

Las técnicas nucleares en un enfoque no invasivo para el estudio arqueométrico de bienes culturales cubanos

Ariadna Mendoza Cuevas

Laboratorio de Arqueometría, Colegio Universitario San Gerónimo de La Habana, Dirección de Patrimonio Cultural, Oficina del Historiador de la Ciudad (OHCH), Edificio Santo Domingo, calle Obispo e/ Mercaderes y San Ignacio, Habana Vieja, Cuba
ariadna@patrimonio.ohc.cu, arimendoza1010@gmail.com

Resumen

A propósito del 500 Aniversario de la Habana, presentamos una experiencia singular desarrollada en la Oficina del Historiador de la Ciudad, donde físicos nucleares y radioquímicos en un ambiente multidisciplinario en el Centro Histórico de la Habana, estudian sistemáticamente bienes culturales desde el Laboratorio de Arqueometría del Gabinete de Conservación y Restauración. Se presenta una revisión sobre nuestros estudios en el campo de la Arqueometría, en las que prevalece un enfoque no invasivo desde los inicios de esta experiencia, que incluye las técnicas nucleares como protagonistas principales, y se caracteriza por la diversidad de bienes culturales examinados. Las investigaciones realizadas comprenden desarrollo de tecnologías, de metodologías específicas para la caracterización o identificación de diferentes materiales y tipos de bienes culturales y metodologías generales dedicadas a responder interrogantes de interés para la Historia del Arte y la Arqueología o relacionadas con la conservación y restauración, para finalmente realizar los estudios arqueométricos o tratamientos de conservación no invasivos de bienes culturales cubanos. Una mayor parte de estas investigaciones se han realizado in situ en los museos o lugares donde estos objetos se conservan. En la discusión se enfatizan los análisis cualitativos y los cuantitativos y las validaciones realizadas, según los requerimientos del caso de estudio. En este artículo se abordan también otras experiencias validas sobre el tema en el ámbito de colaboraciones nacionales e internacionales.

Palabras clave: objetos culturales; áreas urbanas; instalaciones educativas; arqueología; aspectos históricos; recuperación biológica.

Nuclear techniques in a non-invasive approach to the archeometric study of Cuban cultural heritage

Abstract

On the occasion of the 500th Anniversary of Havana, we present a singular experience in the Havana City Historian's Office, where nuclear physicists and radiochemists in a multidisciplinary environment in the historic center of Havana, systematically study cultural heritage, from the Archaeometry Laboratory of the Cabinet of Conservation and Restoration. A review of our studies in the field of Archaeometry is presented, in which a non-invasive approach prevails from the beginning of this experience, which includes nuclear techniques, as main protagonists and is characterized by the diversity of cultural heritage examined. The research carried out includes the development of technologies, specific methodologies for the characterization or identification of different materials and types of cultural heritage, and general methodologies dedicated to answer questions of interest for the History of Art and Archeology or related to conservation and restoration, for eventually perform the Archaeometry studies and non-invasive conservation treatments of Cuban cultural assets. Most of these investigations have been carried out in situ, in the museums or places where these objects are conserved. In the discussion, the qualitative and quantitative analysis, and the validations are emphasized, according to the requirements of the case study. This article also addresses other valid experiences on the subject in the field of national and international collaborations.

Key words: cultural objects; urban areas; educational facilities; archaeology; historical aspects; biological recovery.

I. Introducción

A propósito del trágico desastre de Notre Dame que conmueve a la humanidad, la prestigiosa revista Science comienza la página Editorial de un reciente número, con un respaldo al papel de las ciencias naturales para el estudio y conservación del patrimonio cultural, como también sostiene que aún se subestima este rol en la toma de decisiones [1].

En este campo, los métodos nucleares de análisis que utilizan diversos tipos de radiaciones ionizantes, por su alta sensibilidad y el carácter no destructivo de la mayor parte de ellos está teniendo un fuerte impacto en los estudios arqueométricos del Patrimonio Cultural en las últimas décadas [2], [3]. La mayoría de estas tecnologías nucleares (IBA (PIXE, PIGE, RBS) son utilizadas empleando equipos de laboratorio, o requieren de instalaciones especiales (aceleradores o sincrotrones) que requieren del traslado del objeto, lo que trae consigo riesgos para su integridad (seguros costosos incluidos) y la pérdida de las condiciones de conservación. Sin embargo, se han desarrollado y continúan desarrollándose también sistemas portátiles, basados en estas tecnologías avanzadas [4]–[11].

Por otra parte, los métodos físicos no invasivos (sin extracción de muestra) para determinar la composición química de los materiales, son la primera opción a elegir ya que preservan la integridad del objeto. A finales de los 90 comienzan a desarrollarse sistemas espectrométricos portátiles (XRF, Raman, UV-Vis), notándose en el XXI una tendencia al desarrollo de sistemas compactos que combinan varios métodos para correlacionar las mediciones en la misma región de análisis sobre el objeto. En Cuba, en 1995 se realizan en el CNIC estudios no invasivos por Fluorescencia de rayos X (XRF) de monedas arqueológicas (pecio hallado por Carisub) para la determinación de la técnica litargirio. También utilizando una fuente radio-isotópica del CNIC y un nuevo detector miniaturizado Si-PIN (en préstamo por Prof. Cesareo) [4], se realizaron los primeros análisis in situ de materiales arqueológicos cubanos: fragmentos cerámicos y aleaciones metálicas de interés del Gabinete de Arqueología de la Oficina del Historiador. Estos exámenes fueron la antesala de la experiencia que se revisa aquí sobre el desarrollo y aplicación de métodos nucleares o que emplean radiaciones ionizantes en bienes culturales, realizados por el Laboratorio de Arqueometría, creado en el Gabinete de Conservación y Restauración de la Oficina del Historiador de la Ciudad hace 20 años. Ese recuento se basa en las publicaciones principales durante este periodo y algunos informes de este laboratorio, en apoyo a la restauración y al estudio del patrimonio, compilados en 66 informes han tributado a 18 Tesis de restauradores del ISA, y 3 de gestores de patrimonio graduados del Colegio Universitario San Gerónimo de La Habana. Se realizó una publicación en *Ensayo* (revista de Ciencias Humanísticas, del ISA) que complementa el presente artículo, ya que enfatiza la importancia de la información obtenida para la valoración, atribución y apreciación de bienes culturales, y en especial de los

relevantes analizados, así como para su conservación y restauración [12].

Más reciente el Laboratorio de Arqueometría aborda tratamientos físicos con irradiación para la eliminación de biodeterioro en bienes patrimoniales (WONP'2019, pendiente de publicación): que incluyen el desarrollo de metodologías de viabilidad de microorganismos[13], de un kit dosimétrico sólido [14], y de la caracterización de propiedades físico-químicas enfocado a materiales de archivo (100 % de celulosa, papel acuñados en 1798 y 1828-29, papel Bohemia, y papel japonés) y materiales utilizados en cubiertas de libros (pergaminos, pieles y sintéticos)[15].

2. Materiales y métodos

El espectrómetro portátil de XRF (PXRF), el *Art-FRX* fue concebido a partir de un tubo de rayos X de baja potencia (50 kV, 1 mA) y un detector Si-PIN, dos láseres para un posicionamiento asesorado, colimadores, blancos secundarios y filtros, así como otros soportes y accesorios para su aplicación versátil. El equipo fue realizado en los marcos del proyecto de la OHC y construido en los Talleres del OIEA en Austria. Los parámetros del tubo de rayos X y geometría utilizados se optimizan según los materiales.

En los estudios presentados se caracterizan y/o identifican materiales mediante el análisis no invasivo de PXRF, identificando los elementos químicos (análisis cualitativo). Para análisis cuantitativos de concentraciones se utilizó el software QXAS (del OIEA). Los análisis cuantitativos en modelos estadísticos multivariado de las áreas de los picos de interés o espectros, se realizaron con el Quimiometrix [16]. Las mediciones de μ XRF se hicieron con un tubo de rayos X (ánodo de Mo, 50 kV y 30 mA), con haz colimado por un capilar (diámetro del haz en el foco: 10 μ m), y un detector de Si(Li). El barrido se realizó para pixel de 10 μ m y con un tiempo de medición de 20s/pixel. Los análisis μ PIXE se realizaron mediante un haz de protones de 3 MeV utilizando una microsonda de 2 μ m para el barrido de la muestra. Los elementos más pesados que el Al, se detectaron con un Si(Li) y el C y el O con un detector RBS de partículas. Para obtener los mapas de μ XRF y μ PIXE se utilizó el software Spector y para los análisis cuantitativos de PIXE y RBS los softwares GUPIX y SIMNRA.

