



MUSEO ARQUEOLÓGICO NACIONAL

BIMBIANT

Nº 21-22-23 // 2003-2004-2005



Análisis

por fluorescencia de rayos-x
de un fondo de lucillo gótico del
Museo Arqueológico Nacional

José Lorenzo Ferrero y Clodoaldo Roldán

Institut de Ciència de Materials,

Universitat de València

Miguel Ardid

Dept. Física Aplicada,

Universitat Politècnica de València

Salvador Rovira

Museo Arqueológico Nacional

Resumen

Mediante la técnica de análisis no destructivo por fluorescencia de Rayos X se ha efectuado el análisis detallado de los elementos pesados responsables de los distintos colores que componen la paleta empleada por el artista en la ejecución de la obra. La capa pictórica original está afectada por numerosos repintes de épocas posteriores, pudiéndose identificar dichos repintes por su composición elemental, siendo el zinc el elemento diagnóstico.

Abstract

The non-destructive testing technique of X-Ray fluorescence analysis has been used to determine the accurate elemental composition of the colors used by the artist to paint this work. The original design is affected by numerous latter re-paintings, which can be identified by their elemental composition, being zinc the diagnostic element.

INTRODUCCIÓN

Se ha analizado por Fluorescencia de Rayos-X Dispersiva en Energía (EDXRF) el Fondo de Lucillo Funerario Gótico de la Iglesia de San Esteban de Cuéllar (Segovia). Esta obra, que se muestra en la figura 1, se encuentra actualmente expuesta en el Museo Arqueológico Nacional, n° de inventario 57821, y ha sido fechada de finales del siglo XV, entre 1492 y 1500. Un estudio pormenorizado de la misma puede verse en Franco (1999).

El objetivo de este trabajo ha sido recabar información sobre la composición y el estado de la obra, fundamentalmente de los pigmentos, a través del análisis de los elementos químicos inorgánicos presentes.

Material y métodos

Los análisis EDXRF se realizaron «in situ» en el museo Arqueológico Nacional. El equipo portátil EDXRF empleado está integrado por un tubo de rayos-X de EIS, un detector de Si PIN y un amplificador y codificador AMPTEK. El tubo de rayos-X opera a un voltaje e intensidad de corriente máximas de 35 kV y 0.3 mA, respectivamente, y proporciona un flujo continuo de rayos procedentes de un ánodo de paladio que es limitado a un diámetro de 1 mm por un colimador de aluminio. El haz excita los materiales pictóricos de la obra, que a su vez emiten los rayos-X característicos de los elementos que la integran al desexcitarse. Estos rayos característicos son detectados por el detector Si PIN con una resolución de 180 eV (FWHM para 5.9 keV). El software de adquisición de datos de AMPTEK permite visualizar los espectros en la pantalla del ordenador portátil.

Se ha analizado un total de 35 puntos representados en la figura 1. Estos puntos son representativos de los diferentes colores, pigmentos y materiales. Las condiciones de análisis se han fijado a un potencial de excitación de 35 kV, una intensidad de corriente de 0.1 mA y un tiempo de adquisición no inferior a 100 s. En algunos puntos se ha complementado este análisis con potenciales menores, 8 y 5 kV, para obtener una mayor definición de los elementos químicos más ligeros.

Los colores y puntos de análisis correspondientes vienen referenciados a continuación:

Color	Puntos
Blanco	8, 23
Carnación	11, 17, 18, 20, 31, 37
Rojo	1, 7, 9, 21, 28, 32, 33, 34, 38
Dorado	6, 13, 19
Amarillo	24, 25
Oscuro	5, 12, 30, 35
Azul	4, 14, 15, 16, 26, 27
Verde	10, 22



Fig. 1. Lucillo Gótico. Se han representado los puntos donde se han realizado los análisis de la capa pictórica.

Resultados y discusión

Pigmento Blanco

En los espectros EDXRF aparece el zinc como elemento mayoritario, como se puede observar en la figura 2. Esto nos sugiere el uso del blanco de zinc (Zn O). Este dato es muy importante ya que este pigmento se empezó a utilizar en pinturas

a finales del siglo XVIII, es decir, es posterior a la ejecución del original y es una clara indicación de que la obra ha sido repintada en una posterior restauración. La presencia de calcio como elemento minoritario podía ser debida al uso de carbonato cálcico para el blanco o al yeso de la preparación. El estroncio que aparece está asociado al calcio. En cuanto al hierro, puede ser debido a que hay una fina capa de preparación

