

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.

Para que la información que pueden aportarnos estos materiales sea válida, debe obtenerse siguiendo un protocolo científico, desde su extracción hasta el resultado final (LORUSSO, 1992). En este protocolo, tras la descripción organoléptica, sigue el uso de la fotografía y/o reflectografía de IR y UV, y en ciertas ocasiones de las radiografías. La fase siguiente es la observación y análisis en un microscopio óptico, aunque en el caso del estudio de pigmentos minerales o inorgánicos también es necesaria la observación en un microscopio de polarización petrográfico (MOP). El conjunto de todas estas técnicas ópticas permite identificar la estructura de la policromía, localizar el pigmento en una capa y determinar sus características ópticas. Estos primeros datos y observaciones son fundamentales para el posterior estudio tanto en microscopía electrónica como con otras técnicas analíticas.

Tamaño del pigmento, resolución y volumen analizado por las diferentes técnicas analíticas

El tamaño óptimo para que un pigmento permita de forma adecuada la difusión de la luz y tenga un poder cubriente idóneo oscila entre 0,2 y 0,4 micrones, esto es la mitad aproximadamente de la longitud de onda del intervalo de la luz visible (400-800 nanómetros - 0,4-0,8 micrones), pero cada pigmento tiene un diámetro óptimo de acuerdo con sus propiedades ópticas y el medio aglutinante. Por otra parte el tamaño de la partícula depende del proceso de manufacturación, en los pigmentos minerales que se molturan mecánicamente, especialmente los pigmentos elaborados en la época preindustrial, el tamaño es muy superior a los obtenidos por precipitación de una reacción química, procedimientos característicos de los pigmentos sintéticos. Así en un azul de Prusia, que es un pigmento sintético, oscila entre 0,02 y 0,5 micrones, mientras que en los pigmentos minerales el tamaño varía de 1 a 50 micrones. Si consideramos que el poder de resolución óptica de un microscopio tiene como límite los 0,2 micrones, se explica que el estudio y localización de las partículas de los pigmentos minerales, que habitualmente son de mayor tamaño, no tengan ningún problema en un microscopio óptico, en cambio los pigmentos sintéticos de precipitación química son difíciles de diferenciar y observar. Por lo tanto, para alcanzar un estudio e identificación individual de las partículas de este tipo de pigmentos se ha de utilizar un SEM, cuya resolución óptica es de 0,001 micrones.

No obstante, en un proceso de identificación no basta una observación y análisis en microscopio óptico, ni tampoco habitualmente es suficiente su observación en un microscopio electrónico, se necesita además su identificación analítica mediante un espectro, por eso es importante que el volumen analizado se aproxime al máximo al tamaño de la partícula. Esto depende, por tanto, de la resolución analítica de la técnica, que no debe confundirse con el límite de detección, que es la concentración mínima que se puede detectar en una técnica e instrumental determinado.

La identificación de pigmentos minerales mediante Espectrometría Atómica de Rayos X por Dispersión de Energías (XEDS), en Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), tiene numerosas ventajas sobre otras técnicas, debido sobre todo a la capacidad de combinar las imágenes a diferentes escalas con la capacidad de microanálisis (LORUSSO y SCHIPPA, 1992).

El microscopio óptico tiene un límite de resolución en torno a los 1000 aumentos, pero en el estudio de policromías suele alcanzarse habitualmente los 400 o 600 aumentos. El SEM permite observar en un zoom continuo desde los 15 hasta cerca de los 300.000 aumentos, aunque en este tipo de estudios ese límite suele estar en torno a los 20.000 aumentos.

Todo esto permite la observación y estudio de la misma sección de la policromía con continuidad y sin interrupción de escala, desde la observación en microscopio óptico al microscopio electrónico. Esto nos da, en primer lugar, la capacidad de discriminar y localizar con precisión las micropartículas de pigmento en la capa de interés, y asegurarnos de esta forma que corresponda a la policromía original y no a los posibles repintes o reparaciones posteriores.

En segundo lugar, están los límites de observación y de análisis, esto es, el poder de resolución. El límite de observación viene dado por el diámetro de la sonda de electrones incidente, esto nos indica que las dimensiones más pequeñas del punto examinado en un SEM es del orden de los 10 nanómetros de diámetro.