Mediante análisis no invasivos con el sistema portátil *Art x Art* (XRF, XRD y radiografía) y los análisis complementarios: microscopía óptica, UV-Vis y FTIR-ATR y su combinación con el análisis estadístico multivariado se conformaron las metodologías desarrolladas del enfoque no invasivo utilizado. En este, se incorporaron análisis no destructivos (SEM-EDX, XRD, μ PIXE, S-XRD) antes que los análisis destructivos (XRD (polvo), GC-MS) respecto a la muestra. Para los estudios estratigráficos de policromías se utilizaron las instrumentaciones de μ XRF y μ PIXE del OIEA [17]. Para los análisis cuantitativos de PXRF de cerámicas se utilizó PIXE del acelerador AGLAÉ (accélérateur Grand Louvre d'analyse élémentaire) y para los análisis de SXRD el sincrotrón Elettra,

Italia. En colaboración con el Laboratorio Central de Criminalística se realizaron los análisis SEM-EDX. Para el análisis estructural de los objetos se utilizó fotografía UV y radiografía.

3. Resultados y discusión

3.1 Instrumentaciones portátiles para análisis no invasivo e in situ de bienes culturales

1er Prototipo Art-FRX (figura 1)

Se desarrolló un sistema PXRf [17]-[20], que puede funcionar en geometría de excitación directa y filtrada o en geometría de blanco secundario con haz submilimétrico para análisis de detalles (ej: escritura en papel) y de 1 cm para muestras no homogéneas. Los valores indicativos de los límites de detección (DL), determinados por los patrones SARM 69 (cerámica) y O-6 (laterita)

están en el orden de las decenas de ppm y son menores que 10 ppm para Zn, Rb, Sr, Y y Zr, elementos de interés para los estudios de procedencia de cerámicas arqueológicas. Solo el K tiene un límite de detección de 0.1 % debido a la interferencia que su $k\alpha$ presenta con la $k\mu$ del Ca en estas muestras. El uso de filtros provoca una mejor excitación, por ejemplo, con filtro de Pd, para SARM 69 se obtiene un DL de 7.0 ± 1.9 ppm. Similarmente se determinaron los límites de detección para matrices de vidrio, bronce y hueso [10].

Sus primeras aplicaciones las realizamos en el Museo de Historia del Arte de Viena (KHM) en el análisis de bronce etruscos, egipcios y renacentistas, pinturas de Tiziano y copia del XIX y monedas del imperio austriaco [19], [21] y en pinturas murales de Tacón 12 en la Habana [22].

Análisis cualitativo: Un ejemplo de aplicación de interés directo en la restauración, lo constituye el estudio

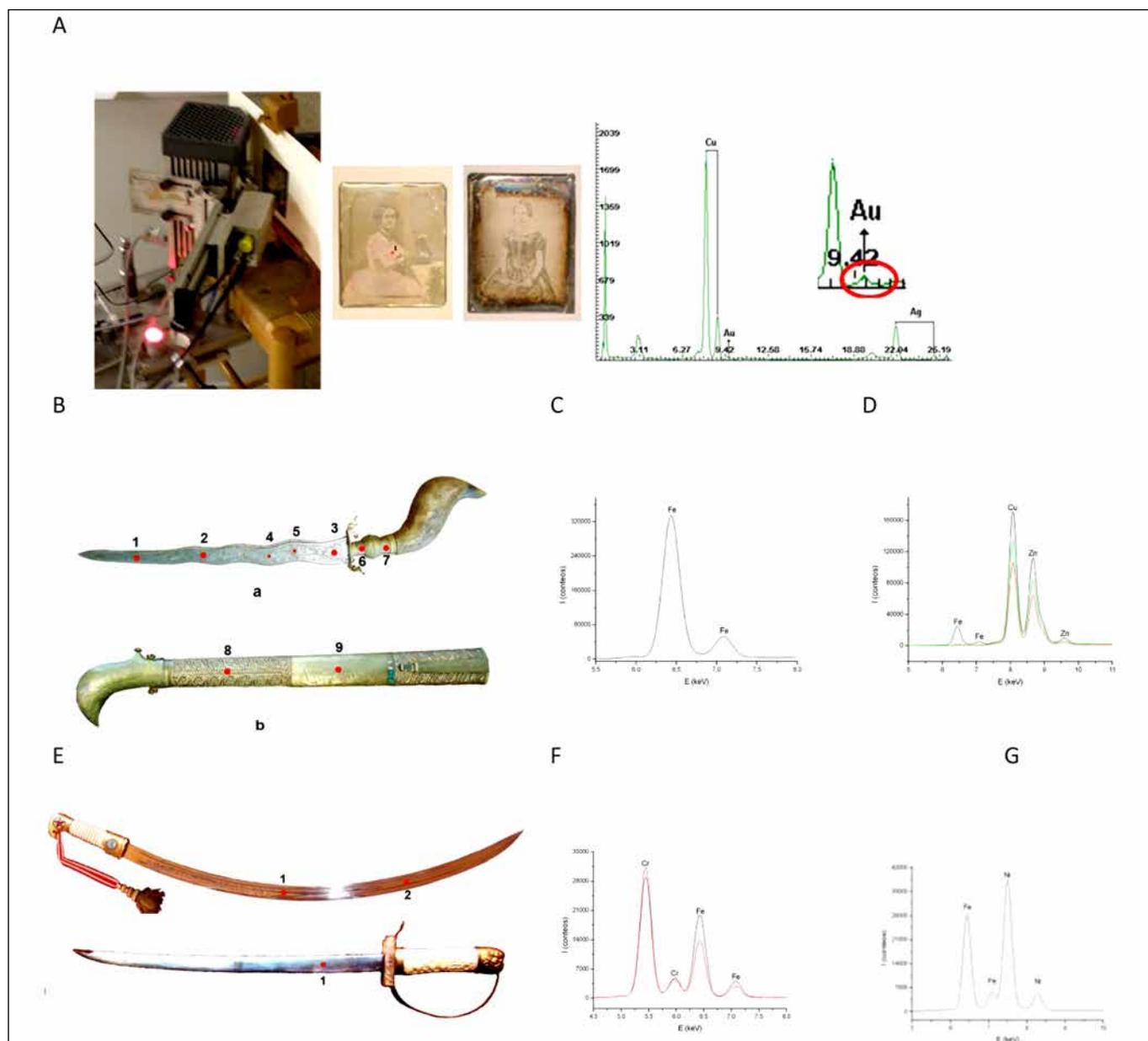


Figura 1. Análisis cualitativo. Espectrómetro portátil XRF durante mediciones del daguerrotipo y espectro obtenido (A). Kris y su funda (B) pertenecientes a la colección de la Casa Museo de Asia y puntos en los que se obtuvieron los espectros PXRf (B) de la hoja del Kris (C) y partes de bronce (D). Sables de Mongolia (arriba) y Vietnam (abajo) y sus respectivos espectros (F y G).

de daguerrotipos de la colección de la Fototeca de la OHC, restaurados utilizando un método de electrólisis (Tesis del ISA). Los análisis no invasivos de PXRF demostraron ser sensibles para monitorear la remoción potencial de la sal de cloruro de oro, utilizada para fijar la imagen en el método de Fizeau al identificar la línea L_{μ} del Au, (figura 1). El daguerrotipo es el primer proceso fotográfico de aplicación práctica, razón que confiere una importancia especial a su restauración.

La identificación de aleaciones metálicas valiosas se ha realizado en apoyo a la conservación y restauración de piezas museables de las colecciones del Museo de Armas y Museo de Orfebrería (Informes internos del Lab. de Arqueometría, Mendoza Cuevas A., Velázquez Maldonado, L.R.). La presencia de cobre (Cu) y níquel (Ni) mayoritaria y la ausencia de cinc (Zn) en la daga plateada excluye la Alpaca (Plata Alemana, aleación ternaria de Zn, Cu y Ni) (hipótesis del restaurador) con un color y brillo parecido a la plata (Ag). La presencia minoritaria de cromo, demuestra que se efectuó la técnica de cromo brillante o decorativo, que le proporciona el aspecto plateado. En este procedimiento, la acidificación de las disoluciones de cromato da origen a la formación de disoluciones de color naranja que contienen el ión dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), lo que puede explicar el cambio de coloración en la zona rojiza del mango de la daga. Solo la punta de la daga no es cromada y predomina el níquel en la aleación de cobre-níquel. Mientras, la daga dorada fue realizada en una aleación de Au, Cu y Zn y tiene una alta concentración de Au mientras que su hoja es de Cr. Similares análisis se realizaron a piezas del Museo de Asia. La hoja del sable de Mongolia está compuesta por Cr y Fe. La hoja del sable de Vietnam está compuesta por Fe y Ni y la del Kriss es de Fe (figura 1 B). Los remaches, la empuñadura y la funda del Kriss son de la misma aleación de bronce, lo cual se comprobó porque no existen diferencias significativas en la relación de las intensidades Cu/Zn.

