

Exámenes para atribución de «porcelanas Sevres» por fluorescencia de rayos X en museos habaneros

Ariadna Mendoza Cuevas, Julio Nazco Torres

Laboratorio de Arqueometría, Oficina del Historiador de Ciudad de La Habana (OHCH)
Oficios N° 8 e/ Obispo y Obrapia, Habana Vieja, Cuba
ariadna@mail.org

Resumen

Se realizaron análisis de fluorescencia de rayos X en porcelanas de Sevres para determinar un criterio desde el examen científico, que pueda soportar la atribución de piezas individuales. Los análisis químicos multielementales de colores de decoración, marcas y el cuerpo de la porcelana vidriada se relacionaron con información histórica acerca de los materiales y procedimientos de la manufactura francesa de Sevres. El espectrómetro portátil de FRX usado permitió el estudio no destructivo e in situ de colecciones habaneras con una adecuada sensibilidad para esta aplicación. Se estudiaron colecciones del Museo de la Ciudad de La Habana, del Museo de Artes Decorativas y del Museo Napoleónico, y algunas piezas de diferentes procedencias. La identificación de pigmentos no típicos de Sevres permitió determinar las decoraciones no auténticas mientras que el análisis de cluster de la pasta vidriada permitió diferenciar las porcelanas Sevres y Sevres «surdecor» de las porcelanas estilo Sevres no genuinas.

EXAMS FOR ATIBUTION OF SEVRES PORCELAIN BY X-RAY FLUORESCENCE IN HAVANA MUSEUMS

Abstract

Analyses with X-ray fluorescence on Sèvres porcelain were performed in order to determine criteria that may support the attribution of special pieces from the scientific examination. Multielemental chemical analyses of decoration colours, marks and glazed porcelain body were related to specific historic information about used materials and procedure for Sevres French manufacture. The used portable XRF spectrometer allows non destructive and in situ studies of Havana's collections with adequate sensibility for this application. Collections of Havana City Museum, Decorative Art Museum and Napoleonic Museum and some pieces of different origins were studied. Non typical pigments used in Sevres enabled to identify non genuine Sevres decorations while cluster analysis on porcelain body (glazed paste) helped to distinguish Sevres and «surdecor» Sevres porcelains from non genuine Sevres-style porcelains.

Key words: pigments, porcelain, X-ray fluorescence analysis, cultural objects, portable equipment

Introducción

Las porcelanas tienen la característica especial que se deben analizar de modo no destructivo, sin extracción de muestras. La fluorescencia de rayos X (FRX) es un método de análisis multielemental adecuado para este propósito. Las porcelanas se pueden diferenciar unas de otras por la variación en la composición química del vidriado, de los pigmentos y de la pasta del cuerpo de las porcelanas entre períodos, autor, fábrica y sitios de origen. La identificación y cuantificación de elementos químicos característicos se puede usar para singularizar piezas anacrónicas y falsas o para determinar su fechado, y dependiendo de los materiales específicos para establecer criterios sobre la atribución del origen geográfico y períodos [1,2]. Así, se han estudiado porcelanas chinas mediante el análisis no destructivo por FRX con fuentes radisotópicas [3] sobre la base de las relaciones de los conteos de Mn/Ca, Rb/Sr y Zr/Nb, y el análisis de vidrios de Sn por FRX con tubos de rayos X de baja potencia [4,5] ha sido suficiente para distinguir vidrios de diferentes talleres y períodos. El desarrollo de sistemas portátiles de FRX (FRXP) de baja potencia ha permitido que el análisis no destructivo, una de las más atractivas características de esta técnica, pueda explotarse completamente, y extender su rango de uso a cualquier tipo de objeto museable, como las frágiles porcelanas, para las cuales los métodos de análisis con muestreo son inaceptables.

Para evaluar la autenticidad de porcelanas específicas las marcas juegan un rol esencial, ya que se realizaron para proteger los diseños de porcelanas contra las posibles falsificaciones, sin embargo son fáciles de imitar y nunca se deben considerar únicamente para autenticar una pieza [5].

En este trabajo se utiliza por primera vez la FRX para el análisis de porcelanas de Sevres y se demuestra la factibilidad del empleo de un sistema portátil en el estudio de atribución de pastas en porcelanas o cerámicas.

Sobre porcelanas de Sevres

La famosa porcelana francesa realizada por la manufactura real de Sevres fue grandemente imitada debido a sus colores brillantes de fondo, detalladas doraduras y resplandecientes motivos artísticos de decoración realizados a mano. Esta manufactura se fundó originalmente en 1738 en el Castillo de Vincennes y cuando fue necesario extender la producción, la fábrica se relocalizó en 1756 en el pueblo de

Sevres, más cerca a Versalles y París. Durante el período de 1800-1847 el químico Alexandre Brongniart dirigió la fábrica e implementó un activo programa de desarrollo técnico e investigación que permitió optimizar las recetas de vidriados y pastas, las cuales registró en un tratado [6]. La composición química de estas recetas ha sido recientemente confirmada mediante el análisis por espectroscopía Raman de las paletas de pigmentos y vidriados que forman parte de la colección del Museo de Sevres [7]. Es importante para la atribución de las pastas de porcelanas estilo Sevres conocer que desde el siglo XVIII en la manufactura de Sevres, porcelanas agrietadas, blancas no decoradas o a las cuales se les había aplicado color de fondo, fueron ampliamente vendidas. Esto animó las falsificaciones, y pintores de porcelanas adicionaron sus propias decoraciones (conocidas como «surdecor» del francés) sin el permiso de Sevres, casi tan pronto como la manufactura fue establecida, por lo que con el tiempo las falsificaciones fueron más numerosas que las piezas genuinas.