El problema reside en que el volumen analizado por la sonda de electrones es mucho mayor que el área observada, ya que viene dado por el volumen de muestra que emite fotones de rayos X característicos (gota analítica) (Figura 1). A pesar de esta diferencia, este haz de electrones nos da la capacidad de realizar el microanálisis de un volumen muy pequeño, de hasta 1 o 2 micras cúbicas. Esta resolución analítica nos asegura que se analiza de manera individual cada partícula del pigmento que queremos identificar y sin mezclarse en el análisis la información procedente de otros pigmentos diferentes.¹ De esta forma se obtienen unos espectros atómicos (XEDS) muy representativos de la identidad real del pigmento.

Pero estos espectros atómicos (XEDS) deben ser interpretados para conseguir la identificación definitiva de un pigmento. En este proceso son muy importantes los datos obtenidos en la etapa anterior en microscopio óptico y la base documental disponible, tanto sobre la obra como sobre el uso histórico del pigmento.

Existen otras técnicas que permiten una identificación más directa del pigmento, como la difracción de rayos X (XRD), que determina el mineral por los espaciados cristalinos específicos de su red, pero necesita una cantidad considerable de muestra, que en pocas ocasiones puede ser extraída de la policromía, aunque la microdifracción ha disminuido notablemente esta cantidad hasta décimas de microgramo.

La espectroscopia Raman es también muy determinativa de la composición molecular. En el instrumental estándar, el volumen analizado por el haz fotónico de láser incidente sobre la muestra, es mucho mayor que en el caso del microscopio electrónico de barrido, pero se ha desarrollado una microsonda de tipo láser (GUINEAU, 1987; PRIETO et al., 2005), con microscopio óptico acoplado, que también alcanza la resolución analítica de volumen de hasta 1 micra cúbica. El problema sigue siendo la escala y resolución de la imagen asociada al microanálisis, ya que sólo se puede combinar esta microsonda con un microscopio óptico acoplado, y no se localiza con tanta precisión el pigmento en una capa o una parte de la policromía, como se obtiene con el SEM.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) tiene las limitaciones ya mencionadas en la espectroscopia Raman, debido a que el diámetro del haz incidente de radiación infrarroja está en torno a las 5 micras, y los sistemas de observación óptica acoplados tienen lógicamente un límite aún mayor, en torno a las 100 micras. En definitiva, en este caso el volumen analizado es aún de mayor magnitud que en la espectroscopia Raman y, por tanto, tiene una menor resolución espacial y precisión en la identificación de partículas de pigmento. No obstante, esta técnica es fundamental en la identificación de los compuestos orgánicos que constituyen los aglutinantes y barnices, así como lacas y pigmentos orgánicos (COUPRY y RENAULT, 1994; PRIETO et al., 2005).

Por otra parte, cuando un colorante orgánico se fija sobre una carga constituyendo una laca pictórica, su uso es similar a los otros pigmentos minerales y su tamaño de partícula puede ser similar, pero las moléculas orgánicas del colorante no son identificables por SEM-XEDS. En estos casos puede ser indicativa la presencia de elementos químicos asociados a la molécula orgánica; por ejemplo, el magnesio y el calcio pueden indicar la presencia de amarillo indio (euanato de calcio y magnesio), pero en otros tipos de lacas pictóricas, exclusivamente orgánicas, sólo pueden identificarse por diversas técnicas de espectroscopia molecular, como Raman, FTIR y espectrometría de masas (MS) (LORUSSO, 1992).

Algunos pigmentos han evolucionado en su manufactura y se han creado variedades artificiales o sintéticas, de estructura cristalina diferente, como por ejemplo el bermellón natural, compuesto por cinabrio mineral y que a partir del siglo VI dC se obtiene artificialmente como bermellón sintético; aunque sus redes son muy similares en sus espaciados cristalinos, en realidad son diferentes (PRADA, RUIZ-MORENO y QUILES, 2001). En estos casos es necesaria la determinación precisa de la estructura y las dimensiones de la red cristalina del pigmento, pero la dificultad es doble. Por una parte la escala de análisis, de magnitud nanométrica, y por otra, la compleja interpretación de los resultados.

Para estudiar una red cristalina de una partícula de escasas micras y que tiene la dificultad añadida de estar dispersa en el film pictórico, es necesario

el uso de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), que permite una observación y estudio en este tipo de magnitudes de escasos nanómetros, y sobre todo permite identificar su estructura cristalina por difracción de electrones (*Electron Diffraction Structural Analysis-EDSA*). Esta técnica tiene, además, una mayor precisión en la medida que la difracción de rayos X, cuestión que es fundamental para determinar las variedades polimórficas o los cambios en la red cristalina. Estos cambios pueden ser debidos a la alteración, al origen o yacimiento geológico, o incluso al proceso de fabricación. En definitiva, todo esto abre una nueva vía de identificación.

