amb un instrumental analític simple però efectiu, basat també en el coneixement de l'evolució dels pigments en les èpoques de la possible execució de les obres.

José Luis Prada Pérez. *Professor de l'ESCRBCC i col·laborador científic de la Universitat Autònoma de Barcelona en CETEC-patrimoni.*

Mar Cristina Chamorro. *Diplomada en Conservació i Restauració d'Arqueologia per l'ESCRBCC i en Escultura per l'ESCRBC de Madrid.*

INTRODUCCIÓ

L'autenticació d'obres d'art i objectes arqueològics és un procés complicat i no sempre resolutiu. La identificació de certs pigments com a dada científica per a una possible datació té un valor com a dada objectiva, però limitat, i que necessita ser contrastat per moltes altres informacions i documentacions de tipus històric i artístic, especialment de la tècnica i procediment pictòric. És, per tant, una tasca d'equip interdisciplinari, on té un especial protagonisme el restaurador, que analitza i coneix l'obra de prop i col·labora tant amb l'historiador com amb l'analista o conservador científic. Aquest article vol reflexionar sobre aquests procediments i les tècniques analítiques utilitzant, a més, dos exemples de treballs realitzats per a la datació d'obres d'art. El primer cas és una pintura holandesa del segle XVII i es tracta d'un oli sobre taula que representa un bodegó d'ostres i llagostes firmat pel pintor holandès Jacob Van Es (1590-1666). El segon cas és l'estudi de les policromies de diverses talles que representen la Mare de Déu asseguda amb el Nen i que, en el cas de ser autèntiques, podien situar-se entre els segles XII-XIV.

METODOLOGIA: PROTOCOL CIENTÍFIC I TÈCNiques ANALÍTiques INSTRUMENTALS

Un pigment, com a material artístic, té una procedència i manufactura específica, unes vies de distribució comercial i un ús

habitual en determinades tècniques artístiques que, fins i tot, certs autors o estils poden potenciar en la seva expansió o en el seu abandó. Tots aquests factors determinen el seu ús en unes àrees geogràfiques i èpoques determinades. S'ha de tenir en compte, a més, que alguns pigments, sobretot en les èpoques antigues i medievals, eren la barreja de diversos materials i que el color obtingut o aplicat per l'artista en la seva obra és amb freqüència la combinació de diversos pigments. Tots aquests factors han de ser tinguts en compte primer en la selecció i extracció de les mostres i posteriorment en la interpretació dels resultats.

El pigment pot ser un element indicatiu de l'edat de l'obra o objecte patrimonial, mitjançant dues vies molt diferents. La primera consisteix en saber si el pigment en si mateix és susceptible de ser datat, i aquesta informació s'aconsegueix amb les tècniques instrumentals i mètodes científics de datació absoluta (radioisòtops, termoluminescència, traces de fissió). L'altra via és que el seu ús com a pigment tingui un període de temps determinat, aquest període pot ser de caràcter universal o limitat a una àrea geogràfica, o fins i tot a una tècnica artística. Aquesta segona via de datació, que es basa sobretot en la identificació de pigments indicatius d'una època concreta, és la que desenvoluparem en aquest article.

Per tal que la informació que poden aportar-nos aquests materials sigui vàlida, ha d'obtenir-se seguint un protocol científic, des de la seva extracció fins al resultat final (LORUSSO, 1992). En aquest protocol, després de la descripció organolèptica, ve l'ús de la fotografia i/o reflectografia d'IR i UV, i en certs casos de les radiografies. La fase següent és l'observació i anàlisi en un microscopi òptic, tot i que en el cas de l'estudi de pigments minerals o inorgànics també és necessària l'observació en un microscopi de polarització petrogràfica (MOP). El conjunt de totes aquestes tècniques òptiques permet identificar l'estructura de la policromia, localitzar el pigment en una capa i determinar

¹ Aquest article ha estat traduït del castellà al català per Idoia Tantul Gonzalez, alumna de segon curs de Conservació i Restauració d'Escultura de l'ESCRBCC.

Diferències entre el que s'observa i el que s'analitza en un SEM

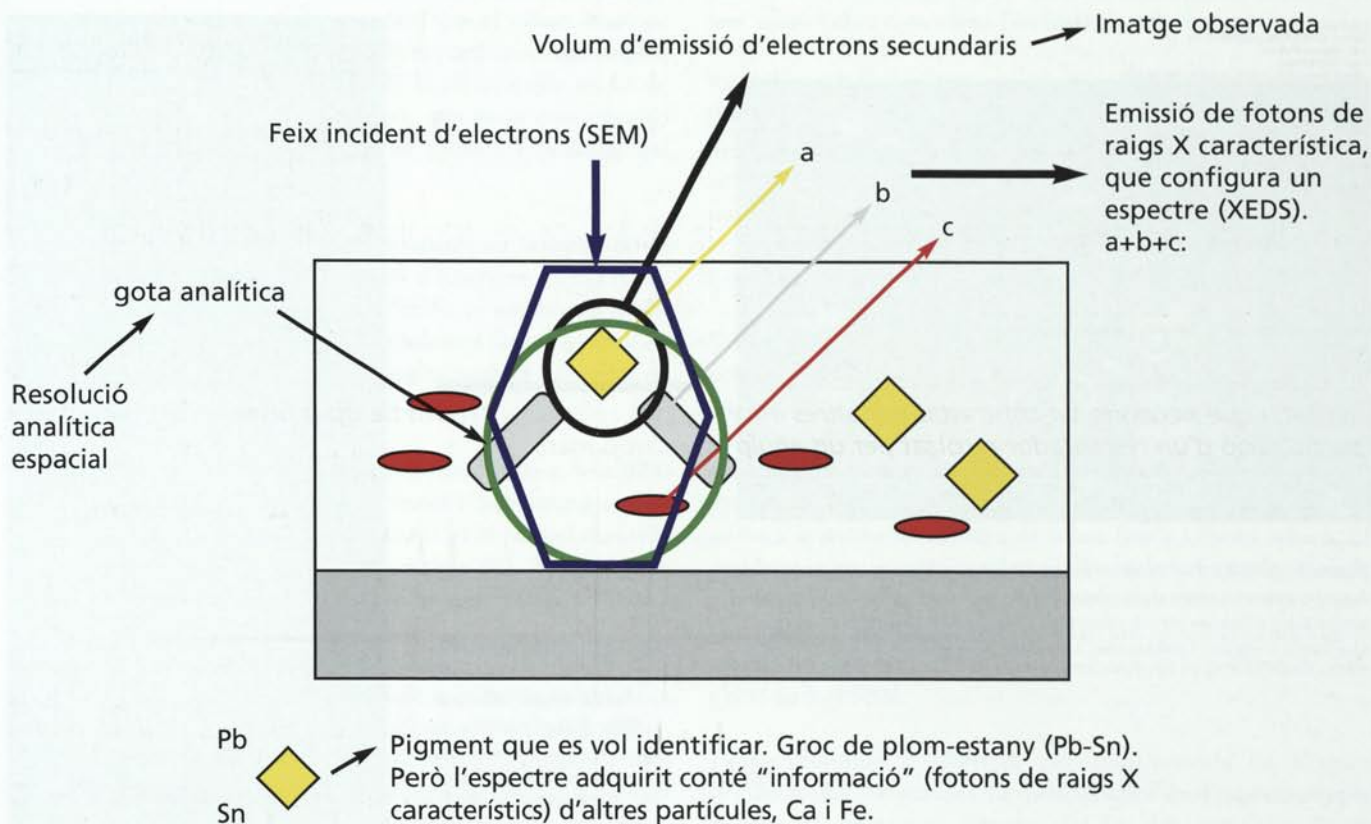


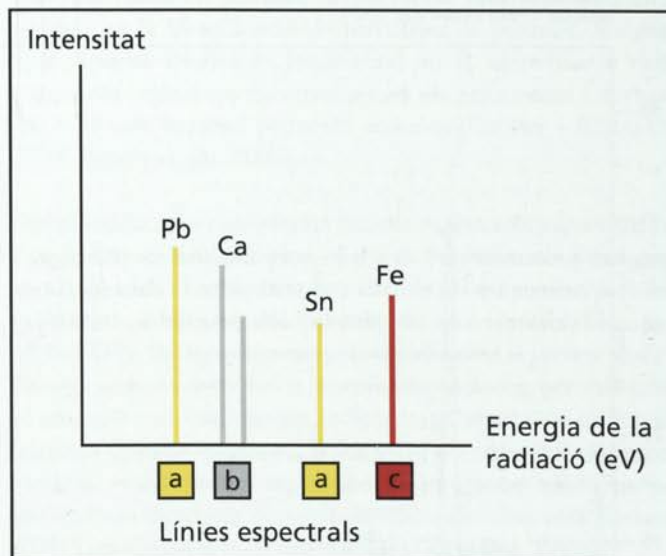
Figura 1

les seves característiques òptiques. Aquestes primeres dades i observacions són fonamentals per al posterior estudi tant en microscòpia electrònica com amb altres tècniques analítiques.