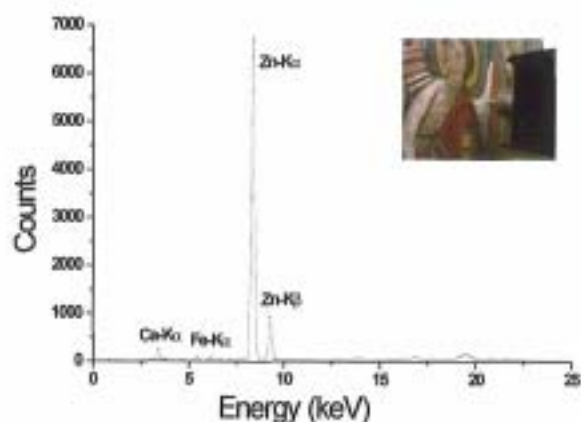


Fig. 2. Espectro EDXRF del pigmento blanco correspondiente al punto 8.

con pigmentos de óxidos de hierro o a que se le ha añadido al blanco una pequeña cantidad de este pigmento para darle un poco de matiz al blanco.

Carnaciones

La mayor parte de las carnaciones tienen como elemento mayoritario el plomo, tal y como se puede observar en el espectro de la figura 3. Esto nos sugiere que el pigmento principal es el blanco de plomo. Calcio, hierro, mercurio y cobre pueden aparecer como elementos minoritarios. Esto es debido a la introducción de pequeñas cantidades de pigmentos con estos elementos para darle el matiz de color oportuno, siendo el bermellón (sulfuro de mercurio) el principal responsable. En la mayoría de carnaciones no hay evidencias, pues,

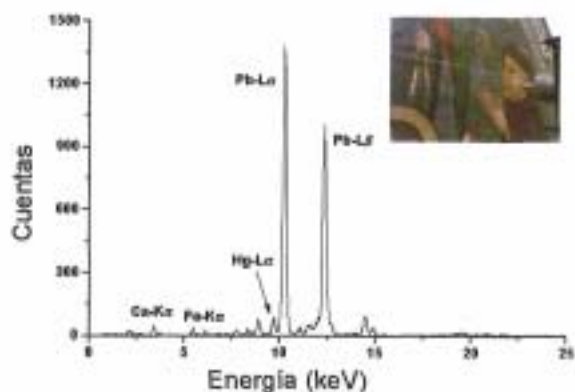


Fig. 3. Espectro EDXRF de la carnación correspondiente al punto 11.

de restauraciones agresivas. Sin embargo, sí que se ha encontrado algún caso en el que el zinc es el elemento mayoritario, puntos 31 y 37, siendo una indicación de que estas carnaciones han sido repintadas.

Rojo

Las zonas de color rojo se caracterizan principalmente por las altas concentraciones de mercurio y zinc, véase figura 4. Este hecho sugiere que el color rojo se deba al uso de bermellón (HgS). El zinc se debería a que en posteriores repintes se ha utilizado blanco de zinc. El hierro también aparece con bastante concentración, así que es probable que también se emplearan tierras con óxidos de hierro. Calcio y estroncio aparecen como elementos minoritarios que podrían ser debidos a la preparación.

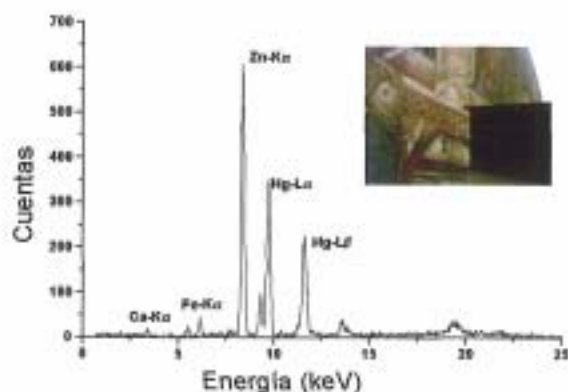


Fig. 4. Espectro EDXRF del pigmento rojo correspondiente al punto 21.

Dorados

Hemos considerado tres puntos dorados y tienen composiciones bastante diferentes. El punto 6 tiene como elementos mayoritarios el hierro, el calcio y el oro y como minoritarios el plomo y el zinc. Esto sugiere una base de preparación con algún preparado de calcio junto con pequeñas cantidades de blancos de plomo o de zinc y en la parte superior el efecto dorado se ha conseguido con la mezcla de oro y tierras de óxidos de hierro amarillos. El hierro también se puede encontrar en la base del bol de oro. En el punto 13, figura 5, se ha encontrado plomo y arsénico como elementos mayoritarios y

