

# CARACTERIZACIÓN POR EDXRF DE LA PINTURA MEDIEVAL VALENCIANA. EQUIPO INSTRUMENTAL, RESULTADOS Y BASE DE DATOS

**M. Ardid, J.L. Ferrero, D. Juanes, J.L. Lluch, C. Roldán, M. Marzal**

Instituto de Ciencia de los Materiales. Universitat de València (ICMUV)

Servicio de Conservación y Restauración de Bienes Museísticos. Generalitat Valenciana.

## Resumen

La fluorescencia EDXRF presenta múltiples ventajas para el estudio de obras de arte. Es una técnica no destructiva y de resultados rápidos. Además, el uso de equipos portátiles permite trasladar éstos a centros de restauración y museos para hacer medidas "in situ".

Numerosas tablas medievales han sido analizadas durante su proceso de restauración previo a exposiciones. Autores como los Hernandos, Vicent Macip y Joan de Joanes han sido ampliamente estudiados. Estos estudios han proporcionado información importante como pigmentos utilizados y composiciones relativas en el cuadro, presencia de elementos indicativos de restauraciones agresivas, análisis de zonas degradadas para su comprensión, ayuda para la futura conservación, etc. Estos resultados han sido incluidos en una base de datos que permite de forma sencilla e interactiva navegar por las obras analizadas, ver sus espectros EDXRF, hacer búsquedas por obra, color o elemento químico del pigmento, hacer comparaciones entre obras y colores, hacer estudios estadísticos, etc.

## Introducción

El Grupo de Arqueometría del Instituto de Ciencias de los Materiales de la Universidad de Valencia (ICMUV), en colaboración con la Consellería de Cultura y Educación, Area de Museos y Bellas Artes, ha llevado a cabo un exhaustivo estudio de la pintura valenciana por medio de técnicas analíticas destacando la caracterización de pintura medieval valenciana por EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence).

El grupo de las 14 obras analizadas se encuadra dentro del periodo Gótico y Renacentista Valenciano, que abarca los siglos XIV-XV y XV-XVI, respectivamente:

- *Retablo de Santa Bárbara* (Siglo XIV)
- Miguel Alcañiz, *Retablo de la Santa Cruz* (1408-1447)
- Vicente MACIP:
  - Santa Ana con la Virgen y el niño en compañía de María Magdalena* (1507)
  - Anuncio del ángel a San Joaquín entre los pastores* (1507)
  - San Antonio Abad* (Segunda década del siglo XVI)
  - Retablo de San Miguel* (1527)
  - San Juan Bautista* (1525-30)
  - Cristo atado a la columna* (1535)
  - Bautismo de Cristo en el Jordán* (1535)
  - Adoración de los pastores* (1529-1532)

*Calavera (Memento Mori)* (1540)

*Caída de Saulo* (1545)

- Juan de Juanes, *Bodas místicas del Venerable Agnesio* (1553-58)

## **Dispositivos experimentales**

El análisis de este grupo de 14 obras maestras mediante EDXRF se ha llevado a cabo a lo largo de un periodo de tiempo comprendido entre los años 1996 y 2000, en aquellos lugares donde se estaba llevando a cabo su proceso de restauración.