Grandària del pigment, resolució i volum analitzat per les diferents tècniques analítiques

La grandària òptima per tal que un pigment permeti de forma adequada la difusió de la llum i tingui un poder cobrent idoni oscil·la entre 0,2 i 0,4 microns, això és la meitat aproximadament de la longitud d'ona de l'interval de la llum visible (400-800 nanòmetres – 0,4-0,8 microns), però cada pigment té un diàmetre òptim d'acord amb les seves propietats òptiques i el medi aglutinant. D'altra banda la grandària de la partícula depèn del procés de manufacturació, en els pigments minerals que es molen mecànicament, especialment els pigments elaborats en l'època preindustrial, la grandària és molt superior als obtinguts per precipitació d'una reacció química, procediments característics dels pigments sintètics. Així en un blau de Prússia, que és un pigment sintètic, oscil·la entre 0,02 i 0,5 microns, mentre que en els pigments minerals la grandària varia d'1 a 50 microns. Si considerem que el poder de resolució òptica d'un microscopi té com a límit els 0,2 microns, s'explica que l'estudi i localització de les partícules dels pigments minerals, que habitualment són de major grandària, no tinguin cap problema en un microscopi òptic, en canvi els pigments sintètics de precipitació química són difícils de diferenciar i observar.

Espectre atòmic tipus XEDS



Per tant, per aconseguir un estudi i identificació individual de les partícules d'aquest tipus de pigments s'ha d'utilitzar un SEM, la resolució òptica del qual és de 0,001 microns.

Malgrat això, en un procés d'identificació no és suficient una observació i anàlisi en microscopi òptic, ni tampoc habitual-

Groc de Plom - Estany – Pintura Holandesa del segle XVII

Operator: SME
 Client: CRISTALLOGRAFIA
 Job: Aureli-Prada
 Res: Ultrafine
 Label: amarillo 1 (24 Jan 02 15:04:16)



Figura 2: (400 X): Partícules de groc plom-estany i de blanc de plom. Aquests compostos tenen un to blanc brillant per la seva alta densitat, en aquest tipus d'imatge per retrodispersats (BSEI-SEM). Aquest pigment té una forma irregular i subangular, i presenta diverses mides (heteromètric).



Figura 3: Identificació d'un groc de plom-estany en els vestits d'una pintura de Piero Della Francesca, on pot observar-se el seu to groc viu i la seva opacitat (Fotografies: RMN i École des Mines de París / F. Montezin a F. DELAMARE i B. GUINEAU, Los colores, 2000)

Operator : SME
 Client : CRISTALLOGRAFIA
 Job : Aureli-Prada
 amarillo 1 Point 3 (24/01/02 15:07)

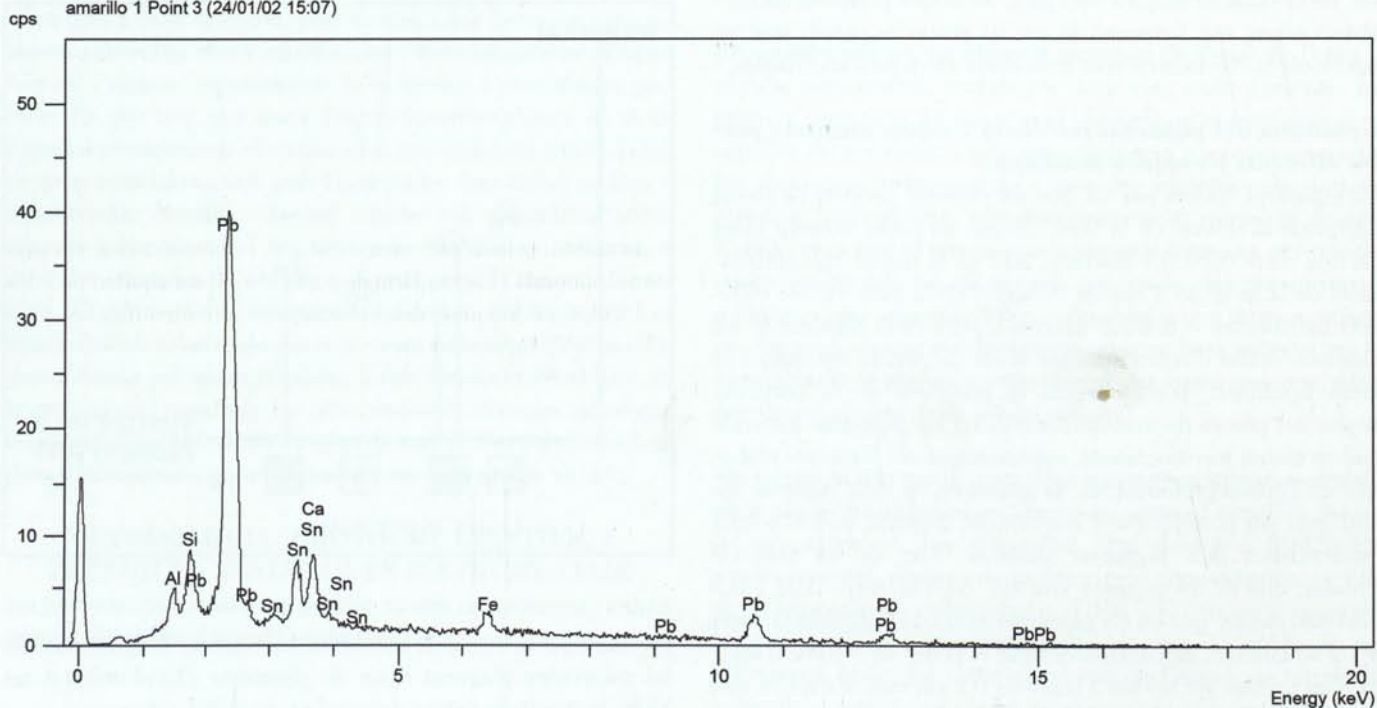


Figura 4: Espectre XEDS-SEM: És un espectre característic d'aquest tipus de pigment de plom-estany que, a més d'aquests metalls, té silici, alumini i una mica de ferro, aquests elements, especialment el silici, indiquen clarament la presència de vidre ceràmic en el pigment. Això concorda amb la naturalesa i manufactura d'aquest material.

ment és suficient la seva observació en un microscopi electrònic, es necessita a més la seva identificació analítica mitjançant un espectre, per això és important que el volum analitzat s'aproximi al màxim a la grandària de la partícula. Això depèn, per tant, de la resolució analítica de la tècnica que no ha de confondre's amb el límit de detecció, que és la concentració mínima que es pot detectar en una tècnica i instrumental determinat.

La identificació de pigments minerals mitjançant Espectrometria Atòmica de Raigs X per Dispersió d'Energies (XEDS), en Microscopi Electrònic de Rastreig (SEM), té nombrosos avantatges sobre altres tècniques, a causa sobretot de la capacitat de combinar les imatges a diferents escales amb la capacitat de microanàlisi (LORUSSO i SCHIPPA, 1992).

El microscopi òptic té un límit de resolució al voltant dels 1000 augments, però en l'estudi de policromies s'acostuma a arribar habitualment als 400 o 600 augments. El SEM permet observar en un zoom continu des dels 15 fins a prop dels 300.000 augments, tot i que en aquest tipus d'estudis aquest límit acostuma a estar al voltant dels 20.000 augments.

Tot això permet l'observació i estudi de la mateixa secció de la policromia amb continuïtat i sense interrupció d'escala, des de l'observació en microscopi òptic al microscopi electrònic. Això ens dona, en primer lloc, la capacitat de discriminar i localitzar amb precisió les micropartícules de pigment en la capa d'interès, i assegurar-nos d'aquesta manera que correspongui a la policromia original i no als possibles repintats o reparacions posteriors.

En segon lloc, hi ha els límits d'observació i d'anàlisi, és a dir, el poder de resolució. El límit d'observació ens l'aporta el diàmetre de la sonda d'electrons incident, això ens indica que les dimensions més petites del punt examinat en un SEM és de l'ordre de 10 nanòmetres de diàmetre.

El problema es troba en el fet que el volum analitzat per la sonda d'electrons és molt més gran que l'àrea observada, ja que ve donada pel volum de mostra que emet fotons de raigs X característics (gota analítica) (Figura 1). Malgrat aquesta diferència, aquest feix d'electrons ens dona la capacitat de realitzar la microanàlisi d'un volum molt petit, de fins a 1 o 2 micres cúbiques. Aquesta resolució analítica ens assegura que s'anàlitz de manera individual cada partícula del pigment que volem identificar i sense barrejar-se en l'anàlisi la informació procedent d'altres pigments diferents.² D'aquesta manera s'obtenen uns espectres atòmics (XEDS) molt representatius de la identitat real del pigment.

Però aquests espectres atòmics (XEDS) han de ser interpretats per aconseguir la identificació definitiva d'un pigment. En aquest

procés són molt importants les dades obtingudes en l'etapa anterior en microscopi òptic i la base documental disponible, tant sobre l'obra com sobre l'ús històric del pigment.

Existeixen altres tècniques que permeten una identificació més directa del pigment, com la difracció de raigs X (XDR), que determina el mineral pels espaiats cristal·lins específics de la seva xarxa, però necessita una quantitat considerable de mostra, que en pocs casos pot ser extreta de la policromia, tot i que la microdifracció ha disminuït notablement aquesta quantitat fins a dècimes de microgram.