Otro aspecto del problema es el carácter destructivo o no destructivo (NDT) de la técnica analítica utilizada. El protocolo ya descrito, basado en microscopía óptica y electrónica, utiliza la elaboración de microestratigrafías y/o láminas delgadas a partir de la extracción de micromuestras y es evidente que esto puede limitar su uso en obras de especial relevancia o valor. En este sentido la espectroscopía Raman tiene carácter no destructivo, pero su infraestructura impide que pueda trasladarse fácilmente fuera de los laboratorios. En cambio la EDXRF³ con una fuente de radioisótopos acoplada ha sido utilizada con éxito en objetos arqueológicos y de museos (À LA RECHERCHE, 1999), sobre todo para la identificación de aleaciones metálicas; pero no detecta elementos ligeros y, además, el mayor grosor de su haz incidente (*spot size*) le da una resolución espacial inferior al SEM, con la consiguiente dificultad en la obtención de un espectro representativo del pigmento en las finas capas de las policromías.

Recientemente se ha desarrollado la técnica *Particle Induced X-ray Emission* (PIXE), una modalidad de espectrometría de emisión atómica que se obtiene mediante el bombardeo o irradiación con un fino haz de protones sobre la muestra que genera una emisión de rayos X, característica similar a la obtenida en un SEM, pero sin necesidad de la toma de micromuestras. Se analiza directamente el objeto con un diámetro de haz o *spot* de 100 micras, y una sensibilidad de 100 ppm; además tiene una gran precisión en la medida (+/- 5%). El problema reside en la necesidad de una compleja infraestructura con un acelerador de partículas acoplado, como por ejemplo el AGLAE de los laboratorios de investigación de los museos de Francia, en el Museo del Louvre (C2RMF). Esto hace que esta técnica analítica sea de elevado coste económico y disponible casi exclusivamente para grupos especiales de investigación del entorno universitario (À LA RECHERCHE, 1999).

Encontramos otras técnicas analíticas de tecnología también sofisticada, muy utilizadas en investigación en el campo de la arqueometría, como la activación neutrónica, asociada a un ciclotrón, y la microdifracción y microfluorescencia desarrolladas en un sincrotrón. Esta última técnica permite identificar una micropartícula por microdifracción y al mismo tiempo determinar toda su composición, desde los elementos mayores hasta los elementos traza (À LA RECHERCHE, 1999).

Existe, además, la posibilidad de otro tipo de estudio, muy utilizado en arqueometría, que es el análisis de estos elementos traza, realizado principalmente por microsonda, activación neutrónica o PIXE. Se sabe, por ejemplo, que los elementos traza del blanco de plomo varían significativamente en la pintura europea desde el siglo XVI al XX, y que entre los siglos XVI y XVII el cromo y la plata están presentes en cantidades apreciables (17-27 ppm para la plata y 225-500 ppm para el cromo). En cambio disminuye notablemente esta cantidad a partir de la segunda mitad del siglo XIX (CAMBRIA, 1992). En este caso la limitación de este tipo de estudios es la necesidad de unas técnicas analíticas instrumentales de alta tecnología y, sobre todo, poder tener suficientes obras analizadas para que estos datos sean comparables y sirvan de índice de referencia.

CASOS DE ESTUDIO

1. Procedimiento analítico

En los casos de estudio que presentamos, se ha utilizado la combinación de microscopía óptica y electrónica. Aunque tenga cierto carácter microdestructivo, permite un estudio con continuidad y sin interrupción de escala, da ventajas en la localización e identificación de pigmentos de significación cronológica sin tener costes tan elevados, es más accesible que otras técnicas menos destructivas y tiene mejores prestaciones analíticas.