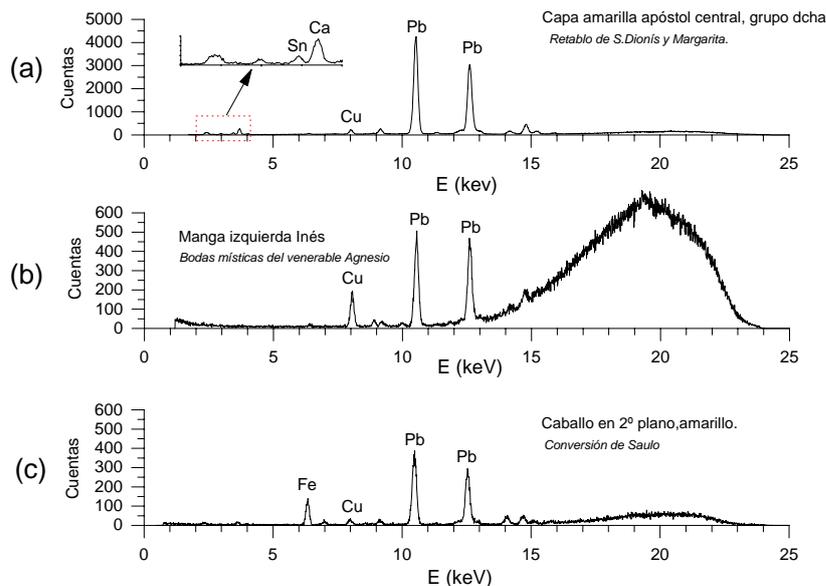
Las obras del Maestro de Alcañiz, Vicente Macip y Juan de Juanes fueron analizadas *in situ* en el Departamento de Restauración del Museo de Bellas Artes y en el Centro Técnico de Restauración, utilizando el equipo EDXRF compuesto por el tubo de rayos X Oxford Instruments que produce un haz de rayos X de 5 mm de diámetro, un detector de Si(Li) refrigerado con nitrógeno líquido y su cadena electrónica asociada.

El *Retablo de Santa Bárbara* fue analizado mediante EDXRF en el Centre de Restauració del Carme. utilizando el dispositivo EDXRF portátil de baja resolución compuesto por el tubo de rayos X EIS S.r.l un haz de rayos X colimado de 5 mm de diámetro que limita la zona de análisis, el AMPTEK XR – 100 CR de Si PIN y la tarjeta de adquisición MCA8000A de AMPTEK.

## **Resultados**

Pigmento amarillo y ocre:

En el análisis de las diferentes obras se han encontrado tres tipos de pigmentos amarillos y ocres. En algunas zonas amarillas analizadas, los espectros EDXRF muestran la presencia conjunta de plomo y estaño (giallolino), como elementos constituyentes de la zona de análisis (figura 1a), lo que es compatible con el uso de amarillo de plomo y estaño. Otras zonas analizadas muestran la presencia de plomo como elemento mayoritario (figura 1b), lo que sugiere que en estos casos se pudo utilizar litargirio o un colorante de origen orgánico mezclado con blanco de plomo. Los tonos ocres presentan un espectro EDXRF (figura 1c) que indica una importante presencia de hierro en la zona de análisis, lo que sugiere la utilización de un pigmento basado en óxidos de hierro como la limonita.



	Giallolino	Litargirio o colorante orgánico	Óxidos de hierro
Retablo de Santa Bárbara de Cocentaina			■
Retablo de la Santa Cruz	■	■	
Anuncio del ángel a San Joaquín entre los pastores	■		
Retablo de San Dionisio y Santa Margarita			
Santa Ana con la Virgen y el Niño en compañía de María Magdalena			
San Antonio Abad			
Retablo de San Miguel	■	■	
San Juan Bautista			
Cristo atado a la columna			■
Bautismo de Cristo en el Jordán	■		
Adoración de los pastores			
Calavera (Memento Mori)			
Caída de Saulo			■
Las bodas místicas del Venerable Agnesio		■	

