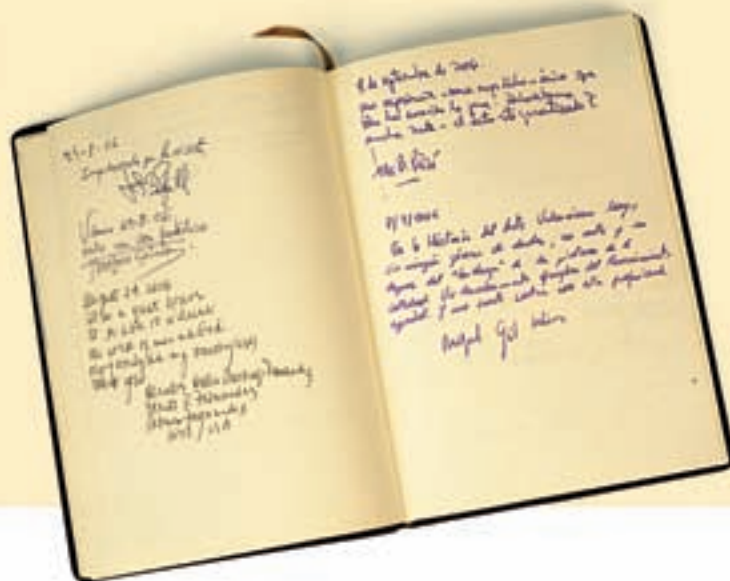


August 24, 2006  
 It is a great honor  
 to be able to witness  
 the work of man and God.  
 My family and my country (USA)  
 Thank you.

Senator Nellie Santiago-Fernandez  
 Benito R. Fernandez  
 Dolman Fernandez  
 NYC / USA

24 agosto, 2006  
 Es un gran honor poder presenciar el  
 trabajo del hombre y de Dios. Mi familia  
 y mi país (EEUU). Gracias.  
 Senador Nellie Santiago-Fernandez  
 Estado de Nueva York / EEUU



# ANÁLISIS NO DESTRUCTIVOS

## EL USO DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN ARTE Y ARQUEOLOGÍA

Clodoaldo Roldán García, José Ferrero Calabuig

*NON DESTRUCTIVE ANALYSIS. THE USE OF X-RAY FLUORESCENCE IN ART AND ARCHAEOLOGY. ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY (EDXRF) IS A NON DESTRUCTIVE ANALYTICAL TECHNIQUE WITH EXCELLENT PERFORMANCE USED TO CHARACTERIZE OBJECTS OF HISTORIC AND CULTURAL INTEREST THAT, WITH THE DEVELOPMENT OF PORTABLE EQUIPMENT, ENABLES IN SITU ANALYSIS TO BE CARRIED OUT, TRANSPORTING THE ANALYTICAL EQUIPMENT TO THE WORKS OF ART, BE THEY IN MUSEUMS, CHURCHES, ARCHAEOLOGICAL EXCAVATION SITES OR CENTRES FOR CONSERVATION AND RESTORATION. HERE WE WILL PRESENT EXAMPLES OF APPLICATIONS, CARRIED OUT BY THE UNIVERSITY OF VALENCIA'S ARCHAEOLOGY UNIT "UNIDAD DE ARQUEOMETRÍA DEL INSTITUTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES (ICMUV)" USING PORTABLE EDXRF SPECTROMETERS, WHICH GIVE AN IDEA OF THEIR ANALYTICAL POTENTIAL FOR CHARACTERIZING GOODS OF CULTURAL INTEREST.*

El análisis científico del patrimonio cultural se remonta a finales del siglo XVIII, cuando se realizaron estudios sobre la composición química de monedas, aleaciones y vidrios mediante métodos gravimétricos y aplicando novedosas técnicas para la separación de cobre, plomo y estaño. Para estos análisis se requería gran cantidad de muestra, lo que, unido al carácter destructivo de éstos, provocaba la reacción adversa de restauradores y conservadores.