Análisis cuantitativo: El método de parámetros fundamentales se utilizó para el cálculo de las concentraciones de elementos detectados en bronce, y el método de estándar externo para el estudio de monedas distintivas de una importante colección numismática de medallas de escuelas cubanas [23], información que puede ser útil para catálogo. Los análisis cuantitativos con áreas o intensidades se utilizan en modelos estadísticos multivariado para la atribución de bienes culturales (en epígrafe 3.2).

Modificaciones del Art-FRX

Se modificó el prototipo (1ro. Art-FRX) cubano para convertirlo en un sistema multi - técnica económico que permite realizar tres tipos de análisis, adicionando la difracción de rayos X (XRD) en 2004, y la radiografía (2do prototipo Art x Art) en 2006 [24]. Para ello se incorporó un juego de colimadores de hendija, se amplió el rango angular y se concibió un modo de detección dispersivo en energía (ED) para XRD. Este desarrollo permitió obtener espectros ED-XRF-XRD, presentado en el International Workshop on Science for Cultural Heritage, ICTP

2006, y aplicaciones en identificación de jade en hachas tainas y radiografía en pinturas [10], material arqueológico petrificado y hueso [25].

Se desarrolló un segundo prototipo para los laboratorios del OIEA, Austria, el cual fue modificado para operar adicionalmente como μ XRF a partir de la incorporación de una óptica de rayos X y una bomba de vacío para aplicaciones específicas del KHM [26].

3er desarrollo

Basado en esta experiencia, se realizan en el ICTP, dos prototipos incorporándole motores al sistema para el movimiento angular de XRD [11]. Se determinó la exactitud de las mediciones de distancias interplanares a partir de un estándar de cuarzo. Este desarrollo se evaluó en la determinación de pigmentos por XRF-XRD en un modelo de pintura mural, de elementos químicos de interés para estudios de paleodieta, en un estudio de procedencia geográfica de hachas del Neolítico y de obsidias [11] y bronce de la edad de piedra [27].

4to desarrollo

A partir del 2016 se desarrolla un sistema híbrido XRD-XRF dispersivo en energía basado en un instrumento con goniómetro motorizado y un procesamiento estadístico de la señal, que aprovecha la información redundante de líneas XRD (desplazadas en energía) y XRF a diferentes ángulos [28].

Este prototipo participó en un estudio comparativo Round Robin con otros equipos de XRD de laboratorio y de sincrotrones en la caracterización a ciegas de una nanoferrita [29]. Constatamos que nuestro sistema EDXRD-XRF, único portátil en la competencia, pudo detectar (8 picos, igualando al mejor de los sistemas de laboratorio convencionales sin óptica de rayos X, obteniendo valores precisos de las distancias interplanares que identifican este material por XRD, además de identificar la presencia minoritaria de Molibdeno por XRF.

Para este sistema se concibió un difractograma híbrido que integra en un solo perfil la data adquirida a diferentes ángulos, se desarrolló un método de posicionamiento de objetos para XRD y otro método para corregir el desplazamiento en ángulo de la data adquirida con error de posicionamiento [28]. Se demostró con estos avances el incremento de la exactitud de los valores calculados de distancias interplanares (d) con respecto a EDXRD a un ángulo fijo, incluso considerando solo seis ángulos, sin distorsionar la señal respecto a tomar 25 ángulos [30]. Un tiempo total de medición de 40 minutos (6 ángulos x 400s), es una significativa reducción respecto al barrido equidistante entre 5-50° con paso 0.25°, que consume hasta 9 horas, usual en los sistemas portátiles de ADXRD sin óptica de rayos X y detector 2D. La exactitud promedio de las d, para el estándar LaB_6 (figura 2) fue de 0.002062 Å [30]. Un tiempo total de 20 minutos fue suficiente para obtener un híbrido XRD de seis ángulos (200 s/ángulo) que detecta todas las líneas de la jadeita para aplicaciones que requieran determinar el mineral en objetos en piedra verde. Tampoco se obtiene un deterioro apreciable de la señal en

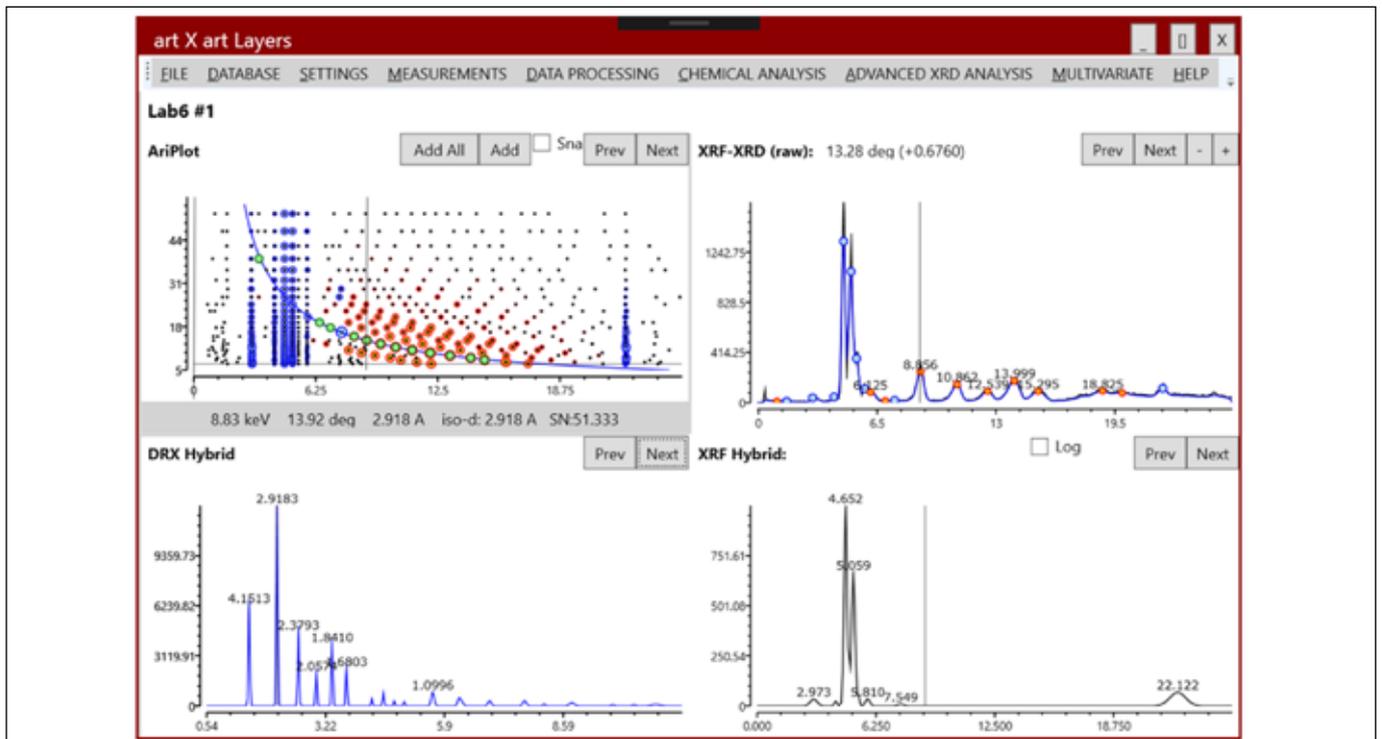


Figura 2. Pantalla del software Art x Art para el sistema híbrido XRD-XRF de un análisis del estándar LaB_6 .

exactitud y resolución si se mide la misma muestra de jadeita durante solo 5 minutos (50 s/ángulo) [30], lo que es comparable al tiempo de adquisición de sistemas portátiles de ADXRD equipados con óptica de rayos X para una muestra de cuarzo.

3.2 Metodologías de identificación de materiales en bienes culturales

Identificación de tintas tradicionales

Se desarrolló una metodología de análisis no invasivo PXRF combinado con espectrometría UV-Vis, para identificar y caracterizar tintas de escritura [31], en el amplio rango de tintas carmelitas tradicionales usadas en manuscritos antiguos, imposibles de diferenciar mediante examen visual. La PXRF identificó las líneas k_{μ} y k_{μ} intensas del Fe, de las tintas metalo-gálicas en los manuscritos históricos Actas Capitulares del Cabildo (desde el XVI, documentos más antiguos de la Habana) y "Limpieza de sangre de la familia Loynaz", así como caracterizó la presencia de otros metales. Mientras que la espectrometría UV permitió identificar el complejo galo-tánico del perfil de otras tintas. Se obtuvo información para anticipar la degradación y las reacciones a solventes y reactivos comunes usados en los tratamientos de conservación, que permite sugerir tratamientos para cuando se requiera restaurar estas tintas.

Identificación de aglutinantes

Antecede, en la metodología utilizada para la identificación de los aglutinantes orgánicos con FTIR-ATR y GC-MS, el análisis no invasivo por la técnica nuclear PXRF de los pigmentos aglutinados en las pinturas [32].