En museos habaneros se exponen porcelanas estilo Sevres de diversos períodos de esta manufactura y valor artístico. En este trabajo se caracterizan porcelanas Sevres que pertenecen a las colecciones del Museo de la Ciudad de La Habana, del Museo de Artes Decorativas y del Museo Napoleónico con el objetivo de obtener un criterio sobre los materiales auténticos y facilitar su comparación con los pigmentos y recetas de pastas tradicionales de Sevres. Se evaluaron con el criterio obtenido piezas no atribuidas estilo Sevres provenientes de otras fuentes.

Métodos Experimentales

El prototipo de espectrómetro portátil Art-EDX (A. Mendoza, Proyecto Reg. OHCH, 1999) está basado en un tubo de rayos X miniaturizado con ánodo de Pd (max. voltaje anódico: 50 kV a max. corriente anódica 1 mA, 2mm anode spot) y un detector Si-pin enfriado por efecto Peltier (resolución energética: 230 eV, área activa: 25 mm² y espesor de ventana de Be de 0,5 mil). Este incluye una unidad de alimentación y control para el tubo de rayos X, una unidad de alimentación y amplificación para el detector, una tarjeta multicanal y una computadora portátil (figura 1). Mediante el uso de colimadores se ajusta el tamaño del haz primario de fotones para irradiar los objetos estudiados en un intervalo menor que 1 mm de diámetro en las decoraciones o de 10 mm de diámetro en los colores de fondo y en el cuerpo vidriado de la porcelana. La geometría entre el haz primario de la fuente de rayos X y

el detector se fija en 45°/45° relativa a la perpendicular de la superficie de la muestra. Las mediciones se realizaron a 45 kV, 0,05 mA, life time: 40 s para análisis de pigmentos en decoraciones y colores de fondo, y 1000 s para el análisis de las pastas vidriadas. Las luces de dos diodos láseres se usaron para el posicionamiento de las porcelanas y la selección de los puntos de medición. Una mesa de movimiento vertical y un caballete de mesa permitieron acomodar los objetos y platos de porcelanas durante las mediciones (figura 1).



Figura 1. Espectrómetro portátil Art-EDX durante la medición de la pieza única de porcelana de Sevres de 1810, parte de la vajilla Cabaret Egipcio del Museo Napoleónico (arriba).

La pasta vidriada del cuerpo de la porcelana se analizó en la parte posterior no decorada.

Con el objetivo de valorar la eficiencia de detección del prototipo de FRX utilizado para cada elemento químico, en la figura 2 se muestra un espectro del material de referencia certificado NIST 610 con una concentración másica de 500 ppm de varios elementos trazas certificados (Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Pb, Rb, Sr, Th, U) o reportados como valores tentativos (B, K, Ti, V, Co, Au, Ag, W) [8] colectado a 45 kV, 0,8 mA y 1000 s life time. En la tabla 1 se presentan los valores indicativos de los límites de detección (LD) para el material referencia Ceramic-1 SARM 69 [9], los que se fueron calculando según la siguiente expresión:

$$LD = 3\sqrt{BG} \frac{W_i}{N_{i,net}}$$

donde W_i es la concentración del elemento i y $N_{i,net}$ y BG son el área neta y el fondo para el pico de una energía característica del elemento i respectivamente. Los valores indicativos de los límites de detección reportados están en el orden de decenas de ppm. El uso del filtro de Pd, por ejemplo, como se observa en la figura 2 permite disminuir los límites de detección de los elementos Rb, Sr, Y y Zr, importantes marcadores de los procesos genéticos de las arcillas utilizadas en la realización de cerámicas (incluye las porcelanas).

