

Microanálisis de capas pictóricas en esculturas policromadas

Ariadna Mendoza Cuevas

Laboratorio de Arqueometría, Oficina del Historiador de Ciudad de la Habana (OHCH) Oficinas N°. 8
e/ Obispo y Obrapía, Código postal: 10 100, Habana Vieja, Cuba
ariadna@mail.org

Resumen

Se analizan muestras de secciones transversales de esculturas en madera policromadas por los métodos de microanálisis: Microscopía óptica, las técnicas nucleares: microfluorescencia de rayos X y microemisión de rayos X inducida por protones con sistema de detección por dispersión de Rutherford acoplado y el método tradicional de Microscopía Electrónica de Barrido con detección de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía acoplada. Se enfatiza en la microfluorescencia de rayos X por ser un método novedoso a partir del desarrollo alcanzado en la óptica de rayos X y que se puede implementar en un sistema convencional de FRX. Los resultados se comparan en cuanto a resolución espacial para diferenciar la estructura de capas pictóricas y sensibilidad elemental. Se determinaron el número de capas, su posición relativa, su espesor y la composición química de los pigmentos para caracterizar valiosas policromías de la otrora iglesia habanera San Juan de Letrán con el objetivo de obtener información acerca de la "historia material" que deba contribuir a su investigación de procedencia y atribución. Los pigmentos usados en esta obra artística se identificaron por los elementos característicos. Los mapas de distribución elemental obtenidos por las técnicas nucleares usadas, reproducen exactamente las estructuras observadas en las fotomicrografías obtenidas por medio de la microscopía de luz.

MICROANALYSIS OF PICTORIAL LAYERS IN POLYCHROME SCULPTURES

Abstract

Cross section samples from polychrome wood sculpture are analyzed by optical microscopy, the nuclear techniques: micro-X Ray Fluorescence, micro- Proton induced X-ray Emission coupled with Rutherford Backscattering and the traditional method by Scanning Electronic Microscopy with Energy Dispersive X-ray fluorescence detection (SEM-EDX) micro-analytical methods. Special emphasis is dedicated to μ XRF, a novel advanced technique developed thanks to the last achievements of the X-ray optics that can be available by modifying conventional laboratory XRF spectrometer, representing an alternative to the traditional and expensive SEM-EDX stratigraphic analysis of pictorial works. The results are compared with respect to spatial resolution to differentiate pictorial layer structure and elemental sensitivity. Number of layer, relative position of layer, layer thickness and chemical composition of pigments are determined in the characterization of valuable polychromies of once church San Juan de Letrán in order to obtain information about their "material history" that should contribute to its provenance and attribution research. The pigments used in this artistic works were identified by their characteristic elements. The elemental distribution maps obtained by the used nuclear techniques precisely reproduced microphotographies obtained by means of Light Microscopy.

Key words: *pigments, rutherford backscattering spectroscopy, chemical composition, scanning light microscopy, microstructure, microanalysis, cultural objects, historical aspects, pixe analysis*

Introducción

El estudio de las obras pictóricas requiere del conocimiento de la distribución de elementos químicos en el estrato de preparación del soporte y en los sucesivos estratos pictóricos aplicados en su creación o en intervenciones posteriores para identificar pigmentos e inertes y los colores originales con que concibió la obra el artista. Entre las obras pictóricas, este tipo de estudio resulta de gran importancia en las esculturas antiguas en madera policromada (policromías) por estar constituidas por múltiples capas, como prueba de los cambios de estilos y gustos en las diferentes épocas y de las restauraciones anteriores. Tradicionalmente el análisis estratigráfico se ha realizado mediante la Microscopía óptica y Microscopía Electrónica de Barrido con sistema Fluorescencia de Rayos X acoplado (SEM-EDX) [1] para observar la estructura estratigráfica (número y disposición de capas) de una muestra, la forma de los granos de pigmentos (análisis morfológico) e identificar la composición de los pigmentos de cada estrato. En este trabajo se valoran con este propósito, las técnicas nucleares de microanálisis: microfluorescencia de rayos X (μ -XRF) y microemisión de rayos X inducida por protones acelerados (μ -PIXE). Los métodos nucleares de microanálisis se han aplicado en el análisis no destructivo de obras de arte y hallazgos arqueológicos usualmente en la superficie del objeto para obtener mapas de la distribución de elementos que reproducen las figuras que se observan en la decoración [2]. Se dedica especial énfasis a la micro-XRF por ser un método novedoso alternativo y más económico respecto al análisis con SEM-EDX, ya que no