L'espectroscòpia Raman és també molt determinativa de la composició molecular. En l'instrumental estàndard, el volum analitzat pel feix fotònic de làser incident sobre la mostra, és molt major que en el cas del microscopi electrònic de rastreig, però s'ha desenvolupat una microsonda de tipus làser (GUINEAU, 1987; PRIETO et al., 2005), amb microscopi òptic acoblat, que també arriba a la resolució analítica de volum fins a 1 micra cúbica. El problema segueix sent l'escala i resolució de la imatge associada a la microanàlisi, ja que aquesta microsonda només es pot combinar amb un microscopi òptic acoblat, i no es localitza amb tanta precisió el pigment en una capa o una part de la policromia, com s'obté amb el SEM.

L'espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR) té les limitacions ja mencionades en l'espectroscòpia Raman pel fet que el diàmetre del feix incident de radiació infraroja es troba al voltant de les 5 micres, i els sistemes d'observació òptica acoblats tenen lògicament un límit encara major, al voltant de les 100 micres. En definitiva, en aquest cas el volum analitzat és encara de major magnitud que en l'espectroscòpia Raman i, per tant, té una menor resolució espacial i precisió en la identificació de partícules de pigment. Malgrat això, aquesta tècnica és fonamental en la identificació dels compostos orgànics que constitueixen els aglutinants i vernissos, així com laques i pigments orgànics (COUPRY i RENAULT, 1994; PRIETO et al., 2005).

D'altra banda, quan un colorant orgànic es fixa sobre una càrrega constituent una laca pictòrica, el seu ús és similar als altres pigments minerals i la grandària de partícula pot ser similar, però les molècules orgàniques del colorant no són identificables per SEM-XEDS. En aquests casos pot ser indicativa la presència d'elements químics associats a la molècula orgànica; per exemple, el magnesi i el calci poden indicar la presència de groc indi (euxanat de calci i magnesi), però en d'altres tipus de laques pictòriques, exclusivament orgàniques, només poden identificar-se per diverses tècniques d'espectroscòpia molecular, com Raman, FTIR i espectrometria de masses (MS) (LORUSSO, 1992).

Alguns pigments han evolucionat en la seva manufactura i s'han creat varietats artificials o sintètiques, d'estructura cristal·lina diferent, com per exemple el vermelló natural, compost per cinabri mineral i que a partir del segle VI dC s'obté artificialment com a vermelló sintètic; tot i que les seves xarxes són molt similars en els seus espaiats cristal·lins, en realitat són diferents (PRADA, RUIZ-MORENO i QUILS 2001). En aquests casos és necessària la

² La Simulació de Montecarlo permet determinar els paràmetres idonis de treball en un SEM (el voltatge, el corrent de sonda) considerant la suposada densitat del mineral per identificar.

1C-VERMELL SOBRE GROC (Mantell Nen Jesús)

Figura 5



Figura 6: (5X).

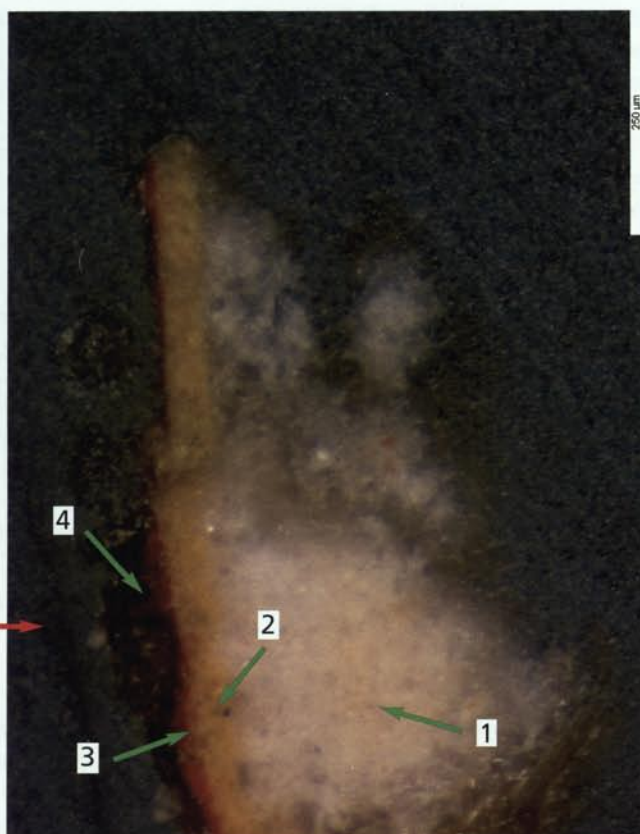


Figura 7

Figura 8

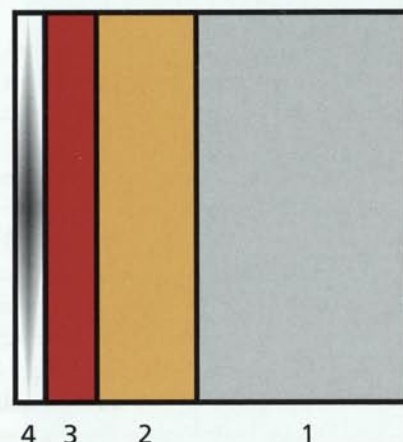


Figura 7 i Figura 8:
Lupa estereoscòpica.
Microestratigrafia.
(100X)
1. Capa de preparació.
2. Capa groga?
3. Capa vermella.
4. Vernís.

determinació precisa de l'estructura i les dimensions de la xarxa cristal·lina del pigment, però la dificultat és doble. Per una banda l'escala d'anàlisi, de magnitud nanomètrica, i per l'altra, la complexa interpretació dels resultats.

Per estudiar una xarxa cristal·lina d'una partícula d'escasses micres i que té la dificultat afegida d'estar dispersa en el film pictòric, és necessari l'ús de la microscòpia electrònica de transmissió (TEM), que permet una observació i estudi en aquest tipus de magnituds d'escassos nanòmetres, i sobretot permet identificar la seva estructura cristal·lina per difracció d'electrons (*Electron Diffraction Structural Analysis-EDSA*). Aquesta tècnica té, a més, una major precisió en la mesura que la difracció de raigs X és fonamental per determinar les varietats polimòrfiques o els canvis en la xarxa cristal·lina. Aquests canvis poden ser causats per l'alteració, l'origen o jaciment geològic, o fins i tot el procés de fabricació. En definitiva, tot això obre una nova via d'identificació.

Un altre aspecte del problema és el caràcter destructiu o no destructiu (NDT) de la tècnica analítica utilitzada. El protocol ja descrit, basat en la microscòpia òptica i electrònica, utilit-

za l'elaboració de microestratigrafies i/o làmines primes a partir de l'extracció de micromostres i és evident que això pot limitar el seu ús en obres d'especial rellevància o valor. En aquest sentit l'espectroscòpia Raman té caràcter no destructiu, però la seva infraestructura impedeix que pugui traslladar-se fàcilment fora dels laboratoris. En canvi l'EDXRF³ amb una font de radioisòtops acoblada ha estat utilitzada amb èxit en objectes arqueològics i de museus (À LA RECHERCHE, 1999), sobretot per la identificació d'aliatges metàl·lics; però no detecta elements lleugers i, a més, el major gruix del seu feix incident (*spot size*) li dona una resolució espacial inferior al SEM, amb la consegüent dificultat en l'obtenció d'un espectre representatiu del pigment en les fines capes de les policromies.

Recentment s'ha desenvolupat la tècnica *Particle Induced X-ray Emission (PIXE)*, una modalitat d'espectrometria d'emissió atòmica que s'obté mitjançant el bombardeig o irradiació amb un feix fi de protons sobre la mostra que genera una emissió de raigs X, característica similar a l'obtinguda en un SEM, però sense necessitat de la presa de micromostres. S'analiza directament l'objecte amb un diàmetre de feix o *spot* de 100 micres, i una sensibilitat de 100 ppm; a més té una gran precisió en la mesura (+/- 5%). El problema es troba en la necessitat d'una complexa infraestructura amb un accelerador de partícules acoblat, com per exemple l'AGLAE dels laboratoris d'investigació

³ Un d'aquests aparells és l'XMET 960 de la casa Métorex, amb fonts de radioisòtops Ferro-55 i Cadmi-109. Detecta des d'alumini a urani.

dels museus de França, en el Museu del Louvre (C2RMF). Això fa que aquesta tècnica analítica sigui d'elevat cost econòmic i disponible quasi exclusivament per grups especials d'investigació de l'entorn universitari (À LA RECHERCHE, 1999).

Trobem altres tècniques analítiques de tecnologia també sofisticada, molt utilitzades en investigació en el camp de l'arqueometria, com l'activació neutrònica, associada a un ciclotró, i la microdifracció i microfluorescència desenvolupades en un sincrotró. Aquesta última tècnica permet identificar una micro-partícula per microdifracció i al mateix temps determinar tota la seva composició, des dels elements majors fins als elements traça (À LA RECHERCHE, 1999).