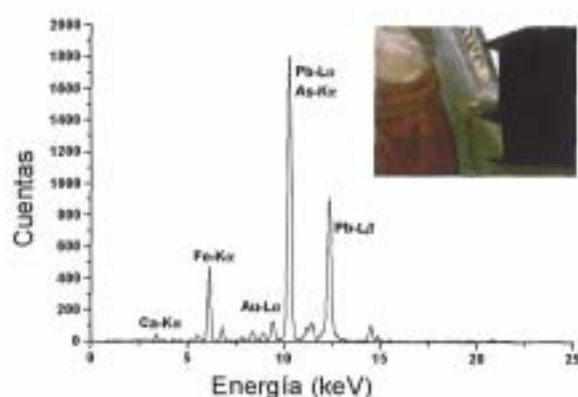


Fig. 5. Espectro EDXRF de la zona dorada correspondiente al punto 13.

hierro, oro y calcio como minoritarios. Aquí es más probable una base de blanco de plomo, tal vez combinada con preparación o carga de calcio, y el tono dorado debido básicamente al oropimente (As_2S_3) con cantidades menos importantes de oro, restos del original, y de tierras amarillas.

Amarillos

En los amarillos el elemento mayoritario es el zinc, sugiriendo que se ha utilizado en la mezcla blanco de zinc. También aparecen como elementos minoritarios el hierro, el calcio y el plomo. El hierro parece indicar que se han utilizado tierras amarillas con óxidos de hierro. El calcio podía provenir de la preparación o como carga, mientras que el plomo sugiere la utilización de blanco de plomo en la preparación y/o en la

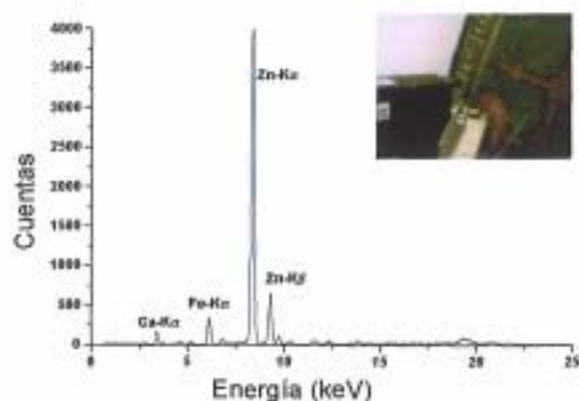


Fig. 6. Espectro EDXRF de la zona amarilla correspondiente al punto 24.

mezcla. Esto se puede observar en la figura 6 donde se recoge un espectro de un punto amarillo.

Negro y oscuros

En las zonas oscuras aparecen el zinc y/o el plomo como elementos mayoritarios. Esto hace suponer que el color oscuro se consigue con algún pigmento con carbón como base. Zinc y plomo provendrían de los correspondientes blancos utilizados bien en la preparación, bien en la mezcla. Como elementos minoritarios aparecen el calcio, cuya presencia puede ser debida a la preparación o al uso de negro de hueso, y el hierro que sería usado para dar un tono más marrón o pardo utilizando tierras con óxidos de hierro en la mezcla. Un ejemplo característico de un espectro de esta coloración viene dado por la figura 7.

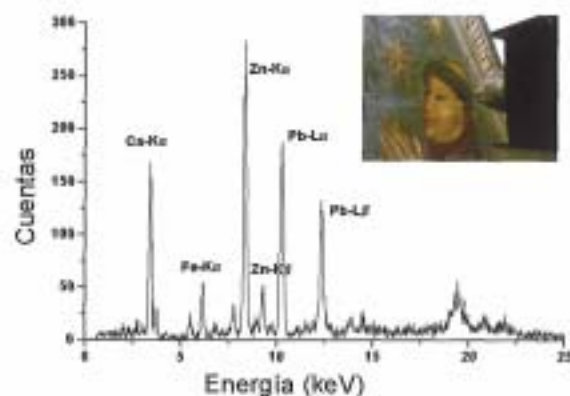


Fig. 7. Espectro EDXRF de la zona oscura correspondiente al punto 12.