requiere de grandes instalaciones como el caso de μ PIXE y se puede implementar modificando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X que emplee como fuente de excitación un tubo de rayos X. Al introducirse la tecnología de las lentes (policapilares) y capilares para el enfoque de los rayos X [3] surge la μ FRX, ya que era posible enfocar un haz de rayos X policromático en 10 μ m de diámetro (magnitud que ha ido disminuyendo). Estos métodos se han utilizado en el estudio de un grupo de policromías pertenecientes a la otrora iglesia habanera San Juan de Letrán, para revelar su historia material, oculta por siglos y asesorar el proceso de restauración, lo cual enriquece el conocimiento de las técnicas artísticas de estas policromías como parte de la historia del arte de nuestro patrimonio cultural.

Sobre la obra artística investigada [4]

La imaginería española que tuvo su época dorada en el siglo XVII, se trasladó a la nueva España con la tarea de difundir la religiosidad. Numerosas policromías y algunos artistas españoles llegaron a Cuba, mientras surgían imagineros criollos, quienes más que desarrollar una creación personal, imitaban los modelos creados por las escuelas andaluza y castellana; así, pocos o desconocidos resultaron los nombres de escuelas y autores cubanos. En los museos e iglesias cubanos se encuentran variedades de estas policromías. En la sala Museo del Colegio Universitario San Jerónimo de La Habana serán expuestas, luego de su restauración policromías de la otrora iglesia del convento de San Juan de Letrán de la Orden de los Dominicos (1578), donde se estableciera entre 1728 a 1902 la Universidad de San Jerónimo (ver figura 1).



Figura 1. Policromías del siglo XVIII que representan los evangelistas Cristo, San Lucas y San Juan (de izquierda a derecha) expuestas actualmente en el Colegio Universitario San Gerónimo de La Habana.

Estas piezas forman un conjunto que representan al Cristo de la humildad y la paciencia, y a los evangelistas San Marcos, San Juan, San Lucas y San Mateo. Las investigaciones arqueométricas de estas obras del arte religioso permitirán caracterizar estas piezas y aclarar algunas lagunas dejadas por la investigación histórico-artística (fuentes orales y escritas) sobre las técnicas y materiales empleados, fecha y la procedencia cubano-española.

Métodos experimentales

Preparación de muestras

Para realizar el examen de microanálisis de estas piezas se utilizaron cinco diminutas muestras de secciones transversales representativas de cada color y pieza. Estas se extrajeron de la policromía que representa a San Lucas, el color ocre del bolsillo de la camisa (cod. I.4) y el color azul verdoso de la camisa (cod. I.6), de la policromía que representa a Cristo, el color rojo de la sangre (cod. III.1) y el blanco del paño (cod. III.2) y de la policromía que representa a San Juan, el color pardo oscuro del águila (cod. IV.1). Las muestras se incluyeron y orientaron en una resina epóxica con catalizador para su cristalización y luego de una hora sus superficies fueron cuidadosamente pulidas mediante el uso de lijas de diferentes puntos de grano (100, 500, 1200, 4000) hasta descubrir la muestra de sección transversal.

Microscopía óptica

El primer análisis estratigráfico realizado fue la observación al microscopio óptico con luz halógena, para estudios cromáticos y con una lámpara de vapor de mercurio (luz ultravioleta), para estudiar la respuesta de fluorescencia inducida producida por los materiales de las muestras preparadas de sección transversal. La fluorescencia ultravioleta reveló la región donde se encuentra esencialmente la presencia de materiales orgánicos en la muestra: barnices, gomas o aglutinantes proteicos. Las fotomicrografías se tomaron con los aumentos 112 x y 225 x.