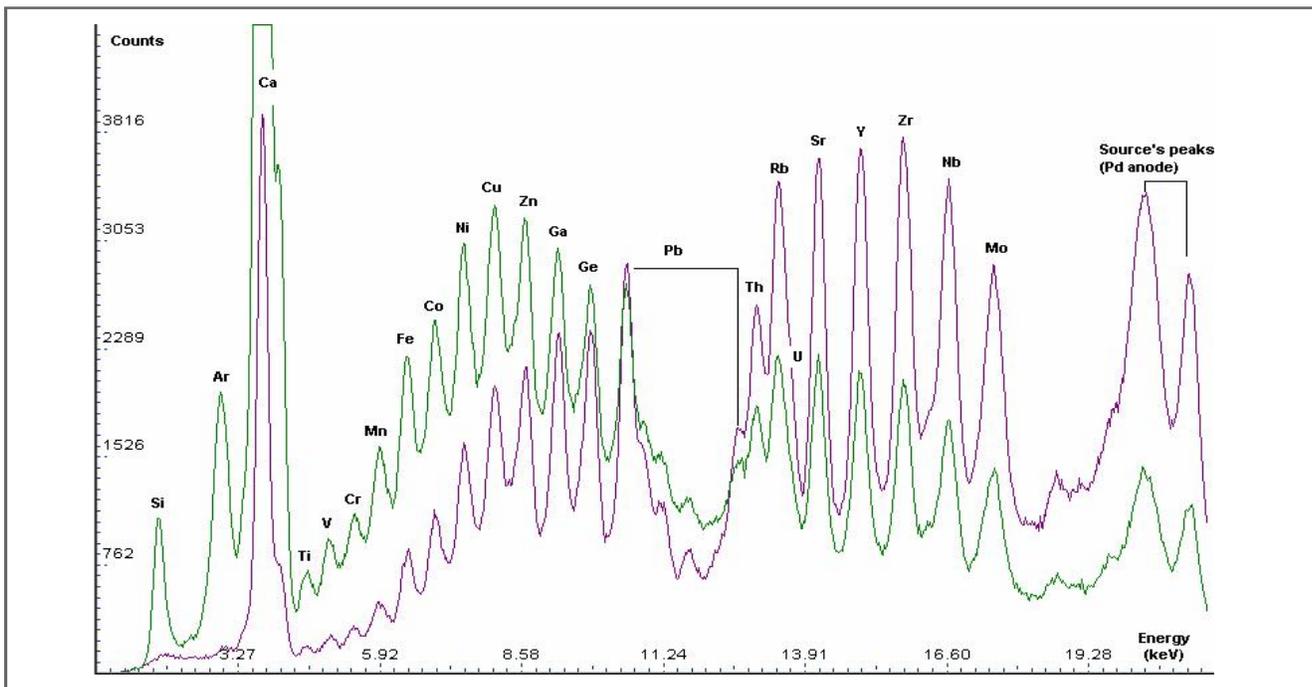


Figura 2. Espectros FRX del material de referencia certificado: vidrio NIST 610 (~500 ppm de elementos trazas) colectados (a 40 kV, spot size: 1 mm, live time: 1000 s, dead time: 5%) en excitación directa (0,03 mA) y en excitación filtrada.

Tabla 1. Valores indicativos de los límites de detección del Art-EDX para cerámicas

Ceramic-1 SARM 69		
Líneas FRX	C.C	DE / FE (ppm)
Mayoritario	Si 30,46 ± 0,50%	19800 ± 693/ -
P-K α	~ 0,06%	n.d
K-K α	0,81 ± 0,04%	400 ± 4 / 1900 ± 99
Ca-K α	1,69 ± 0,04%	200 ± 2 / 700 ± 31
V-K α	~157 ppm	n.d
Ti-K α	0,470 ± 0,008%	103 ± 1 / 271 ± 4
Cr-K α	223,0 ± 7,5 ppm	33 ± 2 / 74 ± 14
Mn-K α	0,0990 ± 0,0025%	10,00 ± 0,23 / 20,0 ± 0,5
Fe-K α	2,510 ± 0,075%	20,00 ± 0,16 / 20,00 ± 0,23
Ni-K α	53,0 ± 1,5 ppm	16 ± 1 / -
Cu-K α	46,0 ± 2,5 ppm	13 ± 1 / 15 ± 4
Zn-K α	68,0 ± 2,5 ppm	8,0 ± 0,4 / 9,0 ± 0,7
Rb-K α	~66 ppm	11,0 ± 0,9 / 5,0 ± 0,3
Sr-K α	~109 ppm	15 ± 1 / 5,00 ± 0,14
Y-K α	~29 ppm	12 ± 3 / 4,0 ± 0,3
Zr-K α	~271 ppm	16,0 ± 0,5 / 12,0 ± 0,3
Pb-L α	~14 ppm	7,0 ± 1,4 / 7,0 ± 1,9
Th-L α	~9 ppm	8 ± 2 / 7 ± 4

DE Excitación con radiación directa
 FE Excitación con radiación filtrada con Pd
 ~ reportado como valor tentativo

El estándar NBS610 también se utilizó para evaluar la incertidumbre de las mediciones. Valores promedios de 0,86% (5 réplicas, 26 elementos) expresados como desviación estándar relativa ponderada para los elementos del Ti al U caracterizan la estabilidad del sistema espectrométrico portátil mientras que valores promedios de 1,42% (5 réplicas, 26 elementos) tienen en cuenta también las variaciones por el posicionamiento de las piezas para la medición.

Los espectros, para el análisis de atribución de las pastas vidriadas, fueron desconvolucionados para la identificación multielemental y el cálculo de las áreas netas usando el paquete de programas QXAS, desarrollado por el OIEA [10]. La clasificación de las piezas se realizó mediante el análisis bivariable de las relaciones de las áreas netas de los elementos característicos: Ca/Fe vs Rb/Sr, Fe/Rb vs Fe/Sr y Fe/Rb vs Fe/Zr. El análisis de cluster mediante el método de las

componentes principales (PCA) se utilizó para confirmar los grupos de datos obtenidos a partir de los gráficos bivariados utilizados. PCA es un método matemático para analizar la información en un conjunto de datos a partir de nuevas variables llamadas componentes principales (PC) que apuntan a la mayor variabilidad en los datos lo que permite describir la información con una cantidad de variables considerablemente menor que la cantidad original y resulta muy útil para extraer información relevante de conjuntos de datos difusos [11-14]. En el análisis de PCA se utilizaron las áreas netas de los elementos Si, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Pb, Rb, Sr y Zr, las cuales se procesaron mediante autoescalado para considerar todas las variables con el mismo peso independientemente del orden de su magnitud. El gráfico obtenido del método de PCA que se presenta es el de las componentes principales uno y dos (factor 1 y factor 2 en figura). Cada punto en los gráficos corresponde al valor promedio de 5 mediciones de una pieza. Para el análisis de PCA se utilizó el programa Quimiometrix desarrollado por el CENATAV [14]. El análisis de PCA de todas las piezas auténticas de porcelana de Sevres del Museo Napoleónico del periodo de 1844-64, que se realizaron con una única receta, determinó el cluster de auténticas «pasta Sevres» para luego clasificar las piezas no atribuidas de diversas procedencias según su pasta vidriada y diferenciar así entre Sevres y surdecor y las imitaciones o falsificaciones. La clasificación de las piezas se analizó pieza por pieza a partir del ploteo de las réplicas en los gráficos bivariados o de PCA considerando que una pieza específica pertenece al grupo de pastas Sevres si el radio de la región que incluye a las réplicas no interfiere con el radio de las réplicas de la pieza más cercana del grupo de las pastas genuinas. Las variaciones entre los valores promedios de las piezas realizadas con la receta de la manufactura de Sevres fueron mayores respecto a los valores medidos para una misma pieza y estos a su vez mayores o iguales que la variación de los análisis del mismo punto en una pieza (incertidumbre de las mediciones). Las variaciones observadas para una misma receta Sevres se explican por los cambios en la composición química que suelen suceder en los materiales extraídos de yacimientos naturales.