Se evitó tomar muestras de los pigmentos que interfieren en estos análisis, ya que reaccionan afectando más a los aminoácidos reactivos constituyentes de los aglutinantes. Se seleccionaron, según PXRF, las muestras para la identificación del aglutinante proteico (cola animal) de las policromías que representan los evangelistas de la otrora iglesia San Juan de Letrán.

Identificación de minerales en piedra verde

El *Art x Art* se evaluó satisfactoriamente en la identificación de minerales en piedra verde y de jade-jadeítico en objetos Tainos mediante ED-XRD-XRF [33], evitando la alternativa de extraer 1 cm² de la superficie del objeto para el análisis petrográfico. La comparación de las señales de SXRD y lab -XRD (AD-XRD) (figura 3 A y B) respecto a las del sistema híbrido AD, ED XRD-XRF (figura 3 C y D) demostró que es posible identificar las líneas características de la jadeíta. Este nuevo método no invasivo abre perspectivas para el estudio arqueométrico de artefactos pre-colombinos constituidos probablemente por jade en las Antillas, de implicaciones para los estudios arqueológicos e históricos concernientes a las migraciones entre Mesoamérica y las antiguas Antillas.

Identificación de pigmentos

Con el método no invasivo ED-XRD-XRF se identificaron pigmentos de una tabla modelo de pintura al óleo (figura 4 A) con las distancias interplanares calculadas del difractograma híbrido, buscando en base de datos filtrada por el color del pigmento y la composición química de elementos mayoritarios identificados por XRF, utilizando el software *Art x Art*. Fue posible incluso identificar el azul Prusia, un pigmento organometálico ($\text{C}_{18}\text{Fe}_7\text{N}_{18}$) que no se puede identificar solo

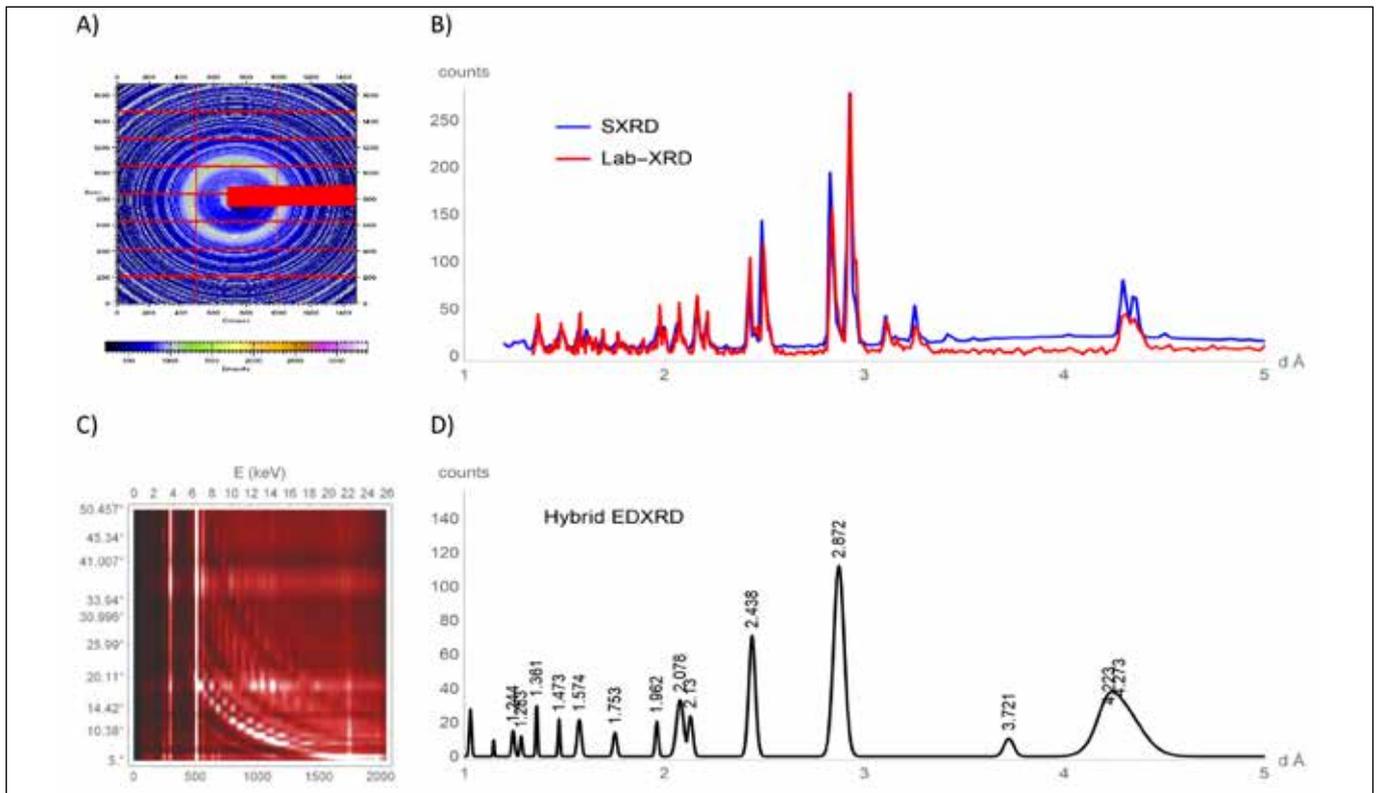


Figura 3. Patrón de SXR de jadeíta verde con sistema dispersivo en ángulo medido con detector 2D (A), y el correspondiente difractograma comparado con el difractograma obtenido con un equipo XRD convencional de Laboratorio (B). DensityPlot de la data del sistema AD, ED-XRD-XRF (C), y el difractograma híbrido (D).

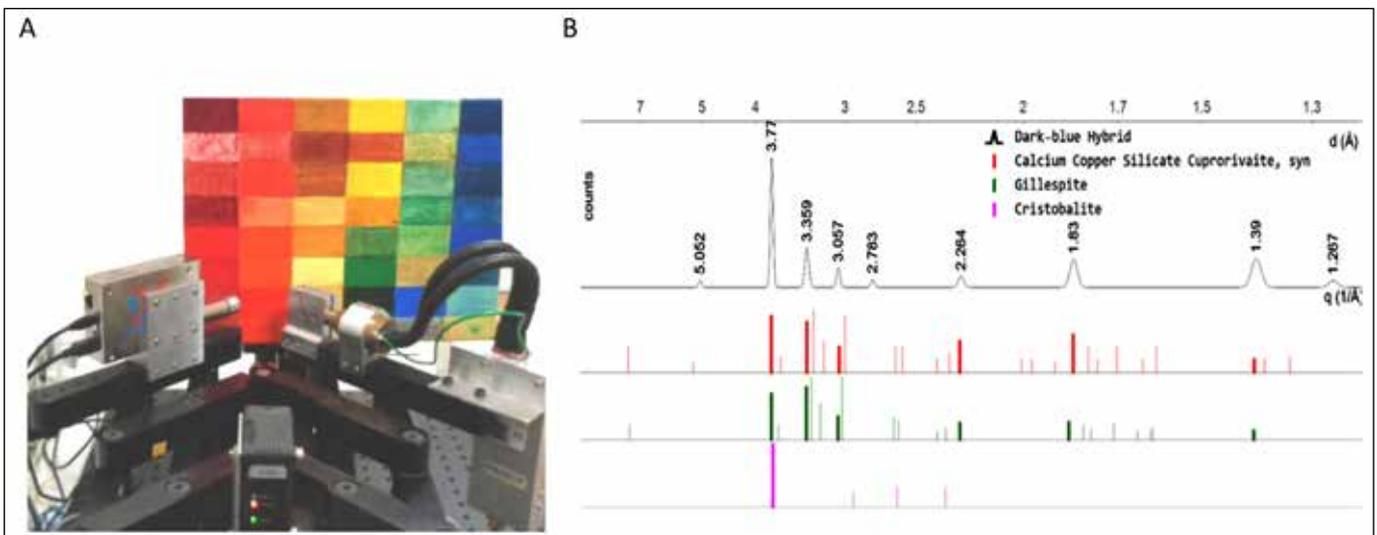


Figura 4. Sistema con movimiento angular motorizado ED-XRD-XRF, midiendo muestra de pintura modelo preparada por la restauradora Patricia Comas Góngora (A). Identificación del pigmento Azul Egipcio a partir del difractograma híbrido obtenido (B).

con la detección de las líneas XRF del Fe [30]. La figura 4 B muestra la identificación del pigmento denominado Azul Egipcio que corresponde al mineral cuprorivaite comparando con otros minerales posibles identificados en otros estudios y el análisis elemental por XRF [34].

3.3 Metodologías para el estudio de bienes culturales.

Caracterización de policromías para estudios de fechado y procedencia.