Con el desarrollo de las técnicas microquímicas, a principios del siglo XX se consigue reducir la cantidad de muestra necesaria para los análisis, al mismo tiempo que se obtiene información sobre los componentes orgánicos e inorgánicos. Es a partir de las primeras décadas del siglo XX cuando un gran número de laboratorios, incluidos los de los museos, se especializan en la investigación de las técnicas y materiales empleados en la confección del patrimonio cultural. Durante la segunda mitad del siglo XX, y coincidiendo con el desarrollo de la electrónica, se produce una verdadera explosión de nuevas técnicas analíticas e instrumentales que abren nuevas perspectivas en el estudio de materiales arqueológicos y obras de arte.

La particularidad de las obras de arte, al ser piezas únicas de incalculable valor histórico y artístico, im-

pone severas limitaciones a las técnicas analíticas que se emplean para caracterizarlas, por lo que un aspecto importante debe ser la capacidad de no ser ni agresivas ni destructivas para la obra. Una técnica que cumple con estos requisitos es la fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (EDXRF), que ha sido ampliamente aplicada en la caracterización del patrimonio cultural desde finales de los años cincuenta y que se convirtió, a partir de los años setenta, en una herramienta de gran utilidad en los museos y en los centros de conservación y restauración.

La miniaturización, durante la última década, de las fuentes de rayos X y de los nuevos detectores de semiconductor refrigerados termoeléctricamente ha permitido desarrollar sistemas de análisis EDXRF versátiles, portátiles y fácilmente transportables que posibilitan la realización de análisis multielementales *in situ*, sin tomar

muestras, lo que evita los desplazamientos de los objetos que, además de ser extremadamente costosos, pueden atentar contra su integridad. Así pues, podemos considerar que la EDXRF es una técnica bien consolidada para el análisis no destructivo, cualitativo y cuantitativo de elementos químicos presentes en objetos del patrimonio cultural como pigmentos, cerámica, vidrio, aleaciones metálicas, papel, etc.

**«LA PARTICULARIDAD DE LAS OBRAS DE ARTE IMPONE SEVERAS LIMITACIONES A LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS. UN ASPECTO IMPORTANTE DEBE SER SU CAPACIDAD DE NO SER NI AGRESIVAS NI DESTRUCTIVAS»**



## ■ PRINCIPIO FÍSICO E INSTRUMENTACIÓN

La fluorescencia de rayos X (XRF) es la radiación electromagnética originada por las transiciones electrónicas que tienen lugar entre capas profundas de la estructura atómica de los átomos. Estas transiciones están inducidas por radiación electromagnética o partículas cargadas. La radiación XRF emitida es característica de los elementos químicos presentes en la muestra y su intensidad varía con la abundancia de éstos en la muestra analizada.

Los espectrómetros EDXRF constan de un generador de rayos X que emite la radiación que excita la fluorescencia de la muestra, un detector de la radiación de fluorescencia emitida por la muestra al ser excitada por los rayos X del generador y un sistema de adquisición y procesamiento de la señal electrónica generada en el detector que nos da información de la energía e intensidad de cada línea de fluorescencia del espectro.

Las configuraciones portátiles de los espectrómetros están diseñadas para realizar análisis no destructivos *in situ* y constituyen sistemas simplificados en los que prima la reducción de peso y dimensiones. La fuente de radiación primaria es, normalmente, un tubo de rayos X cuyas características son determinantes en el proceso de medida. En cuanto al sistema de detección, existen diferentes opciones basadas en la utilización de detectores de semiconductores. En particular, el desarrollo en las últimas décadas de detectores de semiconductores refrigerados por efecto Peltier ha permitido disponer de sistemas reducidos con buenas prestaciones que no necesitan líquidos criogénicos, lo que facilita la portabilidad.