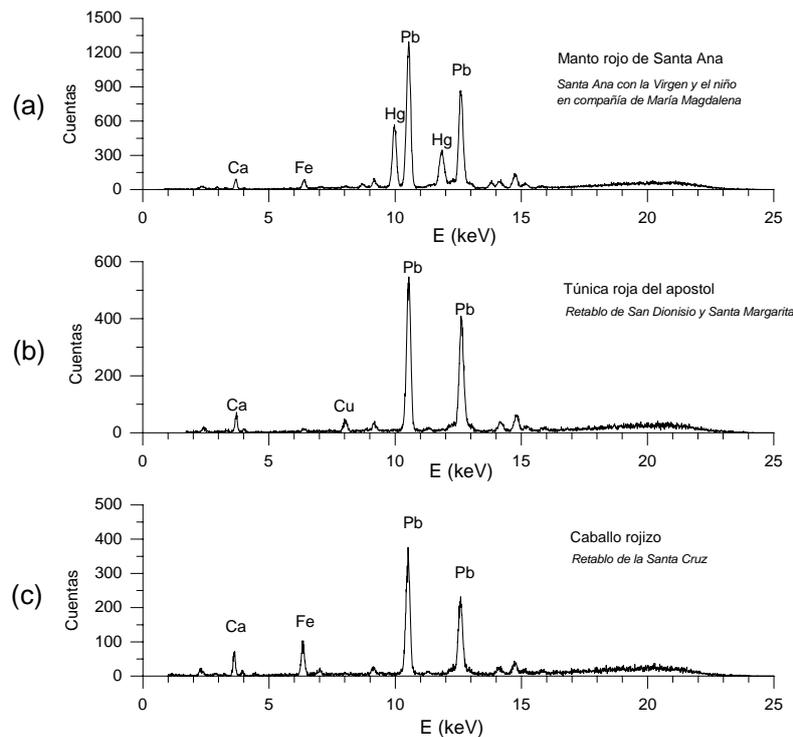
Tabla 1: Utilización de los pigmentos amarillos identificados mediante EDXRF

La utilización de los pigmentos ocres y amarillos (tabla 1) no indica una especial preferencia de un pigmento frente a los demás. Destacar que sí se ha encontrado más de un pigmento amarillo en algunas obras.

#### Pigmento rojo:

Se han encontrado tres tipos de espectros EDXRF generados en las zonas rojas analizadas. El primero se caracteriza por la presencia de mercurio en su espectro EDXRF, lo que sugiere que se trate de bermellón (figura 2a). El segundo pigmento rojo encontrado muestra la presencia predominante de los picos correspondientes a las líneas

L del plomo en el espectro EDXRF, y trazas de otros elementos (cobre y calcio) (figura 2b). La ausencia de otros elementos en la zona de análisis sugiere la utilización de un colorante rojo de origen orgánico, o el uso de un pigmento inorgánico como el minio de plomo. Por último, el tercer pigmento rojo encontrado, proporciona un espectro EDXRF con un pico asociado a la línea  $FeK\alpha_1$  más intenso que los anteriores (figura 2c), lo que sugiere que este pigmento esté basado en algún óxido de hierro, por tanto, que se trate de una tierra.



	Bermellón	Colorante orgánico o minio	Óxido de hierro
Retablo de la Santa Barbara de Cocentaina	■		
Retablo de la Santa Cruz	■		■
Anuncio del ángel a San Joaquín entre los pastores	■		
Retablo de San Dionisio y Santa Margarita	■	■	
Santa Ana con la Virgen y el Niño en compañía de María Magdalena		■	
San Antonio Abad			
Retablo de San Miguel	■	■	
San Juan Bautista			
Cristo atado a la columna	■		
Bautismo de Cristo en el Jordán	■		
Adoración de los pastores			
Calavera (Memento Mori)			
Caída de Saulo	■		
Las bodas místicas del Venerable Agnesio	■	■	

Tabla 2: Utilización de los pigmentos rojos identificados mediante EDXRF

La utilización de bermellón como pigmento rojo es predominante, aunque no única (tabla 2). Los otros dos pigmentos se han encontrado en obras donde también se utilizó el bermellón.

El análisis del resto de cromaticidades (blanco, naranja, rosa, marrón, azul, verde y negro) y los fondos dorados se estudiaron de igual manera proporcionando los resultados que se recogen en la tabla 3.