Las esculturas antiguas policromadas suelen estar constituidas por múltiples capas pictóricas, por lo que

el estudio de la distribución de elementos químicos en secciones transversales de las pinturas permite conocer los colores originales y los cambios por los que transitó la obra. Se realizaron estudios de policromías litúrgicas para obtener evidencias sobre fechado y procedencia española o cubana.

En nuestros estudios demostramos que el análisis combinado de Microscopía óptica y la entonces novedosa técnica nuclear micro-fluorescencia de rayos X (que introducía la óptica de rayos X capilar en un sistema XRF), es una alternativa adecuada al análisis SEM-EDX tradicional para el estudio de policromías. La resolución espacial en los mapas de distribución elemental obtenidos por microanálisis de μ XRF, μ PIXE y SEM-EDX permitieron definir

la estructura estratigráfica observable al microscopio óptico [17]. El análisis de μ PIXE permitió también analizar la correlación de elementos mayoritarios con elementos ligeros (débilmente excitables por μ XRF) y el cálculo estequiométrico para la identificación de la fase química presente, a partir de los mapas de C y O de μ RBS.

El primero de estos estudios confirmó la antigüedad de piezas de evangelistas (San Marcos, San Juan, San Lucas y San Mateo), según la fecha del empleo del azul esmalte (XV-XVIII), identificado en la capa pictórica más antigua. Los análisis μ PIXE-RBS, por su mayor eficiencia de excitación para los elementos ligeros, permitieron detectar Al y Si, y así identificamos el bol rojo o armenio ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, entre los pigmentos rojos a base de tierra) utilizado en la sangre del Cristo de la humildad y la paciencia [17]. El pigmento azul ultramar, de uso común en Europa, fue identificado en la capa original azul de las camisas de los evangelistas. La identificación de litopón (surge en 1847) y blanco de cinc (surge en 1746, difundido en el XIX) en capas pictóricas expuestas en las de estas policromías, sugiere que se realizó una restauración posterior al XVIII.

En un estudio de dos piezas que representan a San Antonio y San Francisco, en restauración por el CEN-CREM (Informe interno Lab. de Archeometría), se identificaron los pigmentos (blanco de plomo, minio, carmelita a base de hierro, bol rojo, rojo de cromo y bermellón (HgS)), se evidenciaron dos capas de doradura: una de pan de oro sobre bol rojo y otra de purpurina (a base de Cu y Zn) y el uso de bagazo de caña como material de relleno (probable origen cubano) (figura 5).

Las identificaciones de μ XRF y μ PIXE, relevadas a partir de muestras simples extraídas de los dos grupos de policromías estudiadas, fueron extendidas y estadísticamente validadas mediante el análisis no invasivo por PXRf de numerosos puntos sobre la superficie de estas valiosas piezas.

En otro trabajo, con motivos a la restauración de la escultura policromada en piedra: "La Virgen de las Nieves" [35], expuesta al intemperismo, y actualmente en la sala museo del Colegio Universitario de San Gerónimo de La Habana se caracterizaron vestigios de color y se identificaron los pigmentos por PXRf. El análisis estratigráfico mostró la no adhesión entre las capas pictóricas

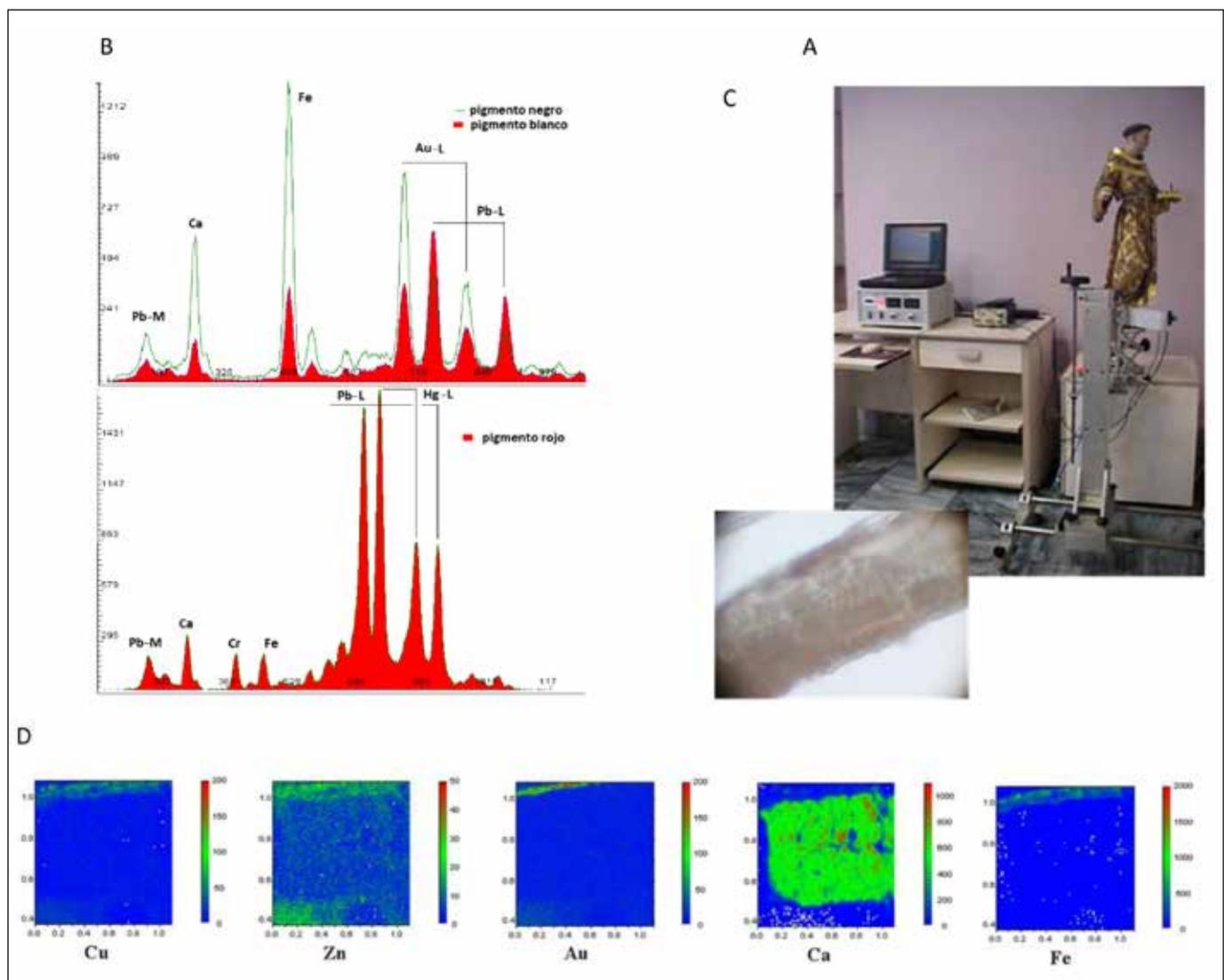


Figura 5. Medición por PXRf no invasivo de policromía que representa a San Antonio (A), espectros obtenidos de pigmentos identificados y pan de oro (B), microfotografía de fibra del material de relleno identificada como bagazo de caña de azúcar (C), y mapas de por XRF de una muestra de su dorado (D).

como una prueba del deterioro de la obra y el empleo de rellenos, cuatro capas pictóricas azules y un cambio de color de dorado con purpurina a plateado a base de pintura de aluminio. La porosidad y la estabilidad del mineral identificado como calcita se determinaron por Dispersión de Rayos X a ángulos pequeños y Potenciometría, respectivamente, lo cual reveló la transformación de las partículas hacia una forma laminar transitiva y el aumento de poros grandes en la exfoliación de la escultura. A partir de estos resultados se realizaron recomendaciones específicas para la restauración.

3.4 Caracterización de pinturas para su atribución y preservación

Entre las pinturas estudiadas se encuentran diversos murales del Centro Histórico de la Habana (total 14) y pinturas de caballete (total 55), siempre analizadas de modo no invasivo por PXRf. Entre estas últimas, del periodo colonial se destacan por su interés histórico y dimensiones: “El retrato de Jerónimo Valdés” (capitán general), de pendiente atribución (Informe interno del Lab. de Arqueometría) y el “Descubrimiento de México por Hernán Cortes”, de Sans, 1861 (432 x 300 cm) [36]. Existe un especial interés por el estudio de las pinturas de la Vanguardia, para caracterizar la historia técnica de este prestigioso periodo del Arte Cubano, y para abordar autenticaciones o atribuciones, por lo que se requirió identificar la paleta de colores de Wifredo Lam en el “periodo cubano” [12] que se representa en un esquema cronológico (figura 6). Esta información, unida a otros análisis (fotografía UV, radiografías y el análisis del aglutinante, barniz y caracterización de la trama y fibra del lienzo) se utilizó para evaluar dos pinturas cuya atribución a Lam fue cuestionada (Informe interno Lab de Arqueometría, entregado a Registro Nacional de Patrimonio). Similar esquema cronológico de pigmentos se obtuvo en el estudio de las pinturas de Servando Cabrera donde es distintivo, por ejemplo, en el periodo académico, la utilización de un azul obtenido de la mezcla de azul de Prusia y verde de óxido de cromo.