Entre las ventajas de los espectrómetros portátiles EDXRF podemos señalar que, por un lado, permiten desplazar el espectrómetro donde está la obra de arte evitando así el traslado de éstas. Por otro lado, no es necesario realizar toma de muestras sobre la obra, ya que es una técnica de análisis no destructiva, de manera que la obra no sufre agresiones y queda inalterada tras el proceso de análisis. Finalmente, podemos señalar que se obtiene una información multielemental, es decir, se identifican simultáneamente los elementos químicos presentes en la muestra en concentración suficiente como para ser detectados.

No obstante, mediante el equipo portátil, la espectrometría EDXRF está sujeta a distintas limitaciones. Así, es difícil detectar elementos ligeros con número atómico inferior al fósforo ( $Z < 15$ ). Además, es una técnica de análisis elemental, es decir, permite identificar elementos químicos pero no los compuestos o moléculas de los que éstos forman parte. Otro aspecto que hay que tener en cuenta es que, debido a la atenuación que sufren los rayos X al atravesar medios materiales, la información queda restringida a las capas superficiales del objeto

analizado (hasta varias decenas de micras). Por último, para realizar análisis cuantitativos es necesario considerar el efecto matriz, es decir, tener en cuenta que la intensidad de la emisión fluorescente de cada elemento está determinada no sólo por su concentración sino también por la matriz en la que está inmerso el elemento químico.

## ■ APLICACIONES

El empleo de espectrómetros EDXRF portátiles está cada vez más extendido en el campo del análisis de objetos del patrimonio cultural. La portabilidad, unida al carácter no destructivo de la técnica, permite acceder a obras de arte que nunca han sido analizadas, y hace de esta técnica una excelente herramienta de apoyo para conservadores y restauradores al aportar información en tiempo real. Los materiales susceptibles de ser analizados mediante EDXRF son muy variados, y también lo son tanto los problemas de conservación que se pueden abordar como las preguntas a las que se puede responder.

Materiales	Preguntas sobre:	Problemas de conservación:
Metales	Procedencia	Tecnología de producción
Cerámicas	Datación	Tecnología de soldaduras
Piedras	Rutas comerciales	Tratamientos de superficie
Mármoles	Autenticación	Corrosión
Piedras preciosas	Origen	Decoloración
Madera	Tecnología	Patinas
Papel	...	Deterioro ambiental
Cuero		...
Porcelana		
Vidrios		
Tintes		
Pigmentos		

Materiales y cuestiones frecuentes a las que el EDXRF puede dar respuesta.

En los siguientes apartados se presentan ejemplos de aplicaciones, realizadas por la Unidad de Arqueometría del Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universitat de València (ICMUV) mediante espectrómetros EDXRF portátiles, que nos dan una idea de sus potencialidades analíticas en la caracterización de materiales del patrimonio histórico y cultural.

## ■ LOS PIGMENTOS DEL RETABLO «LA DUDA DE SANTO TOMÁS»

*La duda de Santo Tomás* (Marzal de Sas, 1400), que se encuentra en la catedral de Valencia, es un óleo sobre tabla que presentaba daños ocasionados por un incendio producido en la catedral durante la Guerra Civil española.

La restauración, realizada por el Centro Técnico de Restauración de la Generalitat Valenciana, se ha complementado con análisis EDXRF de los pigmentos de las zonas en buen estado de conservación y de las zonas deterioradas.

La zona más deteriorada corresponde a la túnica de Santo Tomás. Las altas temperaturas alcanzadas durante el incendio provocaron la aparición de ampollas en la capa pictórica superficial, debido probablemente a la utilización de un aglutinante graso con el pigmento. Esta zona fue objeto de una intervención anterior que eliminó prácticamente toda la capa pictórica, dejando algunos restos del pigmento original. En los espectros EDXRF de las zonas que han conservado la capa de pigmento se puede observar que el cobre y el plomo son los elementos mayoritarios, mientras que el hierro y el calcio son minoritarios. En los espectros EDXRF de las zonas en que se eliminó la capa pictórica aparece el plomo como elemento mayoritario, detectándose cobre (restos de la capa pictórica original), hierro y calcio como elementos minoritarios. De la comparación de estos dos espectros se deduce que el pigmento utilizado en la túnica fue la azurita (carbonato básico de cobre) y que la preparación de la tabla sobre la que se aplicó la capa pictórica tuvo como componente principal el blanco de plomo o albayalde.