Hi ha, a més, la possibilitat d'un altre tipus d'estudi, molt utilitzat en arqueometria, que és l'anàlisi d'aquests elements traça, realitzada principalment per microsonda, activació neutrònica o PIXE. Se sap, per exemple, que els elements traça del blanc de plom varien significativament en la pintura europea des del

segle XVI al XX, i que entre els segles XVI i XVII el crom i la plata són presents en quantitats apreciables (17-27 ppm per a la plata i 225-500 ppm per al crom). En canvi aquesta quantitat baixa notablement a partir de la segona meitat del segle XIX (CAMBRIA, 1992). En aquest cas la limitació d'aquest tipus d'estudis és la necessitat d'unes tècniques analítiques instrumentals d'alta tecnologia i, sobretot, poder tenir suficients obres analitzades per tal que aquestes dades siguin comparables i serveixin d'índex de referència.

CASOS D'ESTUDI

1. Procediment analític

En els casos d'estudi que presentem, s'ha utilitzat la combinació de microscòpia òptica i electrònica. Tot i que té cert caràcter microdestructiu, permet un estudi amb continuïtat i sense interrupció d'escala, dóna avantatges en la localització i identificació de pigments de significació cronològica sense tenir costos tan elevats, és més accessible que altres tècniques menys destructives i té millors prestacions analítiques.

1C-VERMELL SOBRE GROC (Mantell Nen Jesús)

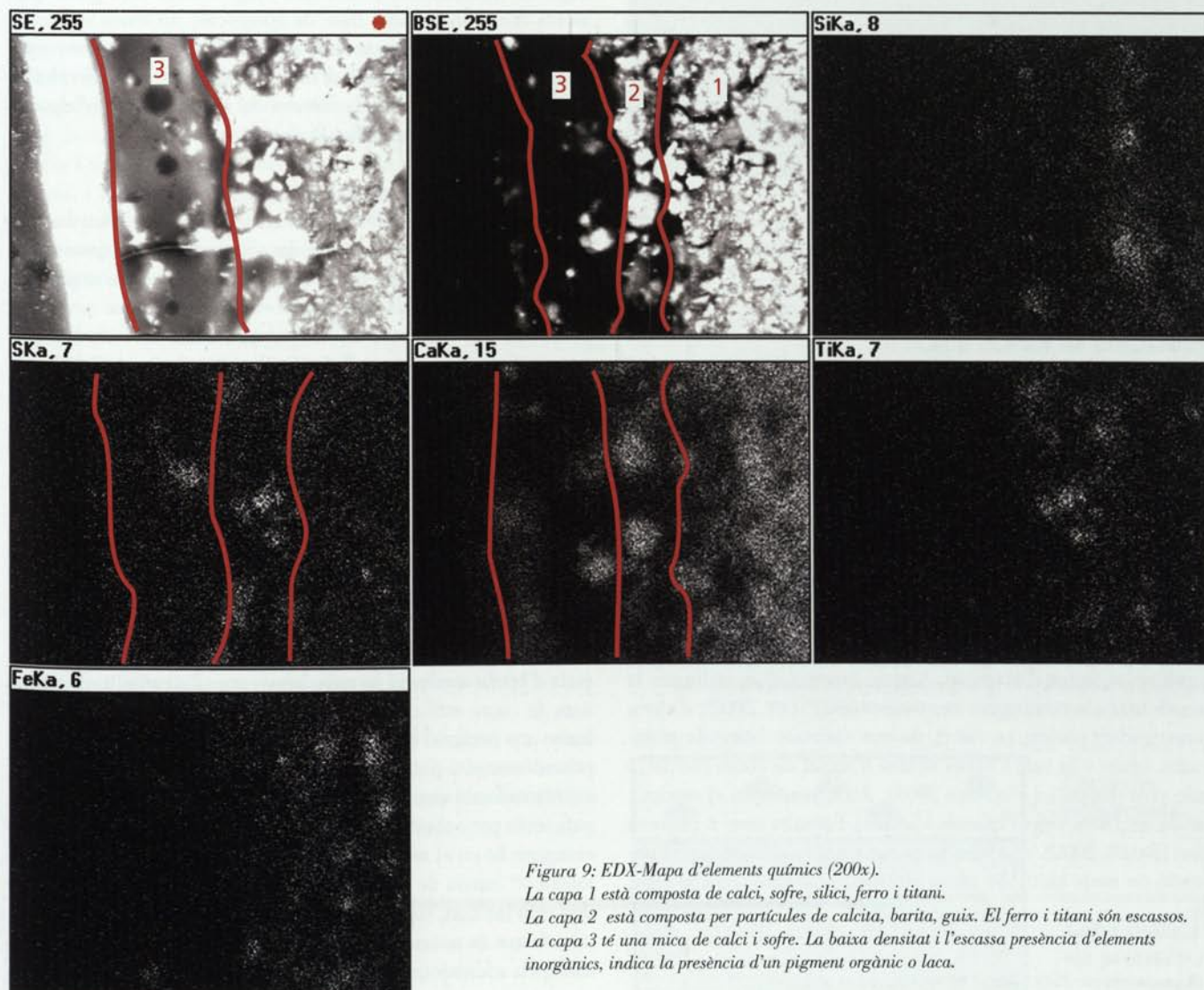


Figura 9: EDX-Mapa d'elements químics (200x).

La capa 1 està composta de calci, sofre, silici, ferro i titani.

La capa 2 està composta per partícules de calcita, barita, guix. El ferro i titani són escassos.

La capa 3 té una mica de calci i sofre. La baixa densitat i l'escassa presència d'elements inorgànics, indica la presència d'un pigment orgànic o laca.



Figura 10: Imatge BSEI-SEM. S'observen unes partícules brillants i denses de pigment o càrrega que tenen una mida variable i són subanguloses.

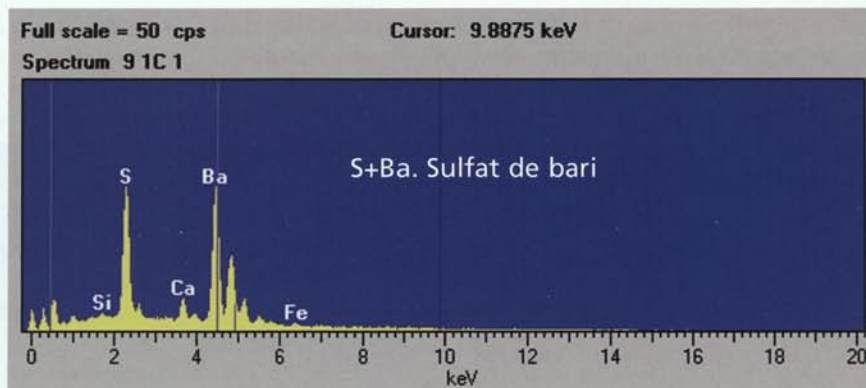


Figura 11: Espectre XEDS. Es determina la composició d'aquestes partícules de S+Ba com a sulfat de bari (barita).

2. L'evolució dels pigments en el període dels casos d'estudi

2.1. La paleta medieval (segles XII-XIV)

L'edat mitjana, en el període comprès entre els segles XII-XIV, és una època on la majoria són pigments minerals o compostos inorgànics, però pocs són exclusius o indicatius d'aquestes èpoques i molts són importats i costosos. Hi ha també certes laques pictòriques significatives d'aquest període, però el seu ús és limitat i els colorants utilitzats són molt diversos, alguns de procedència molt llunyana, com la resina de pal de fusta de Ceilan, i d'altres més propers, com el blau de glast normand, la identificació molecular del qual és complexa. Per tant, la majoria dels materials disponibles com a índex cronològic són pigments minerals naturals i terris, que no ofereixen una informació útil per datar una obra, ja que aquests pigments s'han anat utilitzant des de l'antiguitat fins als nostres dies.

Malgrat això, és en els tons blaus i verds, on hi ha certs canvis; l'ultramar natural es converteix en aquests segles en un pigment preuat i l'atzurita no sempre està disponible, a més, s'altera en la pintura a la calç; d'altra banda, es té coneixement de receptes medievals per a l'obtenció d'atzurita artificial o carbonat de coure, que tampoc és estable en aquesta tècnica pictòrica; les laques d'indi, que també s'utilitzen en la pintura de retauls, són alterables en aquests medis. Per tot això es produeix una recerca des del segle XII, o potser abans, de pigments artificials de coure de fàcil obtenció i resistents a la llum i al medi alcalí, especialment per a l'ús en pintura mural. Es tracta en realitat d'un conjunt de compostos denominats *Lime Blue* que tenen diverses i confuses receptes d'obtenció. Alguns investigadors indiquen la possibilitat que continguin coure-amoníac (PALET, 2002); d'altres investigadors parlen, en canvi, de tres varietats: blaus de platacoure, blaus a la calç i blaus mixtos d'acetat de coure (verdet) i calç viva (KREKEL i POLBORN 2003). Així, mentre en el romànic català de l'àrea dels Pirineus, s'utilitza l'arenita com a pigment blau (PALET, 2002), en altres àrees europees es desenvolupa l'obtenció de nous blaus de coure sintètic combinats amb la calç,

alguns per fabricar succedanis de l'ultramar natural o potser pigments més resistents (PRADA et al., 2006). Aquest procés de recerca amb els pigments blaus de coure possiblement afavoreix l'aparició del verdet en el segle XIV i els resinats de coure en el segle XV. Tanmateix el problema no està solucionat, aquests pigments denominats *Lime Blue* de coure-calç no tenen encara la seva estructura química resolta ni dades cronològiques suficients, cosa que torna a deixar aquest període tardomedieval amb escassos recursos per a la datació de pigments, tret d'algunes excepcions com l'arenita del Pirineu.