μ XRF: En la figura 2 se presenta la instalación. Para la medición se montó la muestra sobre un porta-muestra que se posicionó perpendicular al haz colimado por un capilar (diámetro del haz en el foco: 10 μ m) y a 2 mm de su salida. La fluorescencia de rayos X emitida por la

muestra luego de la excitación con un tubo de rayos X (ánodo de Mo) de 50 kV y 30 mA, como voltaje y corriente máximas) se colectó en un detector de rayos X de Si (Li) acoplado a una PC, donde se obtuvieron mapas con la distribución de elementos químicos en la muestra. El barrido de la muestra se realiza por un movimiento en x,y,z, θ , ϕ motorizado y preciso que se controla también desde la PC a través del programa SPECTOR [5] desarrollado por el Organismo Internacional de Energía Atómica. El paso del movimiento de barrido se seleccionó de manera que cada pixel de los mapas representara 10 μ m y el tiempo de medición por pixel fuera de 20 s. El sistema presenta un microscopio óptico acoplado por lo que se pueden obtener las microfotografías a color, directamente en la PC, por un sistema de cámara de video. La distribución de elementos en los mapas se analizó a través de una escala de colores del rojo al azul correspondiendo a niveles de concentración más altos a más bajos. El análisis de los pigmentos por capas se realiza a través de sus respectivos espectros de μ XRF, cuando se selecciona una región de interés sobre estos mapas a través del SPECTOR. La desconvolución de los picos, cálculo de áreas se realizó con el programa QXAS [6].

Se realizaron mediciones iniciales en la superficie coloreada y en los laterales de las muestras de secciones transversales sin incluir en el bloque de resina con el detector a 90° respecto al haz incidente y las capas de la sección transversal perpendiculares al eje X (G1) y con el detector a 35° y las capas paralelas al eje X (G2), para identificar el Cl (presente en disolventes de gomas y resinas constituyentes de barnices), el Si y el S, elementos que se excitan poco eficientemente cuando no se mide en una atmósfera de vacío. Las mediciones de las muestras de sección transversal

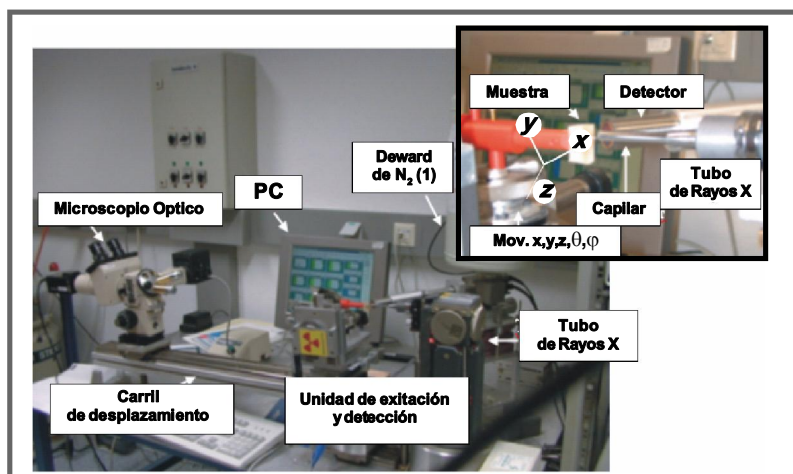


Figura 2. Instalación de sistema de micro-fluorescencia de rayos X (μ XRF).

incluidas en el bloque de resina se realizaron con la geometría G2, por ser más eficiente y a 8 mm de la muestra.

μ PIXE-RBS: Estos análisis se realizaron en el canal de investigación del OIEA del acelerador del Instituto Ruder Boškovic, Eslovenia, mediante un haz de protones de 3 MeV a través de una microsonda que irradió una región de 2 μ m de diámetro en la muestra y barrió sobre áreas seleccionadas en las muestras. Los mapas de distribución elemental, para los elementos más pesados que el Al, se obtuvieron a través de la detección de la radiación característica con un detector Si (Li), con el programa SPECTOR y los mapas de los elementos C y O, usando un detector RBS de partículas. La obtención de los mapas, al igual que en los análisis de μ XRF, se realizó también con el software SPECTOR. En los casos en que fue necesario realizar análisis cuantitativos, el micro-haz fue enfocado en el punto de interés y se emplearon los softwares GUPIX y SIMNRA, para PIXE y RBS respectivamente.