Para atribución de pinturas de Servando, se realizó un análisis estadístico multivariado con el método de

componentes principales aplicado a una data definida con los promedios para cada pintura de “espectros blancos” (espectro PXRf sin líneas de los elementos identificadores de color) [37]. La predicción se realizó a partir de un modelo cuantitativo de clasificación para los algoritmos: SIMCA (Modelo Blando Independiente de Analogía de Clases), PLS-DA (Análisis Discriminante sobre Mínimos Cuadrados Parciales) y SVM (Máquinas de Soporte Vectorial), y se escogió un set de entrenamiento y dos sets de validación para entrenar y evaluar el modelo. El SVM predijo correctamente todas las pinturas de Servando, diferenciándolas de las muestras modelos preparadas teniendo en cuenta los pigmentos y técnicas identificados en obras del artista, incluyendo una inconclusa [37]. Utilizando este modelo, se clasificó la pintura que representa a un niño (ZA) [12] de pendiente atribución, entre las obras de Servando del periodo académico, debido a su ubicación en el gráfico de PCA muy próxima a las dos únicas pinturas académicas disponibles. La atribución basada exclusivamente en aspectos estilísticos se dificultaba porque existían pocas piezas para comparar. Al considerar cuantitativamente las intensidades de las líneas, pudimos diferenciar pinturas de escasos colores o modernas y contemporáneas, donde el análisis cualitativo de los pigmentos y su fechado *post quem* y *ante quem* sería insuficiente.

Similar enfoque de modelo cuantitativo se utilizó en los estudios de una obra cuestionada, atribuida al pintor cubano Mario Carreño, la cual se diferenció de piezas de este autor pertenecientes a la colección del Museo Nacional de Bellas Artes, lo que permitió detectar una falsificación (Informe Interno del Lab. de Arqueometría, entregado a Dirección Nacional de Patrimonio). La ventaja del análisis no invasivo de PXRf para la atribución radica en proporcionar una evidencia objetiva y reproducible ante cualquier litigio, lo que no ocurre cuando se extraen muestras y se comparan resultados obtenidos en distintos momentos, ya que por la variabilidad típica de las obras de artes es inevitable que se adquieran pigmentos de estratos pictóricos subyacentes.

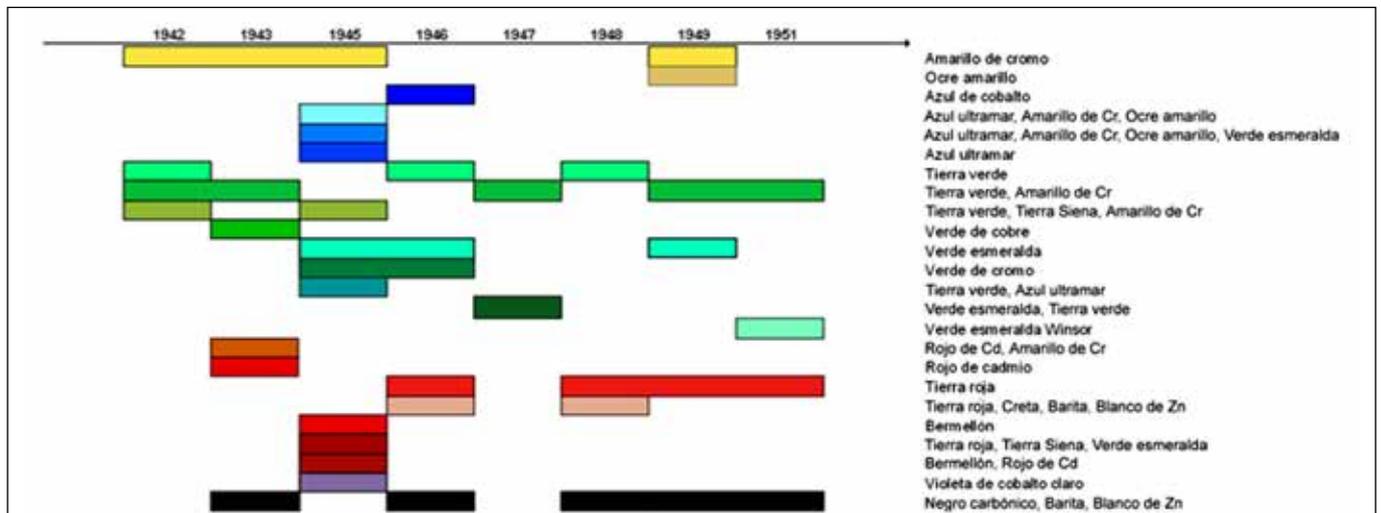


Figura 6. Cronología de pigmentos identificados en las pinturas de Wifredo Lam del periodo cubano.

3.5 Atribución de porcelanas y cerámicas

El análisis no invasivo de PXRF combinado con PCA resultó de utilidad para la atribución de porcelanas Sevres de museos habaneros [38] y el estudio de la cerámica arqueológica “México Rojo” [39]. En el primero, se identificó la pasta genuina por la comprobación de una marca en verde de Cromo a partir de 1846, y para las piezas anteriores se utilizó PCA incluyendo muestras genuinas del Museo Napoleónico según su catalogación (modelo supervisado). Se diferenciaron así, piezas **Surdecor** (pasta genuina con decoraciones no autorizadas) y estilo **Sevres** de la época [38].

Para el estudio de porcelanas museables se disponía de piezas genuinas, lo que permitió utilizar un modelo supervisado de PCA con la data única de PXRF. En cambio, el estudio arqueométrico para la atribución de cerámica arqueológica al tipo “México Rojo” [39], requirió de información adicional, pues fragmentos cerámicos de color rojo de apariencia similar se encontraban mezclados en el sitio del hallazgo arqueológico del Convento Santa Teresa. Esta cerámica roja constituye la alfarería foránea de tradición prehispánica de mayor im-

portancia en el contexto arqueológico de la Habana [40]. Se analizaron 104 fragmentos o tiestos del convento de Santa Teresa y seis procedentes del sitio arqueológico El Templo Mayor de la Ciudad de México. Se realizaron análisis petrográficos y PIXE para la identificación de los minerales y elementos ligeros, respectivamente [40], [41]. El estudio fue iniciado mediante una caracterización (macroscópica) físico-morfológica de las piezas, a partir de la cual se seleccionaron seis tiestos representativos (I, II, III, IV, V y VI) y patrones certificados DR-N (diorita), OU-S (laterita) y SARM 69 (cerámica), para la comparación PIXE vs PXRF.

Se demostró que el análisis de PXRF directamente sobre los tiestos es adecuado al evaluar la reproducibilidad de las mediciones (< 4 % para re-posicionamiento), y la representatividad de la zona irradiada (diámetro: 1 cm) comparando con análisis de pastillas (polvo prensado de los mismos tiestos) (figura 7 A). Un análisis petrográfico (mineralógico) permitió soportar la hipótesis de procedencia geográfica. Del análisis de los gráficos PCA (factor1 vs factor2) (figura 7 B) de las intensidades y de PCA de las variables (figura 7 B, arriba) se detec-