Los análisis de FRX se realizaron a porcelanas de Sevres de objetos de vajillas, marcadas como realizadas en la manufactura de Sevres en diferentes periodos: «Luis XV-XVI (Vincennes 1740-1756), Monarquía de Julio (Luis-Felipe 1830-1848) del Museo de la Ciudad de La Habana, Museos de Artes Decorativas y Museo Napoleónico, Segundo Imperio (1852-1870) y Tercera república (1871-1940). De un total de 22 pie-

zas: una bombonera de pasta tierna (sin caolín) de 1767 que pertenece a la colección del Museo de Artes Decorativas, un plato de taza de café que constituye una pieza única de porcelana dura o porcelana verdadera (con caolín) de 1810 perteneciente al servicio de café denominado Cabaret Egipcio que Napoleón I usó en Santa Elena del Museo Napoleónico (etiquetada en las figuras como única, 1810-MN), 16 piezas de porcelanas verdaderas de Sevres con marca de fabricación entre 1844-1864 entre ellas una del Museo de la Ciudad de La Habana marcada con S60 (etiqueta: S60-MC) y la mayoría del Museo Napoleónico y cinco platos estilo Sevres no atribuidos de diferente procedencia con anillo coloreado (color de fondo) y decoraciones de ángeles: uno blanco y dorado marcado con S57 (etiqueta: blancoS57), uno verde-azul con marca S37 (etiqueta: verazulS37), uno azul oscuro con marca S37 (etiqueta: azuloscS37), uno azul con marca S46 (etiqueta: azulS46) y uno azul oscuro con diseño de pájaros y marca verde realizado en 1930 (etiqueta: azupaj1930).

Resultados y Discusión

Marcas: entre las marcas analizadas se encuentran tres tipos fundamentales: una marca verde de fabricación u origen de la porcelana que varía en diseño en los diferentes períodos representados en la colección, una marca azul de decoración y dorado con el monograma de Luis Felipe que se aplicó desde 1834 a 1848, una marca roja de dorado que se aplicó desde 1855 a 1870 y una marca roja de lugar de destino de las piezas con el nombre de la residencia real. La composición elemental de las marcas fue analizada por FRX a

través de la comparación del espectro de las marcas coloreadas y el cuerpo de la porcelana vidriada. El análisis de las marcas en las piezas genuinas de los museos reveló que la marca roja de lugar de destino se realizó con el pigmento tierra roja (óxido de Fe) y la marca azul con el pigmento azul de Co, ambas por encima del vidriado según el examen al microscopio óptico, lo cual corresponde con la composición química y posición respecto al vidriado de estas marcas en la manufactura de Sevres. Sin embargo estos pigmentos fueron comúnmente usados en las porcelanas y no pueden soportar la atribución de piezas específicas, pero existe información histórica que refiere que una marca de fabricación de porcelana impresa en verde Cr por debajo del vidriado fue adoptada desde 1845 hasta la actualidad para garantizar que el objeto fue realizado e inicialmente cocido en la manufactura de Sevres [5], por lo que esta marca será utilizada como uno de los criterios para evaluar la autenticidad de la pasta. En las piezas analizadas de 1844-64 del Museo Napoleónico, esta marca aparece en dos diseños: uno que representa la corona real, y tiene las iniciales SV y los dos últimos dígitos del año que se utilizó desde 1845 a 1848, otro que se lee «S» con los dos últimos dígitos del año que se utilizó desde 1848 a 1899. En la figura 3 se presenta el espectro FRX de una marca verde seriada S60 (de 1860), correctamente incisa en verde de Cr por debajo del vidriado en el plato azul oscuro con monograma dorado de Napoleón III del Museo de la Ciudad de La Habana. Este plato tiene también una marca roja con monograma de Napoleón III de dorado de 1861 realizada con pigmento tierra roja y se presenta también en las piezas del Museo Napoleónico de 1856 y 1864, lo cual es correcto según las tablas de marcas de la manufactura de Sevres.