2. La evolución de los pigmentos en el periodo de los casos de estudio

2.1. La paleta medieval (siglos XII- XIV)

La edad media, en el periodo comprendido entre los siglos XII-XIV, es una época donde la mayoría son pigmentos minerales o compuestos inorgánicos, pero pocos son exclusivos o indicativos de estas épocas y muchos son importados y costosos. Hay también ciertas lacas pictóricas significativas de este periodo, pero su uso es limitado y los colorantes utilizados son muy diversos, algunos de procedencia muy lejana, como la resina de palo de madera de Ceilán, y otros más cercanos, como el azul de glasto normando cuya identificación molecular es compleja. Por tanto, la mayoría de los materiales disponibles como índice cronológico son pigmentos minerales naturales y térreos, que no ofrecen una información útil para datar una obra, dado que estos pigmentos se han venido utilizando desde la antigüedad hasta nuestros días.

No obstante, es en los tonos azules y verdes, donde hay ciertos cambios; el ultramar natural se convierte en estos siglos en un pigmento codiciado y la azurita no siempre está disponible, además, en la pintura a la cal se altera; por otra parte, se sabe de recetas medievales para la obtención de azurita artificial o carbonato de cobre, que tampoco es estable en esta técnica pictórica; las lacas de índigo, que también se usan en la pintura de retablos, son alterables en esos medios. Por todo esto se produce una búsqueda desde el siglo XII, o quizás antes, de pigmentos artificiales de cobre de fácil obtención y resistentes a la luz y al medio alcalino, especialmente para su uso en pintura mural. Se trata en realidad de un conjunto de compuestos denominados *Lime Blue* que tienen diversas y confusas recetas de obtención. Algunos investigadores indican la posibilidad de que contengan cobre-amoniaco (PALET, 2002); otros investigadores hablan, en cambio, de tres variedades: azules de plata-cobre, azules a la cal y azules mixtos de acetato de cobre (verdigrís) y cal viva (KREKEL y POLBORN 2003). Así, mientras en el románico catalán del área de los Pirineos, se utiliza la arenita como pigmento azul (PALET, 2002), en otras áreas europeas se desarrolla la obtención de nuevos azules de cobre sintético combinados con la cal, algunos para fabricar sucedáneos del ultramar natural o quizás pigmentos más resistentes (PRADA et al., 2006). Este proceso de búsqueda con los pigmentos azules de cobre posiblemente favorece la aparición del verdigrís en el siglo XIV y los resinaos de cobre en el siglo XV. No obstante el problema no está solucionado, estos pigmentos denominados *Lime Blue* de cobre-cal no tienen todavía su estructura química resuelta ni datos cronológicos suficientes, lo que vuelve a dejar este periodo tardomedieval con escasos recursos para la datación de pigmentos, salvo algunas excepciones como la arenita del Pirineo.

2.2. La evolución de los materiales en los siglos XIV-XVII

Aunque la evolución de los materiales y técnicas ha sido bastante continuada en el ámbito europeo durante toda la edad media hasta el inicio del renacimiento, el intervalo temporal entre los siglos XIV y XVII es especial por los cambios que se producen, no solamente en procedimientos o técnicas artísticas, con la introducción y expansión de la pintura al óleo, sino además en materiales y pigmentos. En este campo es muy significativo, por ejemplo, la cada vez mayor escasez y coste del ultramar natural, que va siendo sustituido por otros minerales. A estas necesidades se suman otros factores, como la búsqueda de nuevos efectos cromáticos, con nuevos pigmentos o con la superposición de capas. Estos cambios se detectan en la gama de pigmentos azules, por ejemplo con la aparición del azul esmalte o vidrio coloreado con óxidos de cobalto a partir del siglo XIV-XV o el verdigrís cuyo uso se inicia en el siglo XIII, pero que se hace extensivo del siglo XV al XVII (KÜHN, 1993). También se siguen utilizando pigmentos naturales o artificiales de época medieval ya mencionados como la azurita o los carbonatos de cobre artificiales, y colorantes como el índigo. Pero si los azules tienen una evolución compleja y dispar según el país o escuela de procedencia del pintor, es en los pigmentos amarillos donde este cambio es más radical y significativo. Los ocreos o los pigmentos térreos no son suficientes para cubrir toda la gama de los nuevos tonos o colores, o no secan bien en el medio aceitoso del óleo; además el oropimente es tóxico, el masicote³ cambia de tono y las lacas colorantes (cúrcuma) se degradan con facilidad, especialmente a la acción de la luz. Por ello, todo apunta que es necesario buscar nuevos materiales y la atención se centra en los aditivos que colorean los vidrios y pigmentan o vuelven opacos los barnices cerámicos, y es por tanto en ese tipo de materiales en los que se busca nuevos pigmentos. En algunos casos, quizás ya se conocían minerales naturales de parecida composición o cromatismo al compuesto artificial, pero su difusión se debe de forma incuestionable a la manufactura del vidrio y los vidriados cerámicos, por dos razones: la

existencia de un método de fabricación casi industrial aunque sea rudimentario, ya que esto significa facilidad de suministro y de coste; y en segundo lugar, por el carácter secativo de muchos de estos vidrios en la pintura al óleo y en el temple graso. Por tanto, estos nuevos pigmentos son unos espléndidos rastreadores de la historia de la pintura europea de estos siglos.