SEM-EDX: Para los análisis por SEM-EDX a los bloques de resina con las muestras incluidas, se les metalizó la superficie con carbón evaporado en alto vacío para convertirla en buena conductora de la electricidad. Se utilizó un equipo comercial, que irradió con

electrones de 25 keV y se midió con un detector de Si (Li). Se obtuvieron las fotomicrografías como imagen de la excitación de barrido con electrones (retro-dispersión). El análisis se realizó por región para tener información físico-química detallada y semi-cuantitativa de las capas por separado y de los granos de pigmentos. Los diferentes porcentajes de elementos reportados deben ser comprendidos como valores indicativos.

Resultados y Discusión

El análisis por microscopía óptica permitió describir los colores, disposición y espesor de las capas, inclusión de granos, la granulometría y en algunos casos identificar por la morfología un pigmento como del tipo "x" (ver fotomicrografías de la figura 3). Esta información se incluye en la tabla. El análisis específico de microscopía óptica fue importante fundamentalmente en dos casos: (1) en la identificación, en la muestra I.4, de dos capas finas de color ocre de una matriz ligera orgánica por la fluorescencia amarilla ante la luz UV, que se identificaron por el empleo probable-

mente de barniz pigmentado con ocre (pigmentos tierras: óxidos de Fe), porque se observa la presencia de inclusiones rojas y claras del tipo ocre, entre las cuales se encuentra una capa blanca homogénea y compacta y (2) en la muestra III.1, donde se identificó una capa fina de color rojo intenso de 5 μ m de espesor fluorescente en luz ultravioleta que recubre toda la superficie externa sobre la capa de preparación de yeso. En la muestra III.2, se detectó la presencia de un aglutinante orgánico debido a la fluorescencia UV y a la reacción positiva ante el colorante fucsina ácida en la capa más antigua, lo que sugiere el empleo probable de la cola animal característico de la técnica al temple de cola.