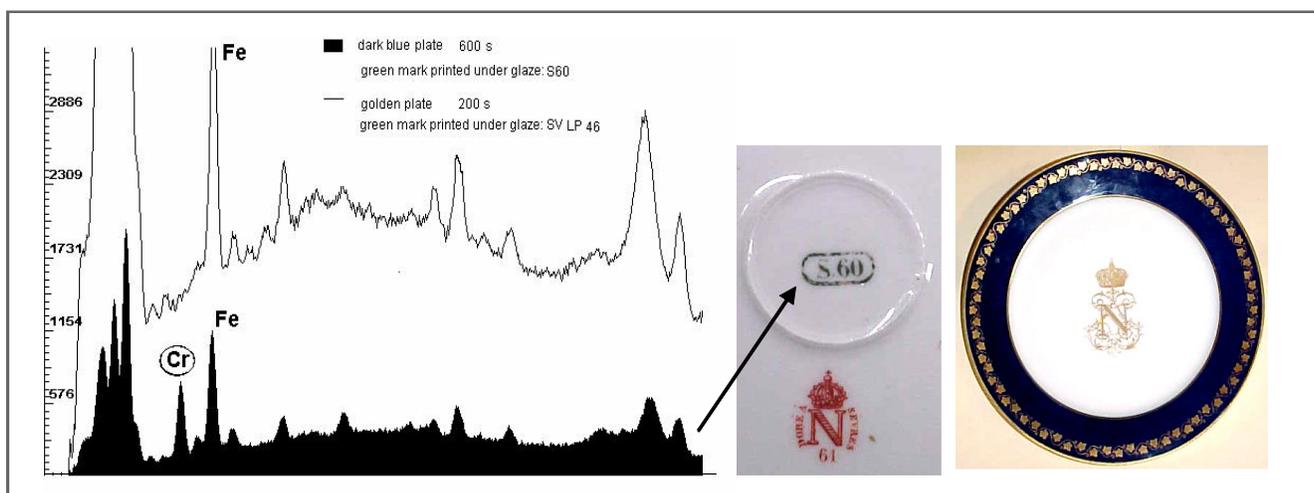


Figura 3. Espectro FRX de marca verde de Cr en plato azul oscuro con monograma de Napoleón III (derecha), marcas al dorso: de fabricación en verde S60 (1860) y marca de dorado en roja de 1861 (centro).

La marca roja entre círculos se empleó para piezas destinadas a residencias reales de nombre variable, por lo que se realizaban después del acabado completo de la pieza, por tanto por encima del vidriado y en la última cocción. En tres de los platos estudiados (azulS46, verazulS37 y azuloscS37) se lee *Chatéau des Tuileries*, indicando el castillo de destino y se realizó, como en las piezas genuinas, con pigmento tierra roja (óxido de Fe). Las marcas rojas de dorado con la inicial N de Napoleón III en los platos no atribuidos con marca verde de fabricación S46 y S57, gráficamente no son iguales entre sí y difieren de la misma marca en el plato atribuido marcado con S60 del Museo de la Ciudad de La Habana, aunque se realizaron igualmente con pigmento tierra roja. La marca azul de decoración en los platos no atribuidos (marcados S37, S46, S57) tiene una composición de Co, Zn y Pb, explicada por el uso del azul de cobalto, blanco de Zn y compuesto de Pb como medio fluido. La marca verde se realiza en las dos piezas marcadas con S37, la marcada con S46, la marcada con S57 y la marcada como realizada en 1930 en pigmento tierra verde (óxido de Fe) por encima del vidriado y presenta igualmente los elementos Zn y Pb, lo que indica que tanto la marca azul como la verde en estos platos se debieron aplicar fuera de la manufactura de Sevres cuando se realizó la decoración o dorado.

Colores de fondo, dorado y decoración: adicionalmente al famoso azul Sevres (a base de azul de cobalto), se aplicaron otros colores de fondo en la manufactura de Sevres. El azul de cobalto se identificó en los azules de las piezas estudiadas, incluso en la pieza del período de Vicennes (de 1767) del Museo de Artes Decorativas. El análisis de los pigmentos de los colores de fondo [Brongniart fac-simile 1977] y las decoraciones facilita la identificación de decoraciones no genuinas. Entre los platos Sevres más frecuentemente falsificados se encuentran los decorados con, ángeles y drapeados. De los cuatro platos no atribuidos de diferentes procedencias: tres poseen decoración con ángeles (verazulS37, azuloscS37 y azulS46) por lo que se realizaron análisis de la técnica de aplicación y de la composición química de los colores de fondo y dorado con el objetivo de detectar si se usaron pigmentos no típicos de la manufactura de Sevres. Se observó al microscopio óptico la superficie de los platos en las regiones de color de fondo en los anillos azules que enmarcan las decoraciones con el objetivo de identificar la técnica de aplicación del color, observándose que el pigmento azul oscuro del plato azul oscuro marcado S37 se aplicó bajo cubierta y el dorado interior al anillo azul sobre cubierta, mientras que en el plato verde azul marcado S37 el color de

fondo se aplicó sobre cubierta, lo cual se observa bien en la interface entre la parte de la pasta vidriada y el color de fondo. Ambas técnicas de aplicación de color de fondo y dorado se emplearon en Sevres. El color de fondo de la pieza marcada S46 se realizó también sobre cubierta. En esta última técnica los pigmentos se fijan en «frío», a bajas temperaturas del horno por lo que no perduran como en la técnica bajo el vidriado, y hay pérdidas del pigmento en el transcurso del tiempo, lo que se observa en las piezas verde azul (s37) y azul (s46).

Del análisis por FRX de los colores de fondo de los dos platos con marca verde de fabricación S37 se pudo identificar el azul de cobalto como pigmento azul del plato azul oscuro y los pigmentos: azul de cobalto, verde de cromo y blanco de zinc, como pigmentos empleados para obtener el color verde azul (figura 4, ver página siguiente) del segundo plato. Según el Tratado de Brogniart, estos pigmentos se emplearon en la manufactura de Sevres para lograr los colores azul oscuro (o azul de Sevres) y verde azul; pero también fueron comunes en la época. Sin embargo en el color de fondo del plato azul (figura 4) con la marca verde de fabricación S46 se utilizó Cu y entre las recetas de los diferentes azules logrados en Sevres no aparece el uso de pigmentos a base de Cu. El pigmento verde de Cu fue sustituido por el verde de Cr en la manufactura de Sevres a partir de 1802. También se detectó Pb con alta intensidad en el color de fondo de esta pieza, lo cual tampoco fue característico de la aplicación de los colores sobre vidriado (o cubierta), aunque se emplearon compuestos de Pb como medio fluido para algunos esmaltes coloreados. Estas razones son suficientes para afirmar que el color de fondo de la pieza marcada con S46 no fue aplicado en la manufactura de Sevres y debió adicionarse también con la marca de fabricación verde por encima del vidriado cuando se realizó la decoración.