OBRA	CROMATICIDAD							
	Blanco	Naranja	Rosa	Marrón	Azul	Verde	Negro	Dorado
Retablo de Santa Bárbara de Cocentaina	1	2	5	6	8 9	10 11	12	14
Retablo de la Santa Cruz	1	2	5	6 7	8	10	12	14
Anuncio del ángel a San Joaquín entre los pastores	1	3			8	10	13	14
Retablo de San Dionisio y Santa Margarita	1		5	6 7	8	10		
Santa Ana con la Virgen y el Niño en compañía de Maria Magdalena	1		5	6 7	8	10		14
San Antonio Abad					8			
Retablo de San Miguel	1			6 7	8	10	12 13	14
San Juan Bautista				6	8			
Cristo atado a la columna	1			6	8	10	13	
Bautismo de Cristo en el Jordán	1			6	8	10	12 13	
Adoración de los pastores		4		6		10		
Calavera (Memento Mori)	1			6			12	
Caída de Saulo	1		5	6	8			
Las bodas místicas del Venerable Agnesio	1			6 7	8	10	12	14

- 1.- Blanco de plomo
- 2.- Bermellón
- 3.- Orgánico o minio
- 4.- Bermellón y arsénico
- 5.- Presencia de plomo
- 6.- Compuesto de hierro
- 7.- Compuesto de hierro y compuesto de cobre
- 8.- Azurita

- 9.- Orgánico o lapislázuli
- 10.- Compuesto de cobre
- 11.- Orgánico
- 12.- Compuesto de calcio y compuesto de plomo
- 13.- Compuestos de cobre, calcio y plomo
- 14.- Pan de oro

Tabla 3: Utilización de los tipos de pigmentos encontrados e identificados mediante EDXRF

Sintetizando los resultados del análisis mediante EDXRF podemos concluir que:

- ◆ El análisis de las distintas zonas blancas halladas en este conjunto de obras muestra al blanco de plomo como único pigmento blanco.

- ◆ Se han hallado tres modos de obtener las diferentes tonalidades naranja analizadas: mediante la utilización de minio de plomo o de un compuesto de origen orgánico, utilizando minio de plomo o un colorante orgánico al que se le añadió una pequeña cantidad de mercurio y, por último, utilizando un sulfuro de arsénico al que se le añadió una pequeña cantidad de bermellón.
- ◆ En las zonas marrones analizadas se han encontrado compuestos de hierro, lo que sugiere que el pigmento marrón utilizado pudo ser alguna tierra, mezclado en algunos casos con un compuesto de cobre.
- ◆ Se han encontrado dos pigmentos azules de origen diferente: azurita y un pigmento azul de origen orgánico, como puede ser el azul de índigo, o compuesto por elementos ligeros, como el lapislázuli o ultramar. La utilización de este pigmento parece más ocasional y sólo se ha encontrado en el *Retablo de Santa Bárbara*, retablo en el que también se ha encontrado la azurita.
- ◆ En las obras analizadas se han encontrado dos pigmentos verdes distintos: pigmento verde basado en un compuesto de cobre como podría ser la malaquita o el verdigrís, y un colorante orgánico encontrado tan solo en el *Retablo de Santa Bárbara*.
- ◆ El análisis de las zonas negras halladas en este grupo de obras sugiere la utilización de dos pigmentos negros: negro de hueso o un pigmento negro compuesto de elementos más ligeros con una carga de sulfato o carbonato cálcico y el segundo se caracteriza por la presencia de cobre como elementos constituyentes, lo que sugiere el uso de un resinato de cobre o un verdigrís que se ha podido degradar con el tiempo.

La visión global que se ha mostrado en las tablas 1 a 3 de los resultados obtenidos del análisis mediante EDXRF de las 14 obras analizadas fue obtenida con la ayuda de una base de datos creada y desarrollada con el principal objetivo de almacenar toda la información de las obras analizadas convirtiéndola en una herramienta más de trabajo e investigación. En ella se incluyen los datos generales (autor, año, tamaño y ubicación) (Figura 3) pudiendo ver los cuadros con todo detalle y la descripción y ubicación de los puntos analizados así como los espectros obtenidos en cada punto (Figura 4) y los elementos encontrados tras el análisis.