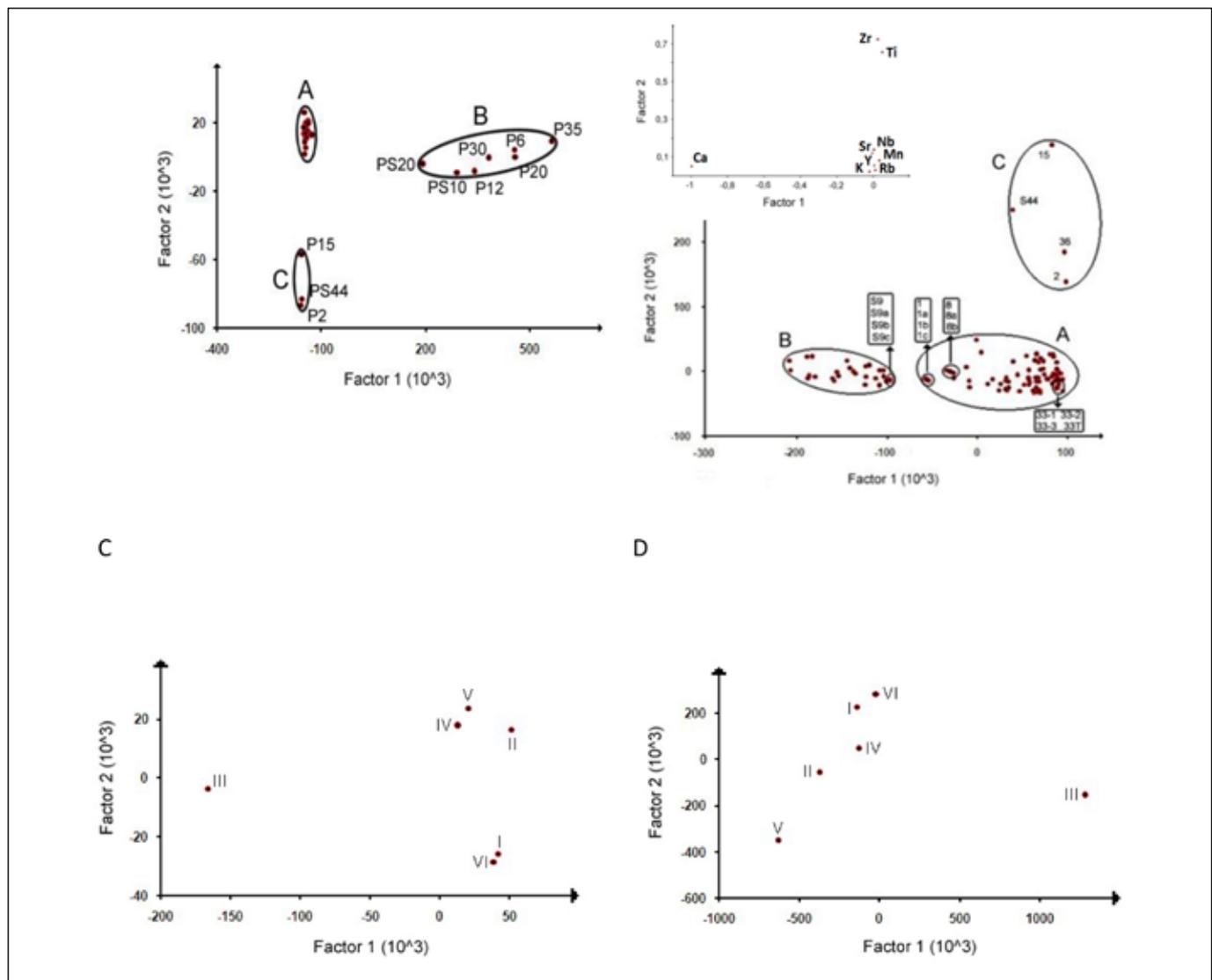


Figura 7. Gráficos PCA de data multivariada de análisis no invasivo PXRF de las intensidades de pastillas de tiestos (A), y de tiestos de cerámica México Rojo (B, arriba -PCA variables), análisis de tiestos representativos por PXRF (C) y PIXE (D).

taron 3 grupos donde el factor 1 resultó fuertemente influenciado por el Ca y el factor 2 por Ti y Zr. Se distingue el grupo C con alta concentración de Ti y Zr y el grupo B por su alto contenido de Ca. Las piezas analizadas por PIXE se separan según los mismos grupos determinados por PXRf (figura 7 C y D)

El grupo C reunió a las 4 piezas identificadas por los arqueólogos como posible cerámica del tipo Talavera de la Reina de origen español, excluyéndolas del resto de la población de fragmentos del tipo México Rojo. Los tiestos del grupo C son también ricos en olivinos frescos, casi sin alteración, lo que indica una procedencia para la arcilla de una región con vulcanismo activo o muy reciente, por lo que fue descartado su origen cubano. El grupo A contiene, entre sus 80 fragmentos cerámicos, a los seis tiestos procedentes del sitio arqueológico El Templo Mayor de la Ciudad de México. Por otra parte, existe una gran similitud entre las características mineralógicas del grupo A y de las piezas mexicanas. Los fragmentos de rocas volcánicas del grupo A tienen altas concentraciones de Fe, lo cual está relacionado con la abundante presencia de hornblenda en su composición, lo que no es común en la estructura geológica cubana, sin embargo, pueden ser encontradas en las arcillas de sitios relacionados geográficamente con el cinturón volcánico transmexicano [41]. El grupo B, integrado por 26 fragmentos se caracteriza por grandes concentraciones de caliza y calcita en la pasta cerámica lo que se esperaría de una cerámica de origen cubano o pudiéramos estar ante otro conjunto de piezas de origen mexicano, solo que con una receta de preparación diferente que adicione mayor cantidad de material calcáreo. El tipo cerámico "México pintado de rojo" es un continuador de la cerámica prehispánica Azteca Roja en cuanto a pasta y decoración, para la cual se ha reportado una amplia cronología que abarca desde 1570 a 1780 [42], por lo que es lógico considerar que existió variación en las recetas utilizadas. Estas dos hipótesis están siendo evaluadas con un grupo mayor de piezas mexicanas.

4. Conclusiones

Las técnicas nucleares han tenido un rol central en los estudios arqueométricos de bienes culturales cubanos presentados, lo cual se ha favorecido por el desarrollo de un enfoque no invasivo y la introducción de un sistema portátil multi-técnica de rayos X (XRF-XRD-radiografía) de desarrollo abierto, para el análisis no invasivo e in situ, lo que posibilita e incrementa el estudio de objetos patrimoniales sin afectar su integridad mediante toma de muestras. Se ha ejemplificado la importancia del enfoque no invasivo desarrollado en la obtención de información valiosa para estudios de autenticación y evaluación de nuevos métodos de restauración. Las técnicas de SXRD, micro-PIXE-RBS y micro-XRF han complementado y/o corroborado los análisis P XRD-XRF, obtenidos con el sistema híbrido XRD-XRF desarrollado, con mayor sensibilidad e información estratigráfica de alta resolución.

Agradecimientos

A la OHC, en especial al Dr. Eusebio Leal Spengler y Lic. Raydamara Suarez Portal, quienes apoyaron el comienzo de este trabajo. A la OHC y el OIEA por el auspicio del desarrollo del primer prototipo PXRf. A la Dir. Nacional de Patrimonio Cultural, Museo de Bellas Artes, Museo de Artes Decorativas y Museo de Servando Cabrera por su interés en los estudios de atribución y autenticación. A todos los que han participado en alguna etapa durante estos 20 años del Laboratorio de Arqueometría, en particular Maurín Correa, Julio Nazco y Luis R. Velázquez, del grupo, y a estudiantes del InS-TEC y de las facultades de Química y Biología. A los museólogos, restauradores, conservadores y arqueólogos con quienes tuvimos colaboración. Al laboratorio Central de criminalística por su apoyo para los análisis SEM-EDX. Al OIEA y al ICTP, por soportes materiales y contratos. A los programas de asociados del ICTP. Al programa ICTP-Elletra que permitió a la autora utilizar el sincrotrón. A Thomas Calligaro de AGLAE. Al proyecto OIEA (2016-17) RLA/0/058 por la donación de un tubo de rayos X y un colorímetro, y por la capacitación adquirida para la aplicación de la irradiación gamma para eliminación de biodeterioro.

5. Referencias bibliográficas

- [1] WELLS JC. Science for built heritage. *Science*. 2019; 364 (6439): 413-413.
- [2] DRAN JC & CALLIGARO T. Ion beam analysis in cultural heritage studies : Milestones and perspectives. *AIP Conference Proceedings*. 2013; 1530(1): 11-24.
- [3] ROMANO FP, NATIONAL I, CALIRI C, COSENTINO L & GAMMINO S. Micro X-ray fluorescence imaging in a tabletop full field-x-ray fluorescence instrument and in a full field-particle induced X-ray emission end station. *Anal. Chem*. 2016; 88(20): 9873-9880.
- [4] CESAREO R, GIGANTE AG, CASTELLANO A, et. al. Portable systems for energy dispersive X-ray fluorescence analysis of works of art. *J. Trace Microprobe Tech*. 1996; 14(4): 711-725.
- [5] LONGONI A, FIORINI C, LEUTENEGGER P & SCIUTI S. A portable XRF spectrometer for non-destructive analyses in archaeometry. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*. 1998; 409(1-3): 407-409.
- [6] PAPPALARDO J, SANOIT J, MARCHETTA C, et. al. A portable spectrometer for simultaneous PIXE and XRF analysis. *X-Ray Spectrom.* 2007; 36(5): 310-315.
- [7] PIFFERI A, CAMPI G, GIACOVAZZO C & GOBBI E. A new portable XRD/XRF instrument for non-destructive analysis. *Croat. Chem. Acta*. 2009; 82,(2): 449-454.
- [8] SARRAZIN P, CHIARI G. & GAILHANOU M. A portable non-invasive XRD-XRF instrument for the study of art objects. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*. 2009; 175-186.
- [9] PAPPALARDO L, PAPPALARDO G, AMORINI F & BRANCIFORTI MG. The complementary use of PIXE- α and XRD non-destructive portable systems for the quantitative analysis of painted surfaces. *X-Ray Spectrom*. 2008; 37(4): 370-375.
- [10] MENDOZA CUEVAS A & PEREZ GRAVIE H. Portable energy dispersive X-ray fluorescence and X-ray diffraction and radiography system for archaeometry. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res*. 2011; 633(1): 72-78.
- [11] MENDOZA CUEVAS A, BERNARDINI F, GIANONCELLI A & TUNIZ C. Energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence portable system for cultural heritage applications. *X-Ray Spectrom*. 2015; 44(3): 105-115.
- [12] MENDOZA CUEVAS A. Estudio de bienes culturales cubanos desde la perspectiva de la arqueometría. *Ensayo. Revista de Ciencias sobre Arte y Cultura*. 2013; 1(1): 76-98.