Respecto a la técnica de dorado, los monogramas dorados de Luis Felipe se presentan con diferente grado de conservación en las piezas cuya atribución se investiga. En las dos piezas marcadas con S37, la marcada con S46 y la marcada con S57, se realizaron con Au sobre verde de Fe, lo cual difiere del plato marcado con S60 del Museo de la Ciudad de La Habana que presenta el monograma bien conservado y con el dorado en Au por encima de un fondo de verde de Cr, según los análisis de FRX. En Sevres el polvo del metal para el dorado se aplicaba sobre el vidriado con un fundente en la proporción de 1/10 a 1/15 para el oro tanto directamente sobre vidriado (caso más ordinario) como sobre fondo de color al dorar sobre fondo de verde de cromo a gran fuego. Las hojas

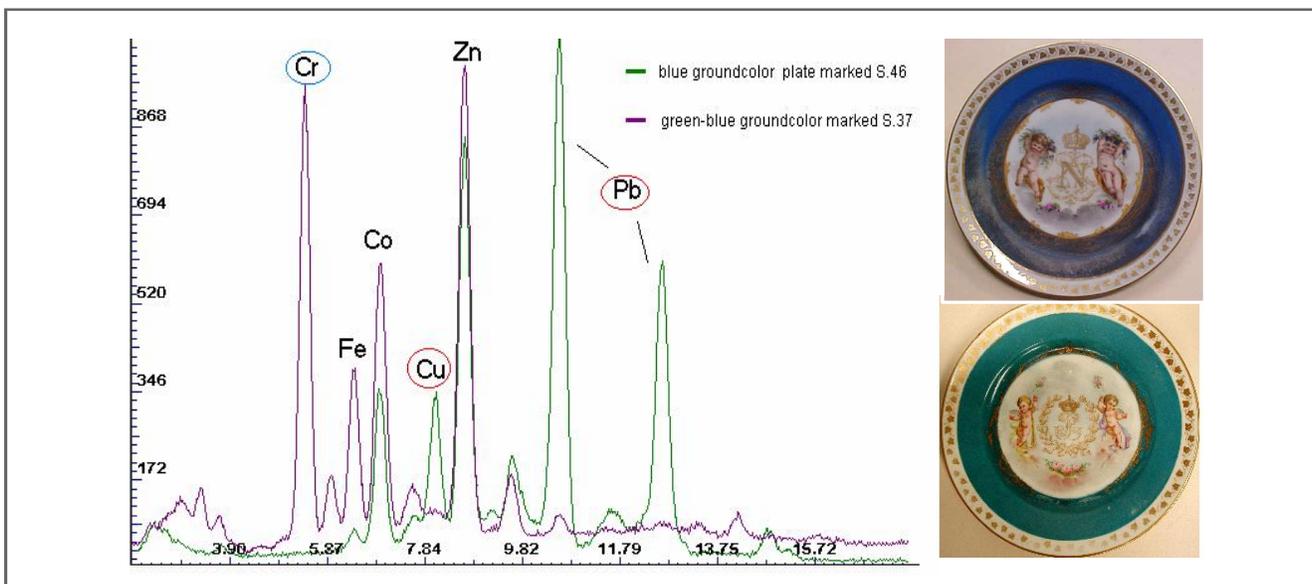


Figura 4. Espectro FRX de colores de fondo en platos estudiados azul y verde azul con marcas verde de fabricación S46 y S37 respectivamente.

doradas que bordean estos platos se realizaron con Au, posiblemente por la técnica de calcomanía, en ellas se detectaron los elementos Si, K, Ca, Fe, y Au, sin embargo en el anillo del dorado interno del plato verde azul se detectaron los elementos Si, K, Ca, Au y Pb. El elemento Pb, que no es indicador de dorado revela un procedimiento de aplicación de dorado atípico entre las técnicas de dorado registradas en Sevres, lo cual demuestra que el monograma y posiblemente la decoración también se realizaron posteriormente. En las decoraciones con ángeles se detectó el uso de pigmento ocre amarillo (óxido de Fe) y verde de Cr, ambos utilizados en Sevres y de uso común en la época.

Pasta vidriada: los cuerpos blancos vidriados de las porcelanas analizadas están en buen estado de conservación, por lo que no se introdujeron errores debido a diferencias de concentraciones por el deterioro de las superficies. La pieza de 1767 atribuida al período de Vicennes (figura 1) del Museo de Artes Decorativas mostró correctamente la presencia de Pb, lo cual identifica la porcelana suave o pasta tierna que se vidriaba con óxido de Pb y que se produjo hasta 1801 cuando se inicia en la manufactura de Sevres la producción de porcelana dura o verdadera (con caolín). La pieza única de 1810 del Museo Napoleónico presenta una composición de pasta muy similar a la «vista» de FRX, respecto a las piezas realizadas con la nueva fórmula de porcelana verdadera establecida en 1839, ya que los compuestos que varían en solo 5% son arenas (silicatos) y el silicio se excita débilmente mediante la FRX sin sistema de vacío.