2.2. L'evolució dels materials en els segles XIV-XVII

Tot i que l'evolució dels materials i tècniques ha estat bastant continuada en l'àmbit europeu durant tota l'edat mitjana fins a l'inici del renaixement, l'interval temporal entre els segles XIV i XVII és especial pels canvis que es produeixen, no només en procediments o tècniques artístiques, amb la introducció i expansió de la pintura a l'oli, sinó, a més, en materials i pigments. En aquest camp és molt significatiu, per exemple, la cada vegada major escassetat i cost de l'ultramar natural, que va sent substituït per altres minerals. A aquestes necessitats se sumen altres factors, com la cerca de nous efectes cromàtics, amb nous pigments o amb la superposició de capes. Aquests canvis es detecten en la gamma de pigments blaus, per exemple amb l'aparició del blau esmalt o vidre acolorit amb òxids de cobalt a partir del segle XIV-XV o el verdet, l'ús del qual s'inicia al segle XIII, però que es fa extensiu del segle XV al XVII (KÜHN, 1993). També se segueixen utilitzant pigments naturals o artificials d'època medieval ja mencionats com l'atzurita o els carbonats de coure artificials, i colorants com l'indi. Però si els blaus tenen una evolució complexa i desigual segons el país o escola de procedència del pintor, és en els pigments grocs on aquest canvi és més radical i significatiu. Els ocres o els pigments terris no són suficients per cobrir tota la gamma dels nous tons o colors, o no eixuguen bé en el medi oliós de l'oli; a més l'orpiment és tòxic, el massicot⁴ canvia de to i les laques colorants (cúrcuma) es degraden amb facilitat, especialment per l'acció de la llum. Per això, tot apunta que és necessari buscar nous materials i l'atenció se centra en els additius que coloren els vidres i pigmenten o tornen

⁴ El groc massicot: PbO, sistema de cristal·lització ortoròmbic.

opacs els vernissos ceràmics, i és per tant en aquest tipus de materials en els que es busca nous pigments. En alguns casos, potser ja es coneixien minerals naturals de semblant composició o cromatisme al compost artificial, però la seva difusió es deu de forma inqüestionable a la manufactura del vidre i els vidrats ceràmics, per dues raons: l'existència d'un mètode de fabricació quasi industrial tot i que sigui rudimentari, ja que això significa facilitat de subministrament i de cost; i en segon lloc, pel caràcter assecant de molts d'aquests vidres en la pintura a l'oli i en el tremp gras. Per tant, aquests nous pigments són uns esplèndids rastrejadors de la història de la pintura europea d'aquests segles.

Els primers i nous pigments grocs que van aparèixer en el segle XIV van ser els de plom-estany (KÜHN, 1993), que substituïren principalment l'orpiment i el massicot (Figura 3). Tot i que aquest compost artificial s'ha identificat en vidres dels segles IV-V d'època romana, és a partir del 1.300 dC, que comença a ser utilitzat el Pb-Sn (II) com a pigment. Prové principalment de Flandes i d'altres zones del nord d'Europa, i també s'ha identificat en les escoles venecianes i florentines. Més tard, a la segona meitat del segle XV, apareix el Pb-Sn (I) i posteriorment en el segle XVII els de plom-antimoni, el groc de Nàpols i, fins i tot, alguns tipus de caràcter mixt o ternari de plom-estany-antimoni, denominats groc romà o groc Poussin.⁵

Aquests pigments tenen una composició complexa i molt variable (KÜHN, 1993), ja que molts d'ells no formen compostos cristal·lins aïllats, sinó fases sòlides dins d'un vidre acolorit. Això fa que la proporció dels components metàl·lics, plom, estany i antimoni, sigui diferent segons la manufactura o procedència, i pot desorientar l'analista. En aquest cas de pigments no cristal·lins, l'espectroscòpia Raman ha estat molt resolutiva i ha permès avançar significativament en la tècnica d'estudi i datació de la pintura en aquest període històric.

3. Les obres estudiades i els seus resultats

3.1. La pintura holandesa

Se'ns van presentar dos casos d'estudi ben diferents: una pintura sobre taula del segle XVII, firmada per Jacob Van Es, i que fins llavors estava considerada com una reproducció del segle XIX, i en segon lloc un conjunt de quatre talles de fusta policromades que se suposaven realitzades entre els segles XII i XIV.

El primer cas es tracta d'un oli sobre taula que representava un bodegó d'ostres i llagostes firmat en el seu marge inferior pel pintor holandès Jacob Van Es (1590-1666). Aquesta pintura es trobava en molt bon estat de conservació, exceptuant algunes petites butllofes i una gruixuda capa de vernís oxidat.

Prèviament a l'extracció de mostres, es va realitzar un estudi històric i estilístic de les obres, recopilació d'informació sobre antigues restauracions o intervencions, documentació fotogràfica

1B-BLAU (Bandes del Setial)



Figura 12



Figura 13

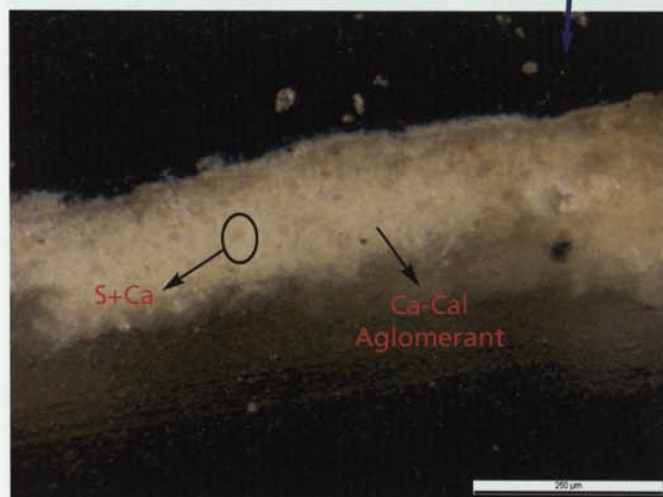


Figura 14: Llum reflectida. Lupa estereoscòpica (200x).

S'observa una capa gruixuda i blanca de preparació i damunt una fina capa de policromia amb partícules molt fines de color blauós. Aquesta última capa té una matriu aglomerant de color blanquinós però de tonalitat diferent a la capa de base.

Capa blanca de preparació

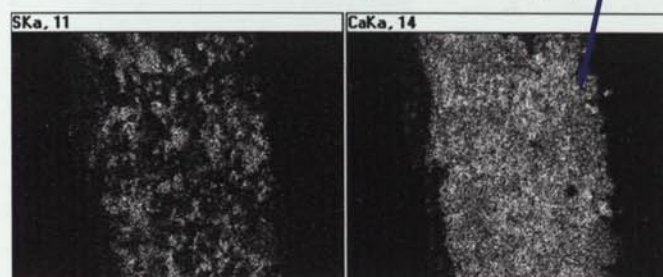
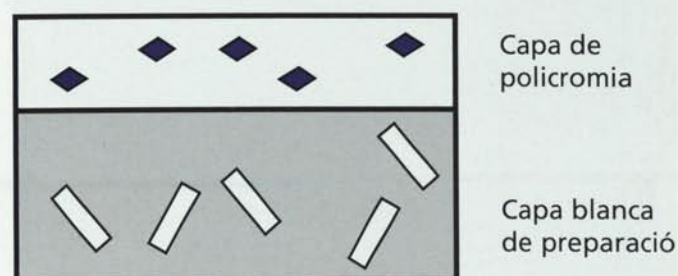


Figura 15: EDX-Mapa d'elements químics. S'observa que la capa de preparació està composta per partícules de (S+Ca) de guix dins d'una matriu general de calci. Això indica un estuc de calç amb càrrega de guix.



⁵ 1: PbSn(II): Pb Sn 1-x Six O₃

2: PbSn (I): Pb₂SnO₄

3: Groc de Nàpols: Pb₂Sb₂O₇

4: Groc ternari (Groc Romà): Pb₂SnSbO₆



Figura 16: Llum reflectida. Lupa (250x).
Fotografia de detall de la capa de policromia blavosa, amb partícules de pigment blau, en una matriu blanca.

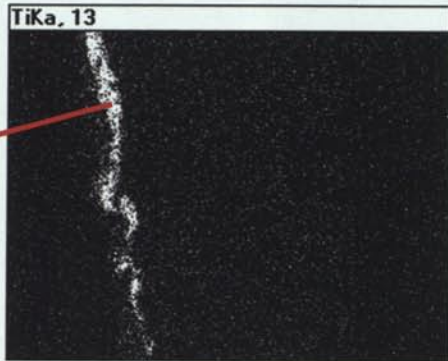


Figura 17: EDX Mapa d'elements químics.
La fina capa de policromia coincideix amb la distribució de titani. Això determina que la matriu blanca de la capa de policromia està composta per blanc de titani.