Los primeros y nuevos pigmentos amarillos que aparecieron en el siglo XIV, fueron los de plomo-estaño (KÜHN, 1993), que sustituyeron principalmente al oropimente y al masicote (Figura 3). Aunque este compuesto artificial se ha identificado en vidrios de los siglos IV-V de época romana, es a partir de 1300 dC, que comienza a ser utilizado el Pb-Sn (II) como pigmento. Procede principalmente de Flandes y de otras zonas del norte de Europa, y también se ha identificado en las escuelas venecianas y florentinas. Más tarde, en la segunda mitad del siglo XV, aparece el Pb-Sn (I) y posteriormente en el siglo XVII los de plomo-antimonio, el amarillo de Nápoles e, incluso, algunos tipos de carácter mixto o ternario de plomo-estaño-antimonio, denominados amarillo romano o amarillo Poussin.⁴

Estos pigmentos tienen una composición compleja y muy variable (KÜHN, 1993), pues muchos de ellos no forman compuestos cristalinos aislados, sino fases sólidas dentro de un vidrio coloreado. Esto hace que la proporción de los componentes metálicos, plomo, estaño y antimonio, sea diferente según la manufactura o procedencia, y puede desorientar al analista. En este caso de pigmentos no cristalinos, la espectroscopia Raman ha sido muy resolutive y ha permitido avanzar significativamente en la técnica de estudio y datación de la pintura en este periodo histórico.

3. Las obras estudiadas y sus resultados

3.1. La pintura holandesa

Se nos presentaron dos casos de estudio bien distintos: una pintura sobre tabla del siglo XVII, firmada por Jacob Van Es, y que hasta entonces estaba considerada como una reproducción del siglo XIX, y en segundo lugar un conjunto de cuatro tallas de madera policromadas que se suponían realizadas entre los siglos XII y XIV.

El primer caso se trata de un óleo sobre tabla que representaba un bodegón de ostras y langostas firmado en su margen inferior por el pintor holandés Jacob Van Es (1590-1666). Esta pintura se encontraba en muy buen estado de conservación, salvo por algunas pequeñas ampollas y una gruesa capa de barniz oxidado.

Previamente a la extracción de muestras, se realizó un estudio histórico-estilístico de las obras, recopilación de información sobre antiguas restauraciones o intervenciones, documentación fotográfica y estudios no destructivos bajo iluminación ultravioleta y reflectografía de infrarrojos. No se derivó ninguna información concluyente en estos resultados sobre la antigüedad de estas obras.

Posteriormente se extrajeron varias muestras de la pintura holandesa de diversa coloración, pero el estudio se centró principalmente en el color amarillo, por la posible época de ejecución, ya que sería concluyente en caso de ser localizado uno de los pigmentos de la serie amarillo de plomo-estaño.⁵

La observación y análisis de estas muestras en microscopía óptica y electrónica (Figura 2) confirmó la presencia de este pigmento, de color amarillo canario claro, opaco y de forma subangular, con fractura concoidea que es, además, un pigmento denso (densidad superior a 7 g/cm³), como demuestra el hecho de que las partículas destacan con brillo intenso en las imágenes de retrodispersados [*Back-Scattered Electron Imaging* (BSEI)]. El espectro obtenido (Figura 4) indica el predominio del plomo, con estaño y bastante silicio, algo de aluminio y trazas de hierro. Estos datos parecen indicar que se trata de un vidrio pigmentado con óxidos de estaño y plomo que, además, por el tamaño de partícula y su carácter heterométrico, podría tratarse de Pb-Sn (II), según la fórmula: $Pb Sn_{1-x} Si_x O_3$ donde $x=0,24$, cuya época de uso abarca desde 1300 dC hasta la segunda mitad del siglo XVII. Esto encaja con la supuesta época de la pintura firmada por Jacob Van Es, con una alta probabilidad de que perteneciese al mismo autor, teniendo en cuenta su gran similitud estilística.