La calidad de la pasta se analizó mediante microscopía óptica, observándose la existencia de burbujas en mayor número y dimensiones en los platos cuya atribución se investiga respecto al plato marcado con S60 del Museo de la Ciudad de La Habana y las piezas del Museo Napoleónico. Las burbujas se producen como un defecto en el proceso de ebullición, al vidriarse la porcelana. También son descritos diferentes defectos en la producción de la porcelana verdadera en Sevres sobre todo al inicio de su fabricación, entre ellos los esmaltes con burbujas [5], por lo que la inspección de la calidad de la pasta requiere de una experiencia particular que sólo la pueden realizar los expertos de porcelanas de Sevres. Como método alternativo se presenta el análisis multivariado con los elementos químicos detectados en la pasta vidriada a través del método de componentes principales (PCA). Los análisis bivariantes realizados, como muestra el gráfico Fe/Sr vs Fe/Rb de la figura 5 ya diferenciaron el grupo de las piezas de pasta Sevres del Museo Napoleónico, donde se incluyen la pieza marcada S60 del Museo de la Ciudad y la pieza no atribuida marcada con S46. La inclusión de esta última pieza en el grupo de las pastas Sevres sugiere su clasificación como Sevres «surdecor», demostrándose con anterioridad que su decoración no fue realizada en la manufactura de Sevres. Se diferenció correctamente la pieza única de 1810 a pesar de su composición similar a la pasta Sevres utilizada a partir de 1839. Mientras que se diferenciaron, respecto al grupo de pastas genuinas de Sevres, las piezas no atribuidas: las dos piezas azul oscuro y verde azul marcadas como S37, la pieza blanca y dorada

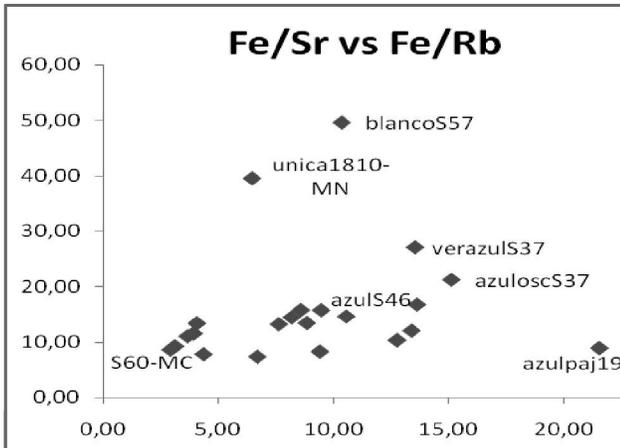


Figura 5. Análisis bivariable de Fe/Sr vs Fe/Rb de porcelanas estilo Sevres. El cluster circulado representa las piezas genuinas del Museo Napoleónico y los puntos etiquetados representan las piezas estudiadas o genuinas pero singulares en las colecciones del Museo de la Ciudad de La Habana (MC) o del Museo Napoleónico (MN).

marcada como S57 y la pieza azul oscuro con pájaros y marca de 1930, las que se pueden clasificar como falsos de la época teniendo en cuenta como se afirma en la receta de la pasta de Sevres, ha permanecido invariable hasta hoy. En el gráfico de las componentes

principales de la figura 6 se confirma la misma clasificación prevista en el análisis bivariable pero se incrementa la diferencia entre las piezas de pasta Sevres y las no atribuidas marcadas con S37, demostrando la utilidad del método matemático de PCA para estas atribuciones.

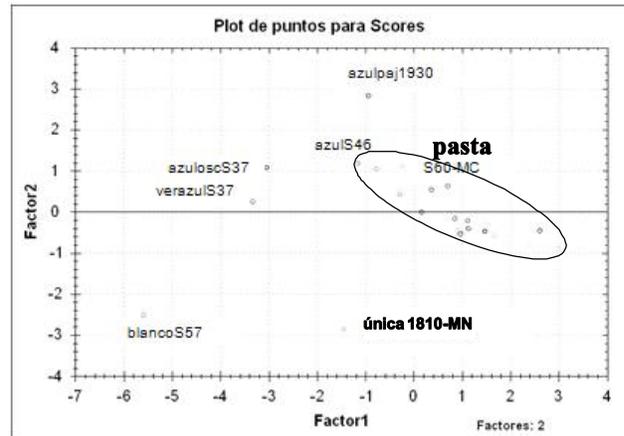


Figura 6. Análisis de componentes principales de porcelanas estilo Sevres. Los puntos no etiquetados corresponden a las piezas de porcelanas genuinas de Sevres del Museo Napoleónico mientras que los etiquetados corresponden a las piezas estudiadas y a la pieza Sevres única de 1810.