Otro dato significativo de esta obra es que el plomo es un elemento presente en todos los puntos analizados excepto en la túnica anaranjada y en los dorados. En lo que respecta a los dorados, la ausencia de plomo se justifica porque el pan de oro (lámina delgada) se aplicaba sobre un bol de arcilla que hace de sustrato. Pero, ¿por qué en la zona que decora el pigmento naranja no se detecta plomo? El análisis EDXRF revela que el autor empleó un pigmento naranja a base de arsénico (probablemente realgar) matizado con un pigmento de mercurio (bermellón). La ausencia de plomo en esta zona indica que el autor conocía la incompatibilidad entre los pigmentos de arsénico y de plomo. La aplicación de ambos tipos de pigmentos habría provocado, con el tiempo, la degradación de esa capa pictórica.

#### ■ LAS ALEACIONES DEL TESORO DE CHESTE

Se trata de un conjunto de piezas de oro representativas de las joyas de la sociedad ibérica de la región edetana datadas entre los siglos IV y III aC. El Tesoro de Cheste

**«LOS ESPECTRÓMETROS PORTÁTILES EDXRF PERMITEN REALIZAR ANÁLISIS 'IN SITU', LO QUE EVITA TRASLADAR LAS OBRAS DE ARTE»**



Retablo *La duda de Santo Tomás* (Marzal de Sax, 1400, catedral de Valencia) antes de ser restaurado. El punto 1 señala la zona alterada sin capa pictórica. El punto 2, la zona con capa pictórica original de color azul y el punto 3, la zona con capa pictórica original de color naranja.

(Valencia) se conserva en el Museo de Historia de Valencia y está integrado por un collar (torques), tres colgantes y una fíbula. Con objeto de caracterizar las aleaciones de oro utilizadas para manufacturar estas piezas se procedió a realizar análisis EDXRF *in situ* en el Museo de Historia de Valencia mediante un espectrómetro portátil. La interpretación de los espectros EDXRF y la comparación

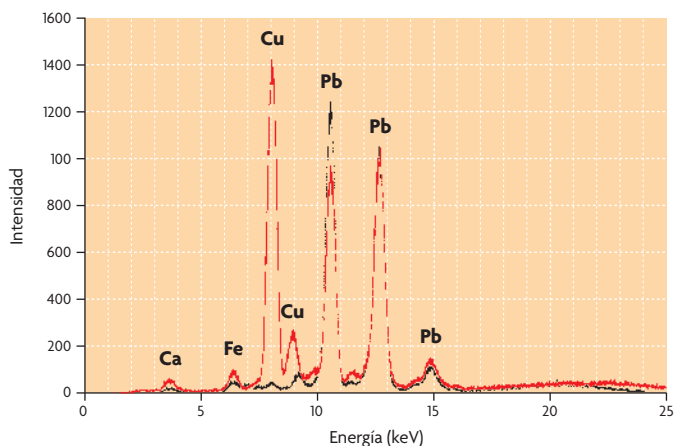
con aleaciones patrón nos ha permitido caracterizar las aleaciones de las piezas que integran el tesoro.

Los resultados de los 16 puntos analizados muestran oro, cobre y plata como elementos constituyentes de la aleación. El collar y los colgantes fueron elaborados haciendo uso de una aleación con un 90% de oro, un 5% de plata y un 5% de cobre. Se han detectado singularidades en cuanto a la composición de la aleación en el punto 11 del torques, donde se midió una zona de soldadura. Hemos de señalar que no se ha podido acceder a