Figura 18

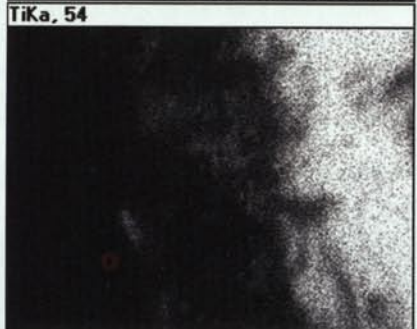


Figura 19 i Figura 20:
EDX-Mapa (400x).
Partícules \circ de pigment blau, Si+Ca.
Ultramar artificial.
La distribució de titani confirma la composició de la matriu aglutinant d'aquesta capa com a blanc de titani.

CaKa, 15



i estudis no destructius sota il·luminació ultraviolada i reflectografia d'infrarojos. No es va obtenir cap informació concloent en aquests resultats sobre l'antiguitat d'aquestes obres.

Posteriorment es van extreure diverses mostres de la pintura holandesa de diferent coloració, però l'estudi es va centrar principalment en el color groc, per la possible època d'execució, ja que seria concloent en cas de ser localitzat un dels pigments de la sèrie groc de plom-estany.⁶

L'observació i anàlisi d'aquestes mostres en microscopia òptica i electrònica (Figura 2) confirmà la presència d'aquest pigment, de color groc canari clar, opac i de forma subangular, amb fractura concoide que és, a més, un pigment dens (densitat superior a 7 gr/cm³), com ho demostra el fet que les partícules destaquen amb brillantor intensa en les imatges retrodispersades [Back-Scattered Electron Imaging (BSEI)]. L'espectre obtingut (Figura 4) indica el predomini del plom, amb estany i bastant silici, quelcom d'alumini i traces de ferro. Aquestes dades semblen indicar que es tracta d'un vidre pigmentat amb òxids d'estany i plom que, a més, per la grandària de la partícula i el seu caràcter heteromètric, podria tractar-se de Pb-Sn (II), segons la fórmula: $Pb Sn_{1-x} Si_x O_{3+0.24x}$, l'època d'ús de la qual abasta des del 1300 dC fins a la segona meitat del segle XVII. Això encaixa amb la suposada època de la pintura firmada per Jacob Van Es, amb una alta probabilitat que pertanyés al mateix autor, tenint en compte la seva gran similitud estilística.

3.2. Talles romàniques

Es tractava de quatre escultures de procedència diferent, tallades en una sola peça i que representaven la Mare de Déu asseguda amb el Nen. L'estètica i els motius decoratius, així com la iconografia, es corresponien amb l'època d'execució que es pressuposa de cadascuna d'elles (entre els segles XII i XIV). S'apreciaven evidències organolèptiques característiques, definitòries d'antiguitat en els materials constitutius.

L'extracció de mostres va ser més nombrosa i complicada que en el cas de la pintura holandesa, tot i que la paleta de colors era menys variada. A més, era important escollir una zona on no hi hagués probabilitat de repintats ni intrusions modernes. L'estudi es va centrar en els blaus i grocs i en les seves possibles combinacions perquè són pigments significatius de la suposada època d'execució.

Els resultats han estat molt desiguals i en alguns casos no són clarament concloents. Malgrat això podem agrupar les talles estudiades en dos tipus:

⁶ "Tot i que el groc plom-estany era freqüentment usat en la pintura europea abans de 1750, aparentment no fou utilitzat després d'aquest moment. Pel que sabem no hi ha referència a un pigment groc consistent en òxid de plom-estany a tota la literatura sobre els colors des del s. XIX i XX fins al 1941. Referències sobre la utilització d'aquest pigment apareixen amb Jacobi (1941) qui identificà per primera vegada el groc de plom-estany en pintures alemanyes dels s. XV i XVI i també en pintures holandeses i flamenques dels s. XVI i XVII. Coremans (1952) descriu l'existència del groc de plom-estany en les pintures primerenques de l'art holandès dels segles XV i XVI. Més exemples d'aquesta presència en la pintura holandesa del Thissen (1961), i en els seus articles més recents sobre materials d'antics mestres on apareix el groc de plom-estany" (KÜHN, 1993).

A. Policromies modernes (Talles 1 i 3): Els colors blaus i blancs presenten en les talles 1 i 3 subcapes de preparació compostes de blanc de titani, que també es detecten en els films pictòrics. Es tracta d'un pigment industrial modern del segle XX o potser de finals del segle XIX. També s'han identificat diversos pigments artificials moderns o subactuals, com el sulfat de bari, en la mostra 1C de color vermell (Figures 5 a 11). Si es tracta de barita, que és un mineral natural, la seva utilització en pintura és de finals del segle XVIII (1782-1763), i si és un compost sintètic denominat "blanc fix" és del segle XIX, usat probablement des de 1820 (EASTAUGH et al., 2004; PEREGO, 2005). Aquest compost pot ser una càrrega per reforçar o matisar el color blanc, però és més probable que sigui la base de fixació d'un colorant orgànic de color vermell com la laca pictòrica. Aquesta hipòtesi es basa en la baixa densitat de la capa analitzada i l'escassa presència d'elements inorgànics detectats per XEDS-SEM.

A més, es detectà en aquestes talles un pigment de tipus ultramar que, per la seva fina i homogènia granulometria, és molt probablement ultramar artificial (Figures 12 a 20). Totes aquestes dades sobre els materials i l'estructura indiquen, per tant, que es tracta de policromies modernes del segle XX.

B. Policromies d'edat indeterminada (Talles 2 i 4): En aquest segon grup no es detecten subcapes de color blanc titani, ni pigments moderns. Tots són pigments compostos per minerals naturals terris, que no són significatius d'una edat determinada. En les seves capes s'observa una textura heterogènia i heteromètrica similar a les policromies antigues i medievals.

En la talla 2 s'han detectat unes capes superposades a la policromia original, que poden ser considerades com a repintats moderns, la qual cosa reforça l'existència d'una policromia antiga. A més, en aquesta mateixa talla s'ha detectat un pigment que podria ser ultramar natural. A favor d'aquesta possibilitat hi ha diverses característiques. La primera és que té una grandària de gra major que l'ultramar artificial observat a la talla 1. En el pigment natural, la grandària habitual és des d'unes poques micres fins a 30 micres de diàmetre, i en canvi en el pigment artificial aquest diàmetre va des de 0,5 a 5 micres (PLESTERS, 1993). A la mostra estudiada va des de les 2-3 micres fins a 10 micres de diàmetre (Figures 21 i 27), per la qual cosa aquestes mesures s'aproximen més a l'ultramar natural.

La segona raó és el seu caire heteromètric, és a dir, presenta una gran diversitat de grandàries. La tercera és la presència de minerals accessoris típics de l'ultramar natural, partícules de calcita i feldspats, però no hi ha pirita, tot i que no és estrany perquè l'extracció de la lazulita, a l'hora d'elaborar l'ultramar natural, elimina aquest mineral. En canvi hi ha òxids de ferro i minerals mixtos de ferro-titani, que podrien indicar la presència d'un pigment negre-gris d'òxids de ferro (hematites amb ilmenita)⁷ per matisar la coloració (Figura 23). La última raó és l'espectre atòmic obtingut (XEDS), que és molt similar a l'ultramar natural, ja

2C-BLAU (Vestit del nen Jesús)



Figura 21

Figura 22:
Imatge SEM-BSEI (2700x).
En la zona superior de la policromia s'observa una textura gruixuda, composta per partícules de diverses mides, que indica una manufactura mecànica senzilla de minerals naturals.