Azul

En los puntos azules analizados se ha encontrado bastante variedad en cuanto a composiciones. Sólo se ha visto cobre como elemento mayoritario en el punto 15, cuyo espectro aparece en la figura 8. En esta zona parece evidente el uso de azurita, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, para conseguir el azul. Por otro lado, en la mayoría de puntos el zinc aparece como elemento mayoritario, lo cual sugiere el uso de blanco de zinc. Otras veces aparece plomo como elemento más importante, sugiriendo el uso de blanco de plomo (quizás partes originales). Calcio y hierro también se observan como elementos minori-

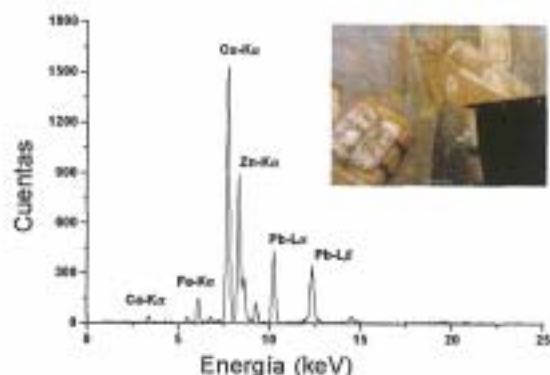


Fig. 8. Espectro EDXRF del pigmento azul correspondiente al punto 15.

tarios, pero difícilmente tienen relación con el azul observado. Así pues, la opción que consideramos más viable es la utilización de un pigmento orgánico o con elementos químicos ligeros de tono azul. Este pigmento pudo ser utilizado originalmente, o bien en sucesivas restauraciones reemplazando los pigmentos originales.

Verde

Hay dos puntos verdes analizados. En ambos aparece zinc como elemento mayoritario que se supone asociado a blanco de zinc. En el punto 10, figura 9, también se registran cantidades importantes de plomo y arsénico, siendo la aparición de este último elemento sorprendente. El plomo podría deberse al uso de blanco de plomo, pero el origen del arsénico está menos claro. Una posibilidad sería la mezcla de oropimente

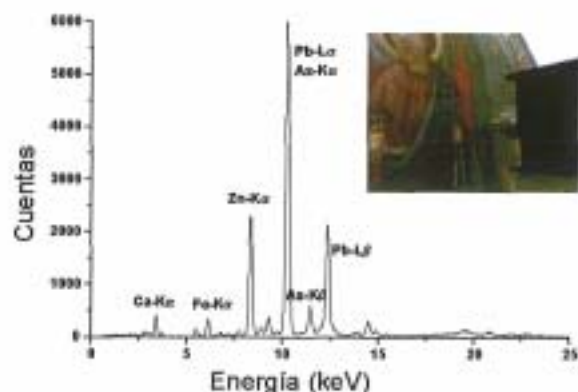


Fig. 9. Espectro EDXRF del pigmento verde correspondiente al punto 10.

junto con algún pigmento azul orgánico para dar el tono verde. Calcio y hierro también aparecen como elementos minoritarios. Aquí, como en los azules, pensamos que se ha podido utilizar un pigmento orgánico o con elementos químicos ligeros para conseguir el color verde.

Conclusiones

El aspecto más destacado encontrado en el análisis de la capa pictórica por XRF de esta obra es la elevada y generalizada presencia de zinc, que sugiere un amplio uso del blanco de zinc. Dado que este pigmento se empezó a utilizar en siglos posteriores a la realización de la obra, la única posibilidad es su introducción en restauraciones y repintes posteriores. Una primera estimación de la magnitud de estos repintes según la presencia de zinc vaticina que más de la mitad de la obra ha sido repintada y en más de un tercio en proporciones muy acusadas. Por otro lado, la importancia de estos repintes depende del color. En colores como el blanco, rojo o verde la presencia de zinc es acusada y en otros como las carnaciones o los dorados la presencia de zinc es muy baja o inexistente. Otros aspectos a tener en cuenta del análisis son los siguientes:

- La extensiva aparición de calcio, sugiere que éste ha sido utilizado en la preparación, posiblemente como yeso.
- El plomo también aparece en muchos casos, sugiriendo que se ha utilizado blanco de plomo en la preparación y/o en la capa pictórica.
- El hierro también ha sido encontrado en multitud de casos. Esto nos hace pensar que se han usado tierras con óxidos de hierro para obtener diferentes tonalidades en los colores.
- En los rojos aparece mercurio como elemento clave y por tanto consideramos que este color se consigue con cinabrio o bermellón.
- El arsénico se ha encontrado en los dorados junto al oro, que sugiere el uso de oropimente, pero también se ha visto en el punto 10, verde, cuyo origen no está muy claro.
- A excepción de algún azul, punto 15, en donde aparece

cobre como mayoritario y se supone azurita, los verdes y azules no suelen mostrar una clara correspondencia con ningún elemento químico diferente del zinc. Así,

suponemos que se han utilizado pigmentos orgánicos o compuestos de elementos ligeros seguramente en posteriores restauraciones de la obra.

Bibliografía

FRANCO MATA, A. (1999): *Arte y liturgia: un fondo de lucillo gótico en el Museo Arqueológico Nacional. Aragón en la Edad Media. XIV-XV, Zaragoza*, pp. 563-571.