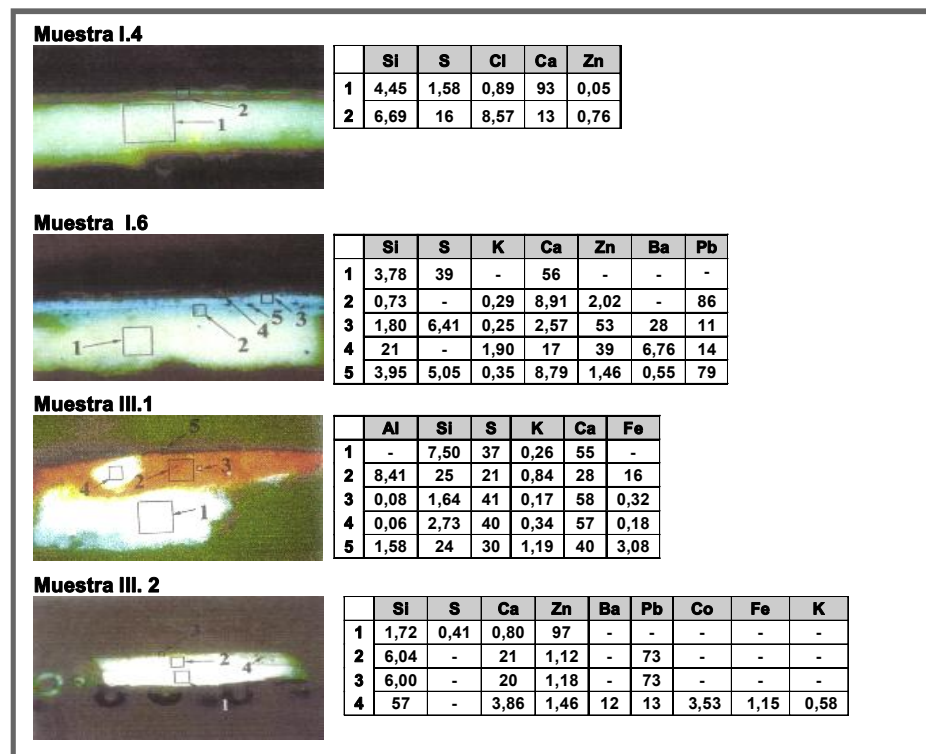


Figura 3. Fotomicrografías de las muestras de secciones transversales de las policromías estudiadas al microscopio óptico con indicación de puntos donde se determinaron los valores de concentración (en %) por SEM-EDX.

A continuación se explican los resultados de cada método espectroscópico y se realiza un análisis global de estos teniendo en cuenta la información histórica sobre el empleo de los pigmentos identificados en Cuba y España, con el objetivo de aportar elementos a la polémica sobre la proveniencia cubana o española de estas piezas.

μXRF: Las mediciones realizadas en los lados de la muestra y en la superficie, antes de su inclusión en el bloque de resina, permitieron identificar elementos ligeros como el Si en la primera capa azul y en la capa pictórica azul externa de la muestra I.6 que identifica las inclusiones azules de silicatos; el Cl en las capas ocre de la muestra I.4 que identifica el empleo probablemente de barniz pigmentado con ocre y en la capa externa I.6, como indicador del uso del barniz como capa protectora y el S en la capa de preparación de la obra en las muestras I.6 y IV.1. Las mediciones en la capa pictórica externa de la muestra I.6 revelaron la presencia de Fe que se explica por la suciedad acumulada que proporciona la coloración azul verdosa aparente de las camisas de los cuatro evangelistas representados.

El análisis de los mapas obtenidos de las mediciones de las secciones transversales incluidas en resina pudo resolver en la muestra I.4 (ver figura 4) las cuatro capas observadas con el microscopio óptico e identificar el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como material de carga o inerte en una capa gruesa blanca a base de calcio con presencia de S que se excita débilmente, el blanco de cinc (ZnO) en una capa blanca de espesor intermedio a base de Zn situada entre dos capas finas de color ocre, con presencia de Fe, que confirma el empleo de pigmentos tierras teniendo en cuenta el análisis morfológico por microscopía óptica y una capa externa blanca a base de Zn, que se identificó como blanco de cinc (ZnO). En la muestra I.6 se demostró la existencia de tres capas (figura 5): una capa soporte a base de calcio con débil excitación de S que se identificó como yeso, una capa de espesor homogéneo de color azul claro a base de albayalde o blanco de plomo ($\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) y una capa externa de color azul más claro a base de litopón ($\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$) como base, identificado por la correlación de Zn y Ba en los mapas. Los espectros cumulativos de las capas azules mostraron la ausencia mayoritaria de Cu, Co, Mn, etc., y por tanto se excluyeron varios pigmentos azules como azurrita ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$), azul cobalto (CoAl_2O_4), azul manganoso ($\text{BaMnO}_4\text{BaSO}_4$). En esta muestra se midió

en el mapa del Pb el espesor de la segunda capa, de $73 \mu\text{m}$ y se comparó con el espesor de $71 \mu\text{m}$ obtenido en la fotomicrografía tomando como puntos el borde izquierdo señalado en la figura 5 (mapa del Pb). El espesor calculado es solo $2 \mu\text{m}$ mayor, lo que demuestra que la determinación del espesor es bastante exacta por este método para estudios de sistemas de multicapas pictóricas. En la muestra III.1, el análisis de la distribución elemental por μXRF reveló la presencia de dos capas: una capa gruesa blanca de preparación a base de calcio y otra externa a base de Fe, compuestas por yeso y pigmento rojo a base óxido de Fe. En la muestra III.2 se definieron dos capas de similar espesor: una a base de Zn (externa en la obra) identificada como blanco de cinc y la otra a base de Pb, identificada como blanco de plomo o albayalde (interna en la obra). En la segunda capa para identificar las inclusiones minoritarias de color azul presentes, se analizó su espectro FRX, constatándose la presencia simultánea de K, Si y Co, lo cual es característico del pigmento azul esmalte [(el vidrio de K (SiO_2 , K_2O) contiene Co)] que se diferencia de los otros dos pigmentos azules [7] que contienen Co: el azul cobalto (CoAl_2O_4) y el azul cerúleo (CoO SnO_2). En la muestra IV.1 se identificaron cuatro capas: una capa gruesa de preparación de composición mayoritaria de Ca con presencia minoritaria de azufre y plomo, identificada como yeso con albayalde. La siguiente, una capa gris a base de blanco de plomo con pigmento negro no excitado por FRX por tanto negro orgánico (probablemente carbón), la próxima a base de blanco de litopón y la capa superficial constituida por una presencia minoritaria de Fe que identifica el empleo de ocre (observados por las inclusiones rojas y claras) en matriz ligera, probablemente orgánica como identificó el análisis de la fluorescencia bajo la luz ultravioleta.