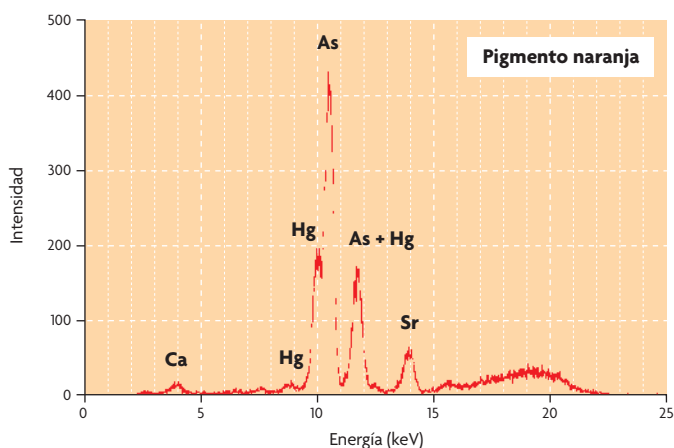


© Museu de la Catedral de València

Marzal de Sax, retablo *La duda de Santo Tomás*, 1400. Temple sobre tabla, 74x114 cm. Aspecto del retablo tras la restauración realizada por el Centre Tècnic de Restauració de la Generalitat Valenciana.



Espectro EDXRF de la zona deteriorada del retablo *La duda de Santo Tomás* (Marzal de Sax, 1400, catedral de Valencia). Línea negra (punto 1 de la imagen de la página anterior): capa sin pigmento. Línea roja (punto 2): capa con pigmento original.



Espectro EDXRF del pigmento naranja (punto 3) del retablo *La duda de Santo Tomás* (Marzal de Sax, 1400, catedral de Valencia).

otros puntos de soldadura diferentes al señalado anteriormente debido, por una parte, a dificultades asociadas a sus disposiciones geométricas y, por otra, a que el tamaño del haz era mayor que el de la zona de soldadura, lo que nos impedía acotar con precisión el punto de análisis. Los puntos 14, 15 y 16 de la tabla adjunta, que corresponden a la fíbula, presentan un aumento de la ley de la plata (11% en peso) y una disminución de la del oro (84% en peso) en comparación con las aleaciones del collar y los colgantes, posiblemente con el propósito de conseguir una mayor resistencia mecánica por su carácter funcional.

Los resultados analíticos se asemejan a los de otras producciones de orfebrería de la Península Ibérica, se observa una afinidad con la producción tartésica-turdetana más tardía, no sólo en las proporciones de la aleación, sino también en las técnicas de decoración de repujados, cincelados y grabados.



© Museu de la Catedral de València

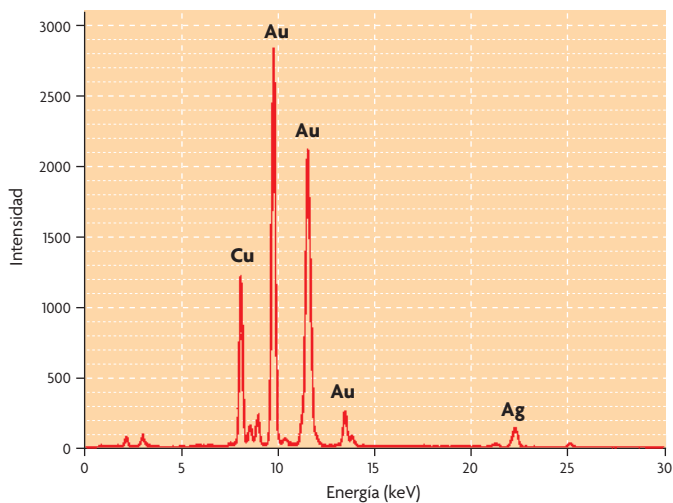
Componentes del Tesoro de Cheste con indicación de los puntos analizados mediante EDXRF.

#### LOS PIGMENTOS DE AZUL COBALTO EMPLEADOS EN LA CERÁMICA VALENCIANA DE LOS SIGLOS XIV-XX

De las producciones de loza medieval valenciana, la que ha sido menos estudiada a pesar de ser la más numerosa, es la decorada en azul. Los alfares medievales valencianos de Manises y Paterna, entre otros, produjeron una ingente cantidad de loza decorada en azul, un producto utilitario de difusión masiva cuya producción se extiende hasta tiempos modernos.