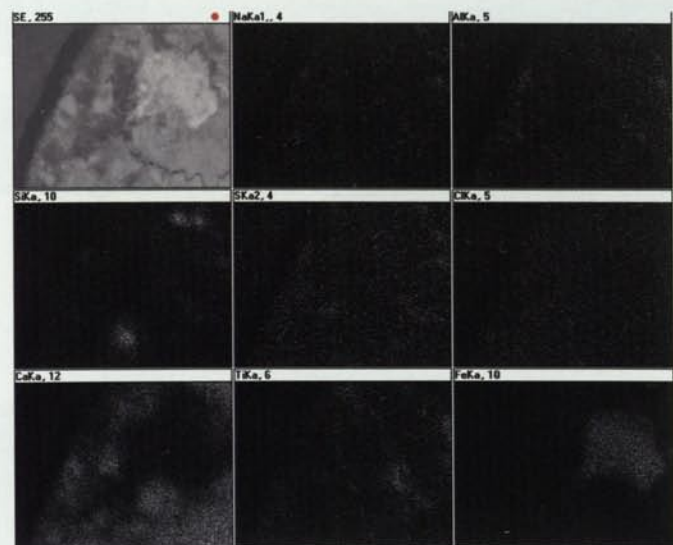
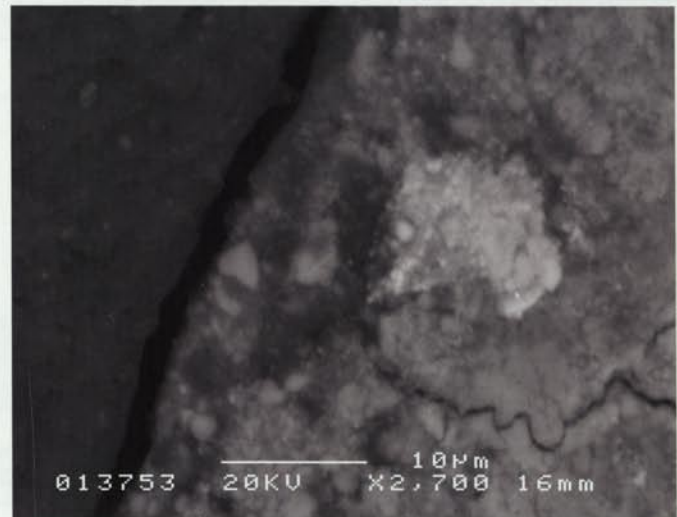


Figura 23. EDX- Mapa d'elements químics (2700x). Es detecten pigments silícis diversos i pigments ferruginosos (hematites i ilmenita), que indiquen una barreja d'ocres i blaus, que concorda amb el que s'observa en la Figura 21.

⁷ Hematites (Fe₂O₃) - Ilmenita (TiO₂Fe).

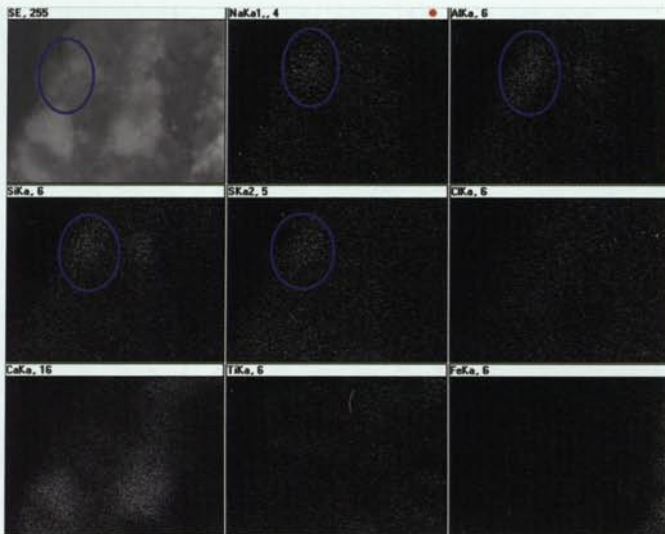
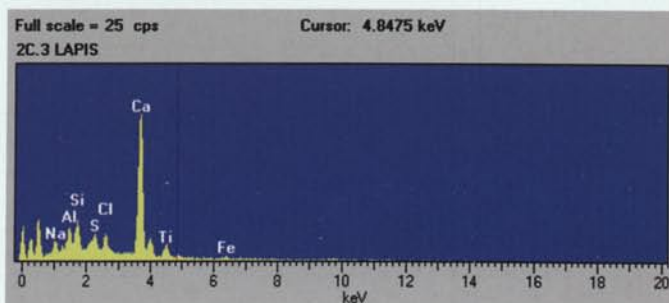


Figura 24 i Figura 25: EDX Mapa d'elements químics d'aquestes partícules de pigments silícis blaus. Ens indica que contenen silici, calci, sofre, sodi i alumini. A més, el seu espectre (Figura 27) és molt similar al d'un ultramar natural. D'altra banda, la morfologia i la mida de partícula és similar a les que s'han observat i publicat en altres casos de l'ús del lapislàtzuli en pintura antiga medieval (Figura 26).



Figura 27



que té una relació d'intensitats dels elements constituents, sodi, alumini, silici, sofre i clor, molt significativa, que li dona un perfil similar a l'observat en d'altres pigments amb latzulita, mineral base de l'ultramar natural (Figura 27).

En definitiva, no hi ha cap prova conclouent que aquest grup siguin policromies medievals, ja que la presència de materials naturals, com els ocre, l'ultramar natural i altres òxids de ferro, no són pigments exclusius d'aquest període, però tampoc s'han detectat materials que siguin anacrònics i que demostrin el contrari. Per tant, en aquests casos s'han de buscar altres vies d'anàlisi i documentació.

D'altra banda, l'edat de les policromies no implica necessàriament l'edat de la talla de fusta, tot i ser una dada significativa, ja que és possible l'aplicació d'una nova policromia moderna sobre unes talles antigues i deteriorades, qüestió que s'ha d'investigar per altres mètodes. I finalment, existeix la possibilitat d'una barreja de talles antigues i còpies modernes.

CONCLUSIÓ

La datació d'una policromia o un objecte arqueològic mitjançant la identificació de pigments no és en si mateixa un certificat d'autenticitat, és una dada significativa i objectiva que ha de ser valorada junt amb d'altres dades documentals històriques, de coneixement de l'obra i del possible autor. Aquest procés s'ha de realitzar per un equip interdisciplinari, on el restaurador realitza una tasca fonamental per la seva relació directa amb l'obra. Aquesta identificació de pigments susceptibles de ser datats, ha de ser desenvolupada amb un protocol científic, des de l'extracció de mostres que han de ser representatives del conjunt de la policromia original, fins a l'aplicació successiva de diverses tècniques analítiques. La combinació de l'observació en microscopi òptic amb l'estudi en microscopi electrònic, és un dels procediments més resolutius, bastant accessible i de costos moderats. Si la identificació de pigments d'índex cronològic pot ser resolutiva, l'absència de materials anacrònics amb la suposada edat de l'obra pot ser vàlida, si se suma en certs casos a altres dades més significatives de l'època.

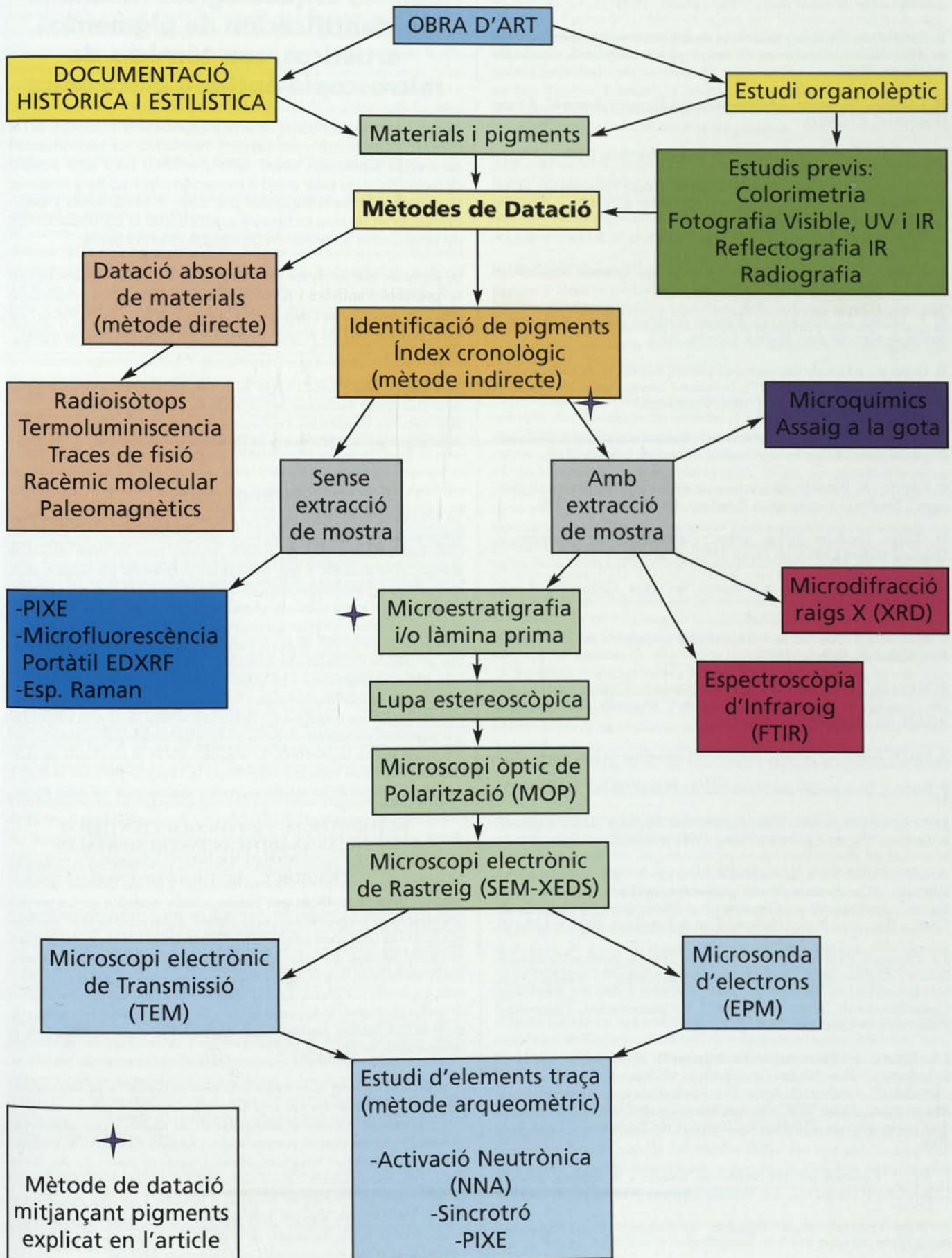
AGRAÏMENTS

Agraïments a l'ESCRBCC, la Universitat Autònoma de Barcelona, Gener Alcántara Rodrigo (professor de Conservació i Restauració de Pintura de l'ESCRBCC) i Anca Corina Nicolaescu (llicenciada en Conservació i Restauració per la Universitat de Bucarest).