Archivo Edición Ver Insertar Formato Registros Herramientas Ventana ?

Base de datos de la unidad de Arqueometría

Información general Puntos estudiados Fotografía Conjunto de puntos estudiados

Clave	Título	Autor	Año de la obra
ARQ98813	Cristo atado a la columna	Vicente Macip	1535
Dimensiones	Número de inventario	Lugar	Puntos analizados
124 cm x 72 cm		Iglesia de San Juan, Alba de Tormes	14



**Observaciones**

Tabla de 1,24 m x 0,72 m perteneciente a la Iglesia de San Juan, en Alba de Tormes (Salamanca). Considerado uno de los cuadros más bellos e impresionantes del autor, representa a Cristo atado a una columna sobre un fondo negro. Como detalles a destacar encontramos las tonalidades cromáticas de la columna y el tono pálido-verdoso de las carnes.

Menú Visualizar informe

Salir

Registro: 18 de 31

Base de datos de la unidad de Arqueometría

Archivo Edición Ver Insertar Formato Registros Herramientas Ventana ?

Base de datos de la unidad de Arqueometría

Información general Puntos estudiados Fotografía Conjunto de puntos estudiados

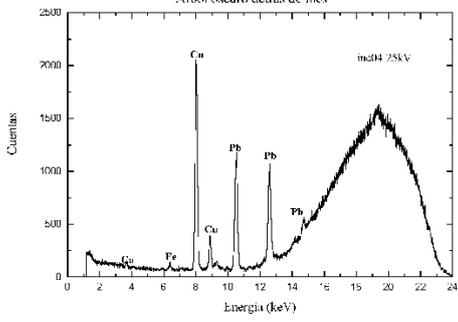
**Bodas místicas del Venerable Agnesio**