3.2. Tallas románicas

Se trataba de cuatro esculturas de diferente procedencia, talladas en una

sola pieza y que representaban a la Virgen sedente con el Niño. La estética y los motivos decorativos, así como la iconografía, se correspondían con la época de ejecución que se presupone de cada una de ellas (entre los siglos XII y XIV). Se apreciaban evidencias organolépticas características, definitorias de antigüedad en los materiales constitutivos.

La extracción de muestras fue más numerosa y complicada que en el caso de la pintura holandesa, aunque la paleta de colores era menos variada. Además, era importante elegir una zona donde no hubiera probabilidad de repintes ni intrusiones modernas. El estudio se centró en los azules y amarillos y sus posibles combinaciones, por ser pigmentos significativos de la supuesta época de ejecución.

Los resultados han sido muy dispares y en algunos casos no son claramente concluyentes. No obstante podemos agrupar las tallas estudiadas en dos tipos:

A. Policromías modernas (Tallas 1 y 3): Los colores azules y blancos presentan en las tallas 1 y 3 subcapas de preparación compuestas de blanco de titanio, que también se detectan en los filmes pictóricos. Se trata de un pigmento industrial moderno del siglo XX o tal vez de final del siglo XIX. También se han identificado varios pigmentos artificiales modernos o sub-actuales, como el sulfato de bario, en la muestra 1C de color rojo (Figuras 5 a 11). Si se trata de barita, que es un mineral natural, su utilización en pintura es de finales del siglo XVIII (1782-1763), y si es un compuesto sintético denominado "blanco fix" es del siglo XIX, usado probablemente desde 1820 (EASTAUGH et al., 2004; PEREGO, 2005). Este compuesto puede ser una carga para reforzar o matizar el color blanco, pero es más probable que sea la base de fijación de un colorante orgánico de color rojo como laca pictórica. Esta hipótesis se basa en la baja densidad de la capa analizada y la escasa presencia de elementos inorgánicos detectados por XEDS-SEM.

Además, se detectó en estas tallas un pigmento de tipo ultramar que, por su fina y homogénea granulometría, es muy probablemente ultramar artificial (Figuras 12 a 20). Todos estos datos sobre los materiales y la estructura indican, por tanto, que se trata de policromías modernas del siglo XX.

B. Policromías de edad indeterminada (Tallas 2 y 4): En este segundo grupo no se detectan subcapas de blanco de titanio, ni pigmentos modernos. Todos son pigmentos compuestos por minerales naturales térreos, que no son significativos de una edad determinada. En sus capas se observa una textura heterogénea y heterométrica similar a las policromías antiguas y medievales.

En la talla 2 se han detectado unas capas superpuestas a la policromía original, que pueden ser consideradas como repintes modernos, lo cual refuerza la existencia de una policromía antigua. Además, en esta misma talla se ha detectado un pigmento que podría ser ultramar natural. A favor de esta posibilidad hay diversas características. La primera es que tiene un tamaño de grano mayor que el ultramar artificial observado en la talla 1. En el pigmento natural, el tamaño habitual es desde unas pocas micras hasta 30 micras de diámetro, y en cambio en el pigmento artificial este diámetro va desde 0.5 a 5 micras (PLESTERS, 1993). En la muestra estudiada va desde las 2-3 micras hasta 10 micras de diámetro (Figuras 21 y 27), por lo que estas medidas se acercan más al ultramar natural.

La segunda razón es su carácter heterométrico, esto es, presenta una gran diversidad de tamaños. La tercera es la presencia de minerales accesorios típicos del ultramar natural, partículas de calcita y feldespatos, pero no hay piritita, aunque no es de extrañar porque la extracción de la lazulita, al elaborar el ultramar natural, elimina este mineral. En cambio hay óxidos de hierro y minerales mixtos de hierro-titanio, que podrían indicar la presencia de un pigmento negro-gris de óxidos de hierro (hematites con ilmenita⁶) para matizar la coloración (Figura 23). La última razón es el espectro atómico obtenido (XEDS), que es muy similar al ultramar natural, ya que tiene una relación de intensidades de los elementos constituyentes, sodio, aluminio, silicio, azufre y cloro, muy significativa, que le da un perfil similar al observado en otros pigmentos con lazulita, mineral base del ultramar natural (Figura 27).