¿Qué tipo de minerales de cobalto se utilizaron en la decoración azul? ¿De dónde procedía el mineral? Las respuestas a estas y otras cuestiones hay que buscarlas en el estudio sistemático y exhaustivo del pigmento azul usado en la loza valenciana desde principios del siglo XIV hasta los tiempos modernos.

Un corte estratigráfico de un área sin policromía de una cerámica tipo consta de una capa de vidriado (de espesor inferior a 200  $\mu\text{m}$  en las muestras analizadas) sobre el cuerpo cerámico, mientras que un área con pigmento azul muestra como éste está incorporado por difusión en la matriz vítrea. Por lo tanto, el espectro EDXRF de una zona coloreada de azul contiene información simultánea de los elementos que integran el vidriado, el pigmento de cobalto y el cuerpo cerámico. Para diferenciar los elementos del pigmento es necesario comparar, por tanto, el es-



Espectro EDXRF característico de la aleación Au-Cu-Ag del Tesoro de Cheste. Se puede ver claramente la presencia predominante de los picos asociados al oro (Au) y de picos de menor intensidad asociados al cobre (Cu) y la plata (Ag).

PUNTO	PIEZA	Cu (%)	Ag (%)	Au (%)
Cheste01	torques	6 ± 1	5 ± 1	89 ± 4
Cheste02	torques	5 ± 1	6 ± 1	89 ± 4
Cheste03	torques	6 ± 1	5 ± 1	90 ± 4
Cheste04	torques	5 ± 1	5 ± 1	89 ± 4
Cheste05	cilindro colgante A	3,9 ± 0,6	5 ± 1	91 ± 4
Cheste06	cilindro colgante A	1,8 ± 0,3	4,5 ± 0,8	94 ± 5
Cheste07	cuerpo colgante A	3,7 ± 0,6	5 ± 1	91 ± 4
Cheste08	cuerpo colgante B	4,7 ± 0,8	4,5 ± 0,8	91 ± 4
Cheste09	cilindro colgante B	4,9 ± 0,8	4,4 ± 0,8	91 ± 4
Cheste10	cuerpo colgante B	5 ± 1	4,8 ± 1,1	90 ± 4
Cheste11	soldadura colgante C	10 ± 2	16 ± 3	74 ± 4
Cheste12	cilindro colgante C	3,1 ± 0,5	5 ± 1	92 ± 5
Cheste13	cuerpo colgante C	3,5 ± 10,6	4,6 ± 0,8	92 ± 5
Cheste14	fibula	5,1 ± 0,8	11 ± 2	84 ± 4
Cheste15	fibula	4,8 ± 0,8	11 ± 2	85 ± 4
Cheste16	anilla fibula	5,7 ± 0,9	12 ± 2	83 ± 4

Composición (% en peso) de la aleación en cada punto analizado del Tesoro de Cheste.

pectro EDXRF de un área con vidriado, pigmento y cuerpo cerámico con el espectro EDXRF de un área con sólo vidriado y cuerpo cerámico.

A partir de esta metodología, aplicada a un conjunto de 72 piezas y fragmentos cerámicos con decoración azul y diferentes cronologías, se han identificado seis elementos, además del cobalto, asociados a estos pigmentos azules: manganeso, hierro, níquel, cobre, zinc y arsénico. Además, se han podido clasificar los distintos pigmentos en cuatro grupos diferenciados.

a) Asociaciones que contienen zinc. Se han encontrado en cerámicas de los siglos XIV y XV. La baja y negativa