Punto Punto 1

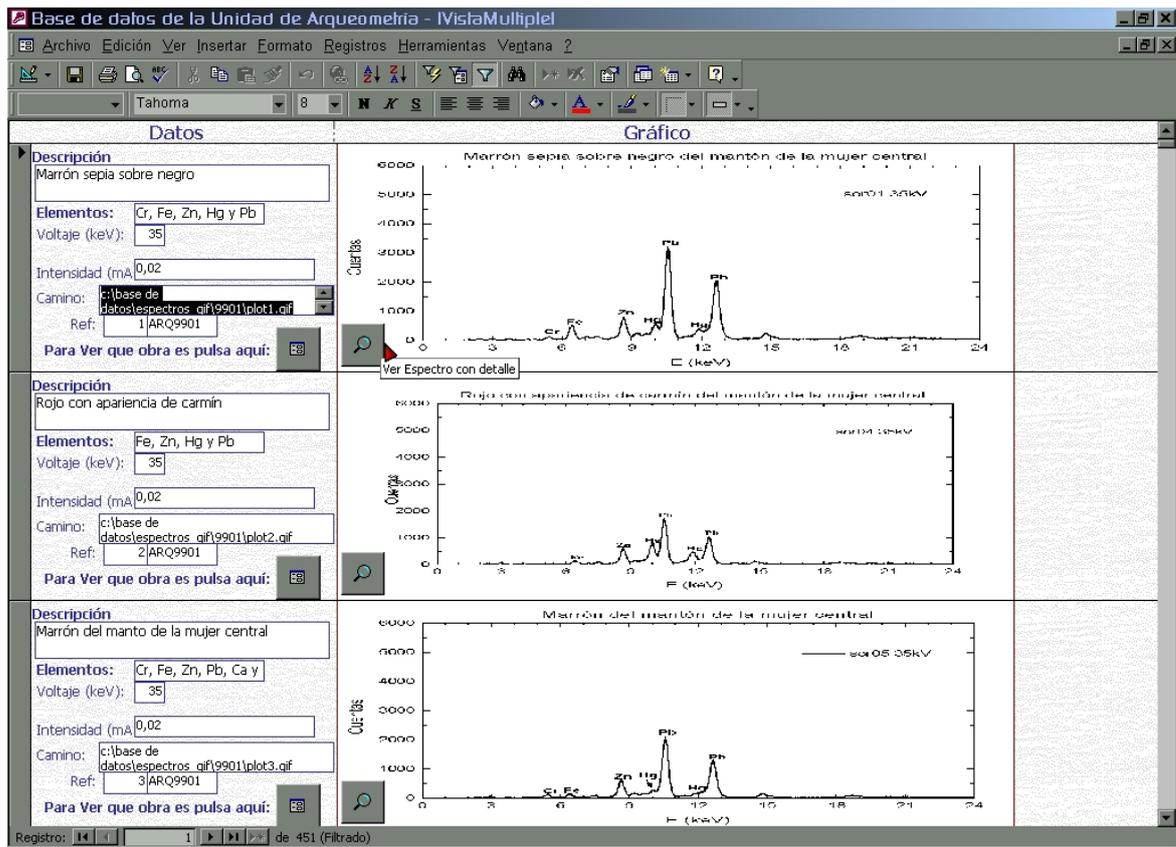
Espectro del punto estudiado

Árbol oscuro detrás de Inés



Registro: 7 de 31

Create CD



La base de datos permite realizar búsquedas directas de los puntos analizados por alguna de sus características: bien por color, por elementos o mediante búsquedas cruzadas elemento-color con lo que se consigue extraer de forma sencilla la información de los espectros almacenados. De forma complementaria a esta visión lineal, se ha diseñado la posibilidad de acceder a varios espectros al mismo tiempo, tras haber seleccionado unas características determinadas (Figura 5). Esta opción permite comparar un espectro nuevo con varios de los ya existentes en la base de datos, facilitando en gran medida los análisis e investigaciones.

## Conclusiones

Se han presentado los resultados del análisis EDXRF de numerosas tablas medievales obteniendo valiosa información de los pigmentos empleados por los autores. Así mismo, la elaboración de una base de datos con los resultados de estos análisis ha mostrado ser eficaz para una mejor visualización e interpretación de los mismos. Finalmente, queremos destacar que la base de datos se está ampliando con los resultados de otras obra analizadas, como el *Retablo de Sant Guerau de Castellvert*, permitiendo una visión aún más general y completa de la pintura medieval valenciana.

## Bibliografía

F. BENITO DOMÉNCH, J.I. CATALÁN MARTÍ . *El Museo de Bellas Artes de Valencia San Pío V. Su Historia y sus Colecciones*. Edición CD, Generalitat Valenciana, 1999

- DAVID BOMFORD, JILL DUNKERTON, DILLIAN GORDON, ASHOK ROY, *Art in the Making. Italian Painting before 1400*. National Gallery Publications Ltd. London, England 1996
- A.M. CALVO MANUEL *La restauración de pintura sobre tabla. Su aplicación a tres retablos góticos levantinos (Cintorres-Castellón)*. Servei de Publicacions Diputació de Castelló, 1995
- JJ.L. FERRERO, C. ROLDÁN, M. ARDID, E. NAVARRO, *Nuclear Instruments and Methods A422* (1999) 868-873
- D. JUANES *Diseño de sistemas EDXRF para el análisis de Bienes del Patrimonio Histórico-Artístico*. Tesis Doctoral, Universitat de València (2002)
- R.J. GETTUS, E.W. Fitzhugh *Artists' Pigments*. Vol. I, II y III, Ed. Oxford University Press, New York 1993
- M.L. GÓMEZ *La Restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de Arte*. Ediciones Cátedra S.A. 1998
- R. MAYER. *Materiales y técnicas del arte*. Segunda Edición. Hermann Blume Ediciones 1993