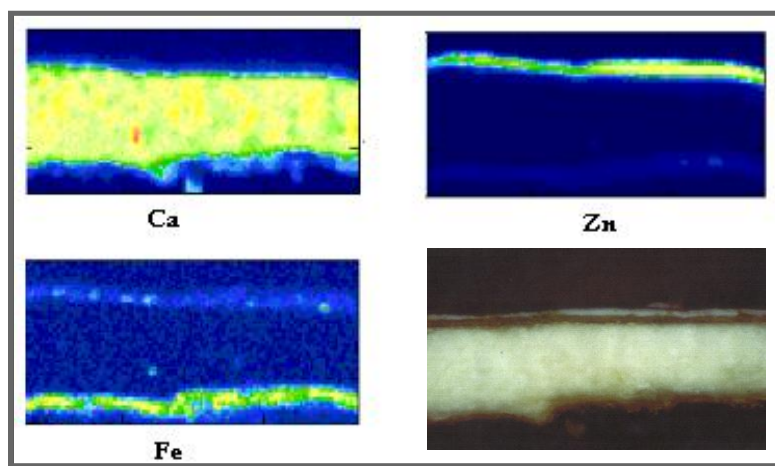


Figura 4. Mapa de distribución de elementos μXRF de la muestra I.4, donde se resuelve el estrato blanco (blanco de zinc) y el estrato carmelita pigmentado con ocre (óxido de hierro) de espesores de $25 \mu\text{m}$ y $30 \mu\text{m}$.