INSTRUMENTAL

Scanning Electron Microscopy (SEM) inclou: Imatges de secundaris (Secondary Emission Imaging-SEI), Imatges de retrodispersats (Back-Scattered Electron Imaging-BSEI), mapa d'elements (EDX Mapping). Microanàlisi Quantitativa per Espectrometria Atòmica de Raigs X per Dispersió d'Energies (XEDS), amb correcció ZAF amb patrons interns a 20 keV. L'equip és un JEOL-6300-SEM equipat amb un espectròmetre de dispersió d'energies tipus XEDS Link Isis-300, amb una resolució de 138 keV (bor-uraniu). Servei de Microscopia Electrònica-Universitat Autònoma de Barcelona (UAB).

Mètodes de Datació



BIBLIOGRAFIA

- À la recherche du métal perdu, París: Errance, 1999.
- B. BRUQUETAS, *Técnicas y materiales de la pintura española en los Siglos de Oro*, Madrid: Fundación de apoyo al arte hispánico, Fundación Telefónica, 2002.
- R. CAMBRIA, "Indagine Archeometrica sui Pigmenti Bianchi", *Kermes* (Florència), 13 (1992).
- L. COLOMBO, *I colori degli antichi*, Florència: Nardini, 1995.
- C. COUPRY i A. RENAULT, "Contribution of Raman Spectroscopy to Act and History", *J. Raman Spectroscopy*, 25 (1994), p. 89-94.
- F. DELAMARE i F. GUINEAU, *Los Colores*, Ediciones B, 2000.
- N. EASTAUGH, V. WALSH CHAPLIN i T. SIDDALL, *Pigment Compendium*, Elsevier, 2004, p. 223-224.
- M. L. GÓMEZ, *La restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Madrid: Cátedra, 2002.
- B. GUINEAU, « L'étude des pigments par les moyens de la microscopie Raman ». *PACT (17). Datation-Characterisation des peintures pariétales et murales*, Ravello, 1987, p. 259-294.
- B. GUINEAU, *Glossaire des Matériaux de la Couleur et des Termes Techniques Employés dans les Recettes des Couleurs Anciennes*, Brepols, 2005.
- C. KREKEL i K. POLBORN, "Lime blue - a medieval pigment for wall paintings", *Studies in Conservation* (Londres), 48 (2003), p. 171-182.
- H. KÜHN, *Lead-Tin Yellow Artists' Pigments. Artists' Pigments 2*, Londres: Oxford University Press, 1993, p. 83-112.
- S. LORUSSO, "Lo Studio e l'Analisi dei Beni Culturali", *Kermes* (Florència), 15 (1992).
- S. LORUSSO i B. SCHIPPA, *Le metodologie Scientifiche per lo Studio dei Beni Culturali*, Bulzoni, 1992.
- M.P. LUXAN, J.L. PRADA i F. DORREGO, "Dama de Elche: Pigments, surface coating and stone of the sculpture", *Materials and Structures, RILEM*, 38 (abril 2005), p. 419-424.
- A. PALET, *Tratado de pintura*, Barcelona: Universitat de Barcelona, 2002.
- F. PEREGO, *Dictionnaire des Matériaux du Peintre*, Belin, 2005.
- J. PLESTERS, *Ultramarine Blue, Natural and Artificial. Artists' Pigments 2*, Londres: Oxford University Press, 1993, p. 37-65.
- A.C. PRIETO, L.F. SANZ, B. TORRES, D. SÁNCHEZ, A. SANZ, M. BARRERA i I. SÁNCHEZ, "Caracterización de pigmentos mediante Espectroscopía Raman", *Investigación en Conservación y Restauración (II Congreso del GEIC)*, Barcelona: Museu Nacional d'Art de Catalunya, 2005, p. 119-126.
- J.L. PRADA, S. RUIZ-MORENO i M. QUILES, "Nuevas técnicas de identificación y diferenciación de pigmentos de origen natural y artificial (cinabrio-bermellón) en bienes culturales", *Fotónica y Arte XXI*, Barcelona: Departamento de Teoría de la Señal y Comunicación, Universidad Politécnica de Cataluña, 2001, p. 31-38.
- J.L. PRADA, L. POCOSTALES, M. IGLESIAS i N. GUASCH, "Study of Polychromy: The Mediaeval Cloister of Sant Cugat del Vallés (Barcelona)", *Couleur & Temps (La Couleur dans la Conservation et Restauration)*, París: SFIC (Section Française de l'Institut International de Conservation) - INP (Institut National de Patrimoine), París, juny 2006.
- L. RICO, "Pigmenti del XVI Secolo tra Venezia e la Spagna. Tiziano, L'Escorial e il commercio con Venezia", *Kermes* (Florència), 37 (2000).
- E. WEST FITHUGH, *Artists' Pigments*, 3, Londres: Oxford University Press, 1997.

Datación de obras de arte y objetos arqueológicos mediante la identificación de pigmentos artísticos, con técnicas de microscopía óptica y electrónica

La autenticación de obras de arte y objetos arqueológicos es un proceso complicado y no siempre resolutivo. La identificación de ciertos pigmentos como dato científico para una posible datación tiene un valor como información objetiva, pero limitado, y que necesita ser contrastado por otras informaciones y documentaciones de tipo histórico y artístico, con la participación de un restaurador apoyado en un equipo interdisciplinar.

Se exponen dos ejemplos de este tipo de estudios, realizados con un protocolo científico y con un instrumental analítico simple pero efectivo, basado también en el conocimiento de la evolución de los pigmentos en las épocas de la posible ejecución de las obras.

José Luis Prada Pérez. Profesor de la ESCRBC y colaborador científico de la Universitat Autònoma de Barcelona en CETEC-patrimoni.
Mar Cristina Chamorro. Diplomada en Conservación y Restauración de Arqueología por la ESCRBC y en Escultura por la ESCRBC de Madrid.

INTRODUCCIÓN

La autenticación de obras de arte y objetos arqueológicos es un proceso complicado y no siempre resolutivo. La identificación de ciertos pigmentos como dato científico para una posible datación tiene un valor como dato objetivo, pero limitado, y que necesita ser contrastado por muchas otras informaciones y documentaciones de tipo histórico y artístico, especialmente de la técnica y procedimiento pictórico. Es, por tanto, una labor de equipo interdisciplinar, donde tiene un especial protagonismo el restaurador, que analiza y conoce la obra de cerca y colabora tanto con el historiador como con el analista o conservador científico. Este artículo quiere reflexionar sobre estos procedimientos y las técnicas analíticas utilizando, además, dos ejemplos de trabajos realizados para la datación de obras de arte. El primer caso es una pintura holandesa del siglo XVII y se trata de un óleo sobre tabla que representa un bodegón de ostras y langostas firmado por el pintor holandés Jacob Van Es (1590-1666). El segundo caso es el estudio de las policromías de diversas tallas que representan la Virgen sedente con el Niño y que, en el supuesto de ser auténticas, podían situarse entre los siglos XII-XIV.

METODOLOGÍA: PROTOCOLO CIENTÍFICO Y TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTALES

Un pigmento, como material artístico, tiene una procedencia y manufactura específica, unas vías de distribución comercial y un uso habitual en determinadas técnicas artísticas que, incluso, ciertos autores o estilos pueden potenciar en su expansión o en su abandono. Todos estos factores determinan su uso en unas áreas geográficas y épocas determinadas. Se ha de tener en cuenta, además, que algunos pigmentos, sobre todo en las épocas antiguas y medievales, eran la mezcla de diversos materiales y que el color obtenido o aplicado por el artista en su obra es con frecuencia la combinación de varios pigmentos. Todos estos factores deben ser tenidos en cuenta primero en la selección y extracción de las muestras y posteriormente en la interpretación de los resultados.

El pigmento puede ser un elemento indicativo de la edad de la obra u objeto patrimonial, mediante dos vías muy diferentes. La primera consiste en saber si el pigmento en sí mismo es susceptible de ser datado, y esta información se consigue con las técnicas instrumentales y métodos científicos de datación absoluta (radioisótopos, termoluminiscencia, trazas de fisión). La otra vía es que su uso como pigmento tenga un periodo de tiempo determinado, este periodo puede ser de carácter universal o limitado a un área geográfica, o incluso a una técnica artística. Esta segunda vía de datación, que se basa sobre todo en la identificación de pigmentos indicativos de una época concreta, es la que desarrollamos en el presente artículo.