En definitiva, no hay ninguna prueba concluyente de que este grupo sean policromías medievales, ya que la presencia de materiales naturales, como los ocres, el ultramar natural y otros óxidos de hierro, no son pigmentos

exclusivos de este periodo, pero tampoco se han detectado materiales que sean anacrónicos y que demuestren lo contrario. Por tanto, en estos casos se han de buscar otras vías de análisis y documentación.

Por otra parte, la edad de las policromías no implica necesariamente la edad de la talla en madera, aunque es un dato significativo, ya que cabe la posibilidad de la aplicación de una nueva policromía moderna sobre unas tallas antiguas y deterioradas, cuestión que debe investigarse por otros métodos. Y finalmente, existe la posibilidad de una mezcla de tallas antiguas y copias modernas.

CONCLUSIÓN

La datación de una policromía o un objeto arqueológico mediante la identificación de pigmentos no es en sí mismo un certificado de autenticidad, es un dato significativo y objetivo que debe ser valorado junto con otros datos documentales históricos, de conocimiento de la obra y del posible autor. Este proceso debe realizarse por un equipo interdisciplinar, donde el restaurador realiza una labor fundamental por su relación directa con la obra. Esta identificación de pigmentos susceptibles de ser datados, debe ser desarrollada con un protocolo científico, desde la extracción de muestras que deben ser representativas del conjunto de la policromía original, hasta la aplicación sucesiva de diversas técnicas analíticas. La combinación de la observación en microscopio óptico con el estudio en microscopio electrónico, es uno de los procedimientos más resolutivos, bastante accesible y de costes moderados. Si la identificación de pigmentos de índice cronológico puede ser resolutiva, la ausencia de materiales anacrónicos con la supuesta edad de la obra puede ser válida, si se suma en ciertos casos a otros datos más significativos de la época.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a la ESCRBC, la Universidad Autónoma de Barcelona, Gener Alcántara Rodrigo (profesor de Conservación y Restauración de Pintura de la ESCRBC) y Anca Corina Nicolaescu (licenciada en Conservación y Restauración por la Universidad de Bucarest).

INSTRUMENTAL

Scanning Electron Microscopy (SEM) incluye: Imágenes de secundarios (*Secondary Emission Imaging-SEI*), Imágenes de retrodispersados (*Back-Scattered Electron Imaging-BSEI*), mapa de elementos (*EDX Mapping*). Microanálisis Cuantitativo por Espectrometría Atómica de Rayos X por Dispersión de Energías (XEDS), con corrección ZAF con patrones internos a 20 keV. El equipo es un JEOL-6300-SEM equipado con un espectrómetro de dispersión de energías tipo XEDS Link Isis-300, con una resolución de 138 keV (boro-uranium). Servicio de Microscopía Electrónica-Universidad Autónoma de Barcelona (UAB).

FIGURAS

Figura 1: Diferencias entre lo que se observa y se analiza en un SEM.

Figura 2: (400 X): Partículas de amarillo plomo-estaño, y de blanco de plomo. Estos compuestos tienen un tono blanco brillante por su alta densidad, en este tipo de imagen por retrodispersados (BSEI-SEM). Este pigmento tiene una forma irregular y subangular, y presenta diversos tamaños (heterométrico).

Figura 3: Identificación de un amarillo plomo-estaño en los ropajes de una pintura de Piero Della Francesca, donde puede observarse su tono amarillo vivo y su opacidad (Fotografías: RMN y *École des Mines de París* / F. Montezin en F. DELAMARE y B. GUINEAU, *Los colores*, 2000).

Figura 4: Espectro XEDS-SEM: Es un espectro característico de este tipo de pigmento plomo-estaño, que además de estos metales, tiene silicio, aluminio y algo de hierro, estos elementos, especialmente el silicio, indica claramente la presencia de vidrio cerámico en el pigmento, esto concuerda con la naturaleza y manufactura de este material.

Figura 7 y Figura 8: Lupa estereoscópica. Microestratigrafía. (100X)

1. Capa preparación.
2. Capa amarilla?
3. Capa roja.
4. Barniz.

Figura 9: EDX-Mapa de elementos químicos (200x).

La capa 1 esta compuesta de calcio, azufre, silicio, hierro y titanio.

La capa 2 esta compuesta por partículas de calcita, barita, yeso. El hierro y titanio son escasos.