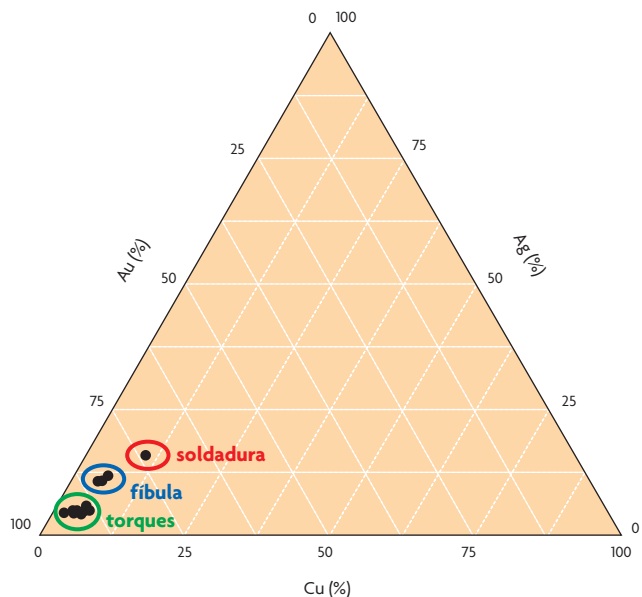
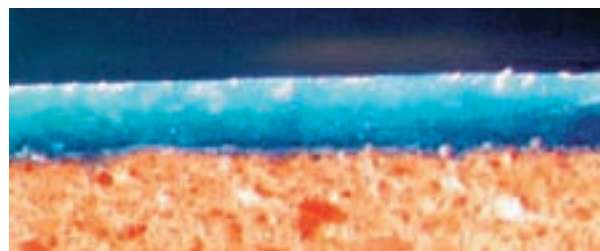


Diagrama ternario de los constituyentes de la aleación del Tesoro de Cheste.



© C. Roldán

Corte estratigráfico de una cerámica vidriada con decoración azul cobalto. En la parte inferior se observa el cuerpo cerámico y sobre éste, el pigmento azul cobalto difundido en el vidriado.

correlación que tiene con el hierro y el cobalto indica que es un elemento añadido al pigmento.

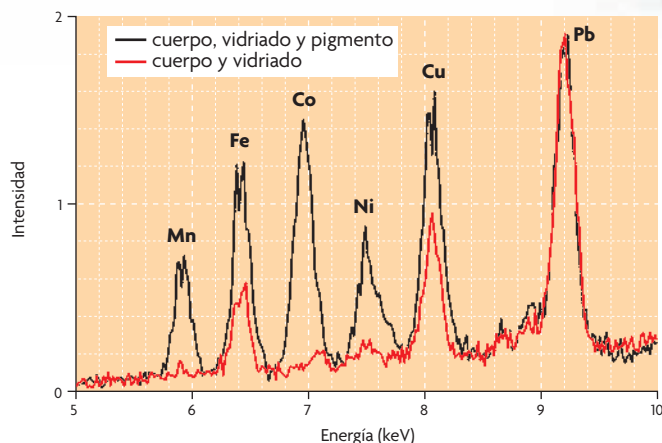
b) Asociaciones que contienen manganeso. Este elemento no está correlacionado con los demás elementos presentes en el pigmento, lo que sugiere que ha sido añadido. Su función más probable es la de impedir que el cobalto se difunda durante la cocción, o la de evitar que aparezca alguna coloración debida a la presencia de hierro. Su presencia también puede deberse a la utilización de asbolitos (minerales de cobalto con manganeso) como materia prima.

c) Asociaciones que contienen níquel. Se presentan asociaciones con cobalto y cobre en muestras de los siglos XIV, XV y XVI, mientras que las asociaciones sólo con cobalto se han hallado en muestras del XV al XIX.

d) Asociaciones que contienen níquel-arsénico. Se observa que los pigmentos de cobalto lo incorporan a partir del siglo XVI. Los pigmentos de cobalto de los grupos C y D podrían haber sido elaborados a partir de minerales como eritrita ( $[\text{Co}, \text{Ni}]_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) y esmaltita



© C. Roldán



Identificación de los elementos químicos característicos del pigmento azul cobalto a partir de la comparación de los espectros de una zona de vidriado sin pigmento (línea roja) y otra con pigmento (línea negra).