Tabla 2. Resultados de los análisis de marcas

Estado de atribución, Nº y descripción de piezas (periodo), procedencia	Marcas	Color de fondo y doradura	Pasta vidriada	Conclusiones
Confirmar atribución, un Plato azul oscuro de mesa (1860), Museo de la Ciudad de La Habana	verde (fabricación) azul (decoración) roja (dorado)	azul de Sevres (azul de Co) y dorado en Au sobre verde de Cr típico de Sevres	Pasta de Sevres (porcelana verdadera)	Pieza genuina
Atribuida, una bombonera blanca con florecillas (1767), Museo de Artes Decorativas	verde (fabricación) azul Luis Felipe roja	azul Sevres (Co) y decorado en Au	Pasta de Vincennes (porcelana tierna, Pb)	Pieza genuina
Atribuidas, 16 piezas de servicio de café azul oscuro: tazas y platillos, cremera, cafetera (1844-64), Museo Napoleónico	verde Sixx (dos dígitos del año) o de Luis Felipe azul (decoración)	azul Sevres (Co) y decorado en Au	Pasta de Sevres (porcelana verdadera)	Pieza genuina
Atribuida, 1 Platillo único servicio de café Cabaret Egiptio (1810), Museo Napoleónico	verde (fabricación) de 1810	azul Sevres (Co) y decorado en Au	Pasta de Sevres (receta anterior a 1839)	Pieza genuina
No atribuidas o cuestionadas, 5 platos: marcados como fabricados en 1837 (platos azul oscuro y verde azul), 1846 (plato azul), 1857 (plato blanco y dorado) y 1930 (plato azul oscuro con pájaros), diversas procedencias	verde (fabricación) en óxido de Fe, azul (decoración) roja (destino) en óxido de Fe	2 piezas S37 y 1930 con azules típicos de Sevres S46 pigmento azul con Cu no existente en Sevres (decoración no autorizada) S57 dorado con Pb no típica de Sevres	S46 pasta Sevres 2 piezas S37, S57, y 1930 falsas pastas	S46 Sevres surdecor 2 piezas S37, S57 y 1930 falsos (estilo Sevres)

Conclusiones

La determinación de la composición química de pigmentos y pasta vidriada de porcelanas Sevres por FRX combinada con información histórica específica sobre los materiales y eventos de la famosa manufactura francesa permite obtener un criterio útil en proyectos de atribución de porcelanas de estilo Sevres específicas. Así, entre las piezas no atribuidas analizadas, se reconocieron decoraciones no autorizadas por la identificación de un pigmento a base de Cu y el uso de Pb en doraduras y decoraciones, no característicos de la manufactura de Sevres. Se identificó correctamente la marca de fabricación en verde de Cr por debajo de cubierta en piezas genuinas sin embargo en las piezas no atribuidas se realizó con pigmento tierra verde. Se diferenciaron las pastas vidriadas de cuatro de las cinco piezas no atribuidas investigadas respecto a la pasta vidriada genuina de la manufactura de Sevres lo que las clasificó como falsas o estilo Sevres mientras que una pieza resultó tener la pasta vidriada de la manufactura, aunque su decoración (pigmento no característico de Sevres) se tuvo que aplicar posteriormente, lo que la clasifica como «surdecor». Se confirmó la atribución a la manufactura de Sevres de la pieza con marca de fabricación verde S60 del Museo de la Ciudad de La Habana según la composición química de pigmentos, marcas y pasta vidriada y técnicas de aplicación de color y doradura.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo de la Oficina del Historiador de Ciudad de La Habana, en especial al historiador Dr. Eusebio Leal Spengler a la Directora de Patrimonio Cultural, Lic. Raydamara Suárez Portal. A los museólogos Diodelys, Oneydis y Robert y a los conservadores María de los Ángeles y Hernán, del Museo de la Ciudad de La Habana, a Gustavo López González, curador del Museo de Artes Decorativas y a Gema Pérez Castillo, Directora del Museo Napoleónico y Raúl Chagoyén Porro, conservador de este museo por su colaboración para las mediciones de las piezas. A Tamara Préaud, archivista del Museo de Sevres por la información sobre eventos de la manufactura.

Referencias Bibliográficas

- [1] BOWMAN S. Science and the Past. British Museum Press, 1991.
- [2] YAP CT. XRF Analysis of Nonya wares using an annular Americium source. *Archaeometry*. 1986; 28(2): 197-201.
- [3] COX GA, GILLIES KJS. The x-ray fluorescence analysis of medieval durable blue soda glass from York Minister. *Archaeometry*. 1986; 28(1): 57-68.
- [4] FERRETTI M, MOIOLI P, SECCARONI C. The apsidal stained-glass window of Orvieto cathedral: characterization of the materials. In: *Radiation in art and Archaeometry*. Amsterdam: Elsevier, 2000. p. 292.
- [5] PRÉAUD T, et al. *The Sévres Porcelain Manufactory: Alexandre Brongniart and the Triumph of Art and Industry. 1800-1847*. New York: Bard Graduate Center for Studies in the Decorative Arts, 1998.
- [6] BRONGNIART A. *Traité des Arts ceramique ou des poteries. 1877*, Paris: Dessain et Tobra (Fac-simile 1977)
- [7] COLOMBAN P, SAGON G, FAUREL X. Differentiation of antique ceramics from the Raman spectra of their coloured glazes and painting. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2001; 32(5): 351-360.
- [8] National Institute of Standard and Technology. Certificado del NIST 610. U.S: NIST, 1992.
- [9] MINTEK. Certificado del ceramic-1 (SARM 69). South Africa, 2000.
- [10] QXAS: Quantitative X-ray Analysis System [software informático]. Version 1.2. Vienna: IAEA, 1995-96
- [11] BRERETON R. *Chemometrics. Data analysis for laboratory and chemical plant*. John Wiley & Son, Ltd, 2003.
- [12] ESBENSEN K. *Multivariate Data Analysis – in practice*. Camo Process AS, 2002.
- [13] SHLENS, J. Tutorial on Principal component analysis [en línea]. <<http://www.sn1.salk.edu/~shlens/notes.html>> [consultado: 20/05/2006].
- [14] NUÑEZ, O. PORRO, D. TALAVERA, I. BUSTIO, L. HERNÁNDEZ, N. LARÍN, R. (2009). Nuevo sistema automatizado para el análisis de datos químicos y bioquímicos. VII Congreso Internacional de Informática en la Salud. Memorias del evento. Cuba.

Recibido: 12 de mayo de 2009

Aceptado: 12 de noviembre de 2009