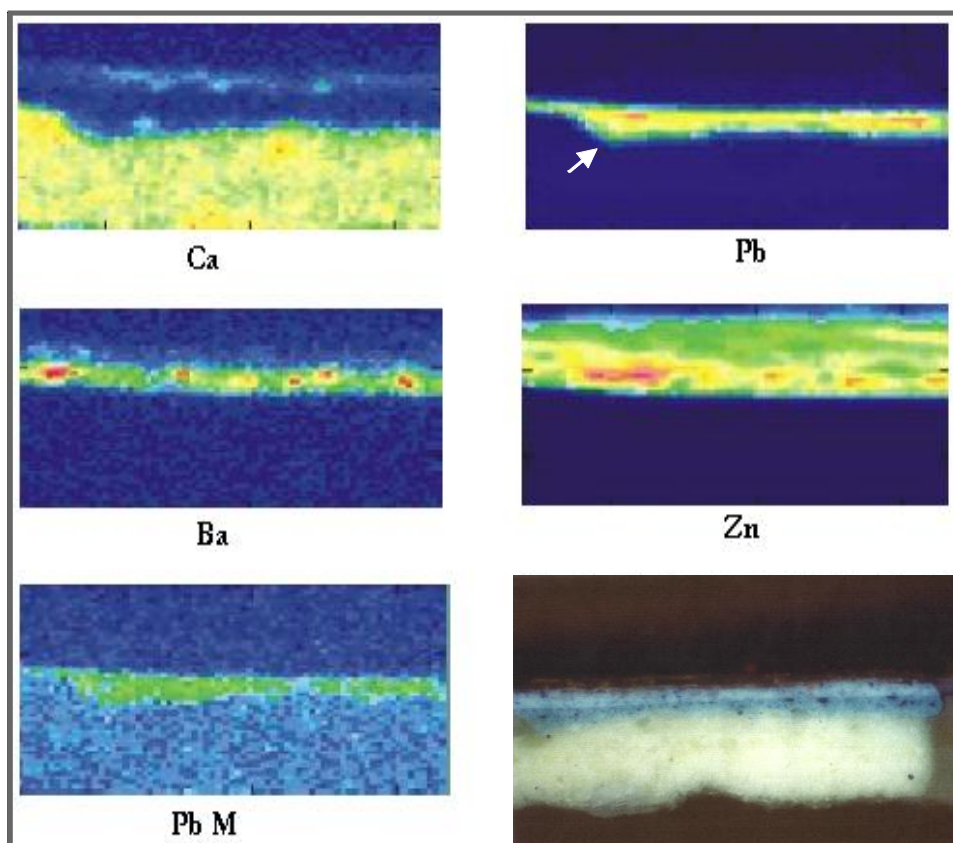


Figura 5. Mapas de distribución elemental por μ FRX de la muestra I.6.

Microanálisis por μ PIXE-RBS

Los resultados de μ PIXE de las muestras analizadas corroboraron o complementaron en el caso de los elementos ligeros Al, C, y O los análisis de μ XRF. La resolución espacial de μ PIXE permitió resolver todas las capas observables en las fotomicrografías y el análisis morfológico y composicional para la identificación de granos de pigmentos. 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 identificar la fase química presente, a partir de los mapas de C y O de μ RBS y los valores de concentraciones de algunos elementos identificados. En la muestra I.6 se observaron tres capas: una de preparación blanca a base de Ca y S, lo que identificó el empleo de yeso, una capa intermedia azul clara de Pb, que por la composición en el espectro RBS correlacionando con el C y no con otros elementos característicos de pigmentos blancos [7] con Pb (S - PbSO_4 , blanco de Pb sublimado y Cl - PbCl_2 blanco de Pattinson) identifica al albayalde o blanco de plomo y una capa superficial azul más clara a base de litopón, que se reve-

la por la presencia de Zn y Ba. Además una distribución similar para los elementos Si y K, permitió identificar los granos de pigmentos azules presentes en las dos capas pictóricas como silicatos. En la muestra III.1 se identificó la presencia de elementos ligeros como el Si y el Al en el espectro de μ PIXE (figura 6) y sus correlaciones con el elemento mayoritario Fe que unido a su granulometría fina y del análisis estequiométrico de las concentraciones de los elementos Si, Fe, O, C y Ca en la capa pictórica roja y sus granos con mayor concentración de Si, Fe, y S (tabla en figura 6), lo que permitió identificar el pigmento bol rojo o armenio ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) [7] entre los pigmentos rojos a base de tierra (óxidos de Fe). Se observó la capa de preparación

bajo la capa pictórica, a base de Ca y S, que se identificó como yeso, a partir de los valores de concentración obtenidos. En la muestra III. 2 se identificaron dos capas blancas: la más antigua compuesta por albayalde, demostrada por la observación a través de los mapas de la correlación de Pb y C (ver figura 8) con presencia de Ca donde también se identificaron granos con Si correspondiente a las partículas azules incluidas y una capa expuesta a base de blanco de cinc. En la muestra III.2, se identificó una capa de preparación a base de plomo que correlaciona con el C, lo que confirma la identificación como blanco de plomo o albayalde ($\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) y una capa externa a base de Zn como elemento mayoritario que identifica el pigmento blanco de cinc (figura 7). En la capa a base de Pb se encuentran inclusiones (azules en la fotomicrografía de la figura 3) que se identifican como silicatos. En la muestra IV.1 se identificaron: una capa de preparación a base de yeso (S y Ca), una capa gris a base de blanco de plomo y negro orgánico, una capa blanca a base de litopón (Zn, S, y Ba) y una capa superficial fina de matriz ligera con presencia minoritaria de Fe.