- [13] MENDOZA CUEVAS A, PAZ TORRES A, CHÁVEZ CASTILLO M, et. al. Methodology of fungi viability for conservation treatment evaluation in paper. Irradiation treatment as study case. XVII Workshop on Nuclear Physics (WONP 2019). La Habana, Cuba. April 1-5, 2019.
- [14] MENDOZA CUEVAS A, ANTÚNEZ VÁZQUEZ D, VALDIVIA LOZADA Y & RODRÍGUEZ PERDOMO EM. A dosimeter kit for irradiation doses determination during treatment of cultural heritage. XVII Workshop on Nuclear Physics (WONP 2019). La Habana, Cuba. April 1-5, 2019.
- [15] MENDOZA CUEVAS A, VALDIVIA LOZADA EM, ANTÚNEZ VÁZQUEZ D, et. al. Study of aesthetic, chemical and mechanical properties by non-invasive analysis of irradiated archive materials. XVII Workshop on Nuclear Physics (WONP 2019). La Habana, Cuba. April 1-5, 2019.
- [16] NUÑEZ OP, TALAVERA D, BUSTIO I, HERNÁNDEZ L. & LARÍN N. Nuevo sistema automatizado para el análisis de datos químicos y bioquímicos (software cubano CENATAV). VII Congreso Internacional de Informática en la Salud. La Habana, Cuba. February, 2009.
- [17] MENDOZA CUEVAS A. Microanálisis de capas pictóricas en esculturas policromadas. *Nucleus*. 2008; (44): 34-42.
- [18] MENDOZA CUEVAS A. Progress report about portable XRF system (internal report). Seibersdorf's Laboratories, Instrumentation Unit. IAEA, 2000.
- [19] MENDOZA CUEVAS A. Development of a portable XRF spectrometer and its applications to study art objects. (internal report). Seibersdorf's Laboratories, Instrumentation Unit. IAEA, 2001.
- [20] MENDOZA CUEVAS A. Manual de operación del Art-FRX. Informe emitido al CNSN. Laboratorio de Arqueometría, 2001.
- [21] GRISSER M, MENDOZA CUEVAS A & MARKOWICZ A. Non destructive investigations of artworks using portable XRF and high-energy PIXE/PIGE. Benefits of non destructive analytical techniques for conservation. Workshop on non destructive techniques in cultural heritage. 2002.
- [22] MENDOZA CUEVAS A, RODRIGUEZ G AND NAZCO TORRES J. Tacón 12 a la luz de la investigación Arquemétrica. *Rev. Opus Habana*. 2002; VI(3): 58-67.
- [23] MENDOZA CUEVAS A, NAZCO J, ROSA M & LÓPEZ F. Aplicación de la Fluorescencia de Rayos x a la Numismática. Estudio de medallas de escuelas cubanas (1850-1960). *Rev. CENIC Ciencias Quím.* 2009; 40(2): 63-71.
- [24] MENDOZA CUEVAS A. Sistema portátil de fluorescencia, difracción y radiografía para el análisis no destructivo e in situ de gemas y objetos museables y sus métodos de empleo. Patente Nro 239062013.
- [25] MENDOZA CUEVAS A & VELÁZQUEZ MALDONADO LR. Imágenes radiográficas de bienes culturales obtenidas con un sistema portátil de fluorescencia de rayos X modificado. *Nucleus*. 2011; (50): 1-6.
- [26] UHLIR K, FRÜHMANN B, BUZANICH G, et. al. A newly developed, portable, vacuum-chamber equipped XRF-instrument, designed for the sophisticated needs of the Kunsthistorisches Museum, Vienna. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2012; 37(1).
- [27] BERNARDINI F, DE MIN A, LENA Z, MENDOZA CUEVAS A & TUNIZ C. Bronze Age whetstones from Karst hill forts. *Archaeom. J.* 2015; 57(S1): 36-53.
- [28] MENDOZA CUEVAS A & FERNANDEZ-DE-COSSIO J. Hybrid-angle-energy dispersive low-power X-ray diffraction and fluorescence portable system for non-invasive study: Peak identification and object positioning corrections. *Microchem. J.* 2016; 124: 235-240.
- [29] SCARDI P, ERMIRICH M, FITCH A, et. al. Size-strain separation in diffraction line profile analysis. *J. Appl. Crystallogr.* 2018; 51(3): 831-843.
- [30] MENDOZA CUEVAS A & FERNANDEZ-DE-COSSIO J. Performance of hybrid angle-energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence portable system for non-invasive surface-mineral identification in Archaeometry. Available in <https://arxiv.org/abs/1610.06295>.
- [31] MENDOZA CUEVAS A & PORTAL AQ. Identificación de tintas metalogálicas en manuscritos históricos mediante análisis no destructivo combinado de espectrometría fluorescencia de rayos x y ultravioleta-visible. *Rev. Cuba. Quím.* 2009; XXI(1): 38-45.
- [32] MENDOZA CUEVAS A, CORREA M, MAQUEIRA I, et. al. Identificación de aglutinantes proteicos en obras de arte pictóricas cubanas. *Rev. CENIC Ciencias Quím.* 2011; 42(2-3): 1-9.
- [33] MENDOZA CUEVAS A, PEREZ GRAVIE H, RODRIGUEZ VEGA A & QUEVEDO A. Identificación no destructiva e in situ de Jade en objetos arqueológicos con un nuevo sistema portátil de Difracción de rayos X y Fluorescencia de rayos X. Primeros análisis de objetos en piedra verde de la cultura Taina. In: *El Jade y otras piedras verdes: perspectivas interdisciplinarias e interculturales*. México, D.F: Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2012. p. 323.
- [34] MENDOZA CUEVAS A, FERNÁNDEZ-DE-COSSIO DORTA-DUQUE J & ATWA D. Noninvasive study of layered system by hybrid angle-energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence. Applications in paintings. XVII Workshop on Nuclear Physics (WONP 2019). La Habana, Cuba. April 1-5, 2019.
- [35] MENDOZA CUEVAS A, SALINAS NOLASCO MF, VELÁZQUEZ MALDONADO LR, CORREA JIMENEZ M & SERRANO E. Caracterización de materiales en escultura policromada en piedra. Examen de una representación de 'La Virgen de las Nieves'. *Rev. CENIC Ciencias Quím.* 2009; 40(3): 127-134.
- [36] MENDOZA CUEVAS A, MARTIN NODARSE L, CALAS M, and ALONSO H. Análisis físico-químico de materiales artísticos de la pintura 'Colonización de México', Francisco Sans y Cabot, 1863. *Revista Conserva*. 2008; (12): 55-68.
- [37] MENDOZA CUEVAS A, MAQUEIRA I, AND FERNANDEZ A. Examen científico de la pintura de Servando Cabrera. Identificación de pigmentos y obtención de un modelo atribución. *Rev. Cuba. Fis.* 2011; 28(1).
- [38] MENDOZA CUEVAS A. & NAZCO TORRES J. Exámenes para atribución de « porcelanas Sevres » por fluorescencia de rayos X en museos habaneros. *Nucleus*. 2009; (46): 12-20.
- [39] MENDOZA CUEVAS A, VELÁZQUEZ MALDONADO LR, RODRIGUEZ VEGA A, et. al. Caracterización de pasta cerámica con un sistema de Fluorescencia de rayos X Portátil. Estudio de la cerámica 'Méjico Rojo': hallazgo arqueológico en el Convento Santa Teresa en el Centro Histórico de Ciudad de La Habana. En: *Arqueometría en Latinoamérica*. Mexico: Colegio de Michoacan, 2010.
- [40] ROMERA L. AND MENÉNDEZ CASTRO SMK. Barrio Campeche: tres estudios arqueológicos. La Habana: Fundación Fernando Ortiz, 2003.
- [41] CERCA MARTÍNEZ LM. Relación estratigráfica y geocronológica entre el vulcanismo de la Sierra Madre Occidental y el Cinturón Volcánico Mexicano en la parte sur de la Sierra de Guanajuato. Implicaciones geocronológicas y tectónicas [tesis de maestría]. Ensenada, B.C., México: Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, 1998. 105 p.
- [42] DEAGAN K. Artifacts of the spanish colonies of Florida and the caribbean: 1500-1800. 1987.

Recibido: 07 de agosto de 2019

Aceptado: 30 de agosto de 2019