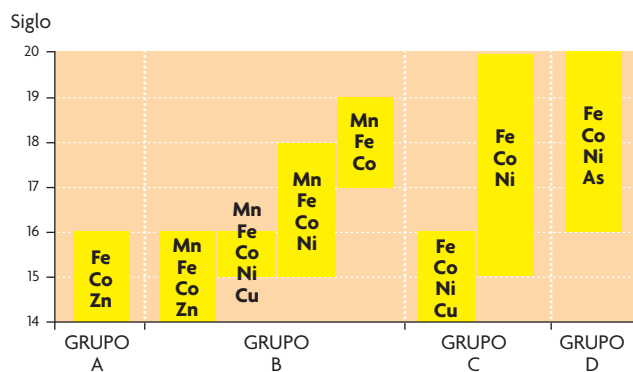


Diagrama comparativo con la cronología y agrupación de los elementos característicos del pigmento azul cobalto utilizado en cerámicas valencianas.

([Co,Ni]As<sub>3-2</sub>) que fueron sometidos a diferentes procesos, en los que un calentamiento a altas temperaturas puede provocar la volatilización del arsénico. El hecho de que el siglo XVI marque una frontera entre los grupos C y D coincide con un refinamiento de la técnica de preparación del pigmento que posibilitó el empleo de temperaturas más bajas, lo cual evitó la volatilización del arsénico y facilitó que se incorporara al pigmento.

Actualmente, la investigación se dirige a ampliar la caracterización de los pigmentos de cobalto de las muestras analizadas con datos objetivos que puedan ser correlacionados con los minerales de las explotaciones mineras para, de esta manera, identificar su procedencia. Una posible fuente de aprovisionamiento de minerales de cobalto para la elaboración de estos pigmentos cerámicos serían los pequeños yacimientos locales, no catalogados, próximos a los alfares valencianos, como las explotaciones a cielo abierto de Chóvar en Castellón. Sin embargo, no puede descartarse *a priori* la utilización de minerales producidos tanto en los grandes centros exportadores de Irán y Alemania, catalogados desde la antigüedad y comercializados por los mercaderes venecianos, como en las explotaciones mineras de Zaragoza, Granada o Huesca.

### CONCLUSIONES

A lo largo de estas líneas hemos tratado de dar una visión de las posibilidades analíticas de la fluorescencia de rayos X mediante equipos portátiles en diferentes áreas del patrimonio cultural. Al ser una técnica no destructiva y sin toma de muestra, es idónea para el análisis químico elemental *in situ* de aquellos objetos en los que, por diferentes motivos, la toma de muestras es inviable. Además, dada su rapidez, permite amplios barridos de los objetos, obteniendo de manera rápida una información muy útil para valorar la necesidad o no de análisis complementarios con toma de muestra.

Si bien la síntesis de este texto es obra de los firmantes, los trabajos que le dan contenido son el fruto de colaboraciones multidisciplinares en las que, además de los autores, han participado excelentes profesionales a los que queremos rendir tributo. Los análisis de retablos medievales han contado con la colaboración inestimable del Dr. David Juanes Barber, Manuel Marzal, Julián Almirante y Pilar Ineba, miembros del Departamento de Conservación y Restauración del Museo de Bellas Artes de Valencia. La profesora María Luisa de la Bandera, de la Universidad de Sevilla, tuvo la iniciativa de analizar el Tesoro de Cheste para complementar los estudios sobre forma y tipología que ella había iniciado. El estudio del azul cobalto en la cerámica valenciana ha sido posible gracias a la colaboración establecida con Jaume Coll Conesa, director del Museo Nacional de Cerámica y Artes Suntuarias «González Martí», que seleccionó y contextualizó las muestras cerámicas analizadas. ☺

Clodoaldo Roldán García, José Ferrero Calabuig. Institut de Ciència dels Materials (ICMUV), Universitat de València.