La capa 3 tiene algo de calcio y azufre. La baja densidad y la escasa presencia de elementos inorgánicos, indica la presencia de un pigmento orgánico o laca.

Figura 10: Imagen BSEI-SEM. Se observan unas partículas brillantes y densas de pigmento o carga que tienen un tamaño variable y son subangulosas.

Figura 11: Espectro XEDS. Se determina la composición de estas partículas de S+Ba como sulfato de bario (barita).

Figura 14: Luz reflejada. Lupa estereoscópica (200x).

Se observa una gruesa capa blanca de preparación y por encima una fina capa de policromía con partículas muy finas de color azulado. Esta última capa tiene un fondo o matriz de color blanquecino pero de tonalidad diferente a la capa de base.

Figura 15: EDX- Mapa de elementos químicos (200x). Se observa que la capa de preparación está compuesta por partículas de (S+Ca) de yeso, dentro de una matriz general de calcio. Esto indica un estuco de cal con carga de yeso.

Figura 16: Luz reflejada. Lupa (250x). Fotografía de detalle de la capa de policromía azulada, con partículas de pigmento azul, en una matriz blanca.

Figura 17: EDX-Mapa de elementos químicos.

La fina capa de policromía coincide con la distribución de titanio. Esto determina que la matriz blanca de la capa de policromía esté compuesta por blanco de titanio.

Figura 19 y Figura 20: EDX-Mapa (400x).

Partículas de pigmento azul, Si + Ca. Ultramar artificial. La distribución de titanio, confirma la composición de la matriz de esta capa como blanco de titanio.

Figura 22: Imagen SEM-BSEI (2700x). En la zona superior de la policromía se observa una textura gruesa, compuesta por partículas de muy diverso tamaño, que indica una manufactura mecánica sencilla de minerales naturales.

Figura 23: EDX-Mapa de elementos químicos (2700x). Se detectan pigmentos silíceos diversos y pigmentos ferruginosos (hematites y ilmenita), que indican una mezcla de ocre y azules, que concuerda con lo que se observa en la figura 21.

Figura 24 y Figura 25: EDX. Mapa de elementos químicos de estas partículas de pigmentos silíceos azules, nos indica que contienen silicio, calcio, azufre, sodio y aluminio, además su espectro (Figura 27) es muy similar al de un ultramar natural. Por otra parte la morfología y el tamaño de partícula es similar a lo observado y publicado en otros casos del uso del lapislázuli en pintura antigua medieval (Figura 26).

Figura 26: Ejemplo de una capa de ultramar natural sobre una subcapa de azurita.

NOTAS

¹ La Simulación de Montecarlo permite determinar los parámetros idóneos de trabajo en un SEM (el voltaje, la corriente de sonda) considerando la supuesta densidad del mineral a identificar.

² Uno de estos aparatos es el XMET 960 de la casa Métorex, con fuentes de radioisótopos Hierro-55 y Cadmio-109. Detecta desde aluminio a uranio.

³ El amarillo *massicot*: PbO, sistema de cristalización ortorrómbico.

⁴ 1: PbSn(II): Pb Sn 1-x Six O₃

2: PbSn (I): Pb₂SnO₄

3: Amarillo de Nápoles: Pb₂Sb₂O₇

4: Amarillo ternario (Amarillo Romano): Pb₂SnSbO₆

⁵ "Aunque el amarillo plomo-estaño era frecuentemente usado en la pintura europea antes de 1750, aparentemente no fue utilizado después de este momento. Por lo que sabemos no hay referencia a un pigmento amarillo consistente en óxido de plomo-estaño en toda la literatura sobre los colores desde el s. XIX y XX hasta 1941(....). Referencias sobre la utilización de este pigmento aparecen con Jacobi (1941) quien identificó por primera vez el amarillo de plomo-estaño en pinturas alemanas de los s. XV y XVI y también en pinturas holandesas y flamencas de los s. XVI y XVII. Coremans (1952) describe la existencia del amarillo de plomo-estaño en las pinturas tempranas del arte holandés de los siglos XV y XVI. Más ejemplos de esta presencia en la pintura holandesa del Thissen (1961), y en sus artículos más recientes sobre materiales de antiguos maestros donde aparece el amarillo de plomo-estaño" (KÜHN, 1993).

⁶ Hematites (Fe₂O₃) - Ilmenita (TiO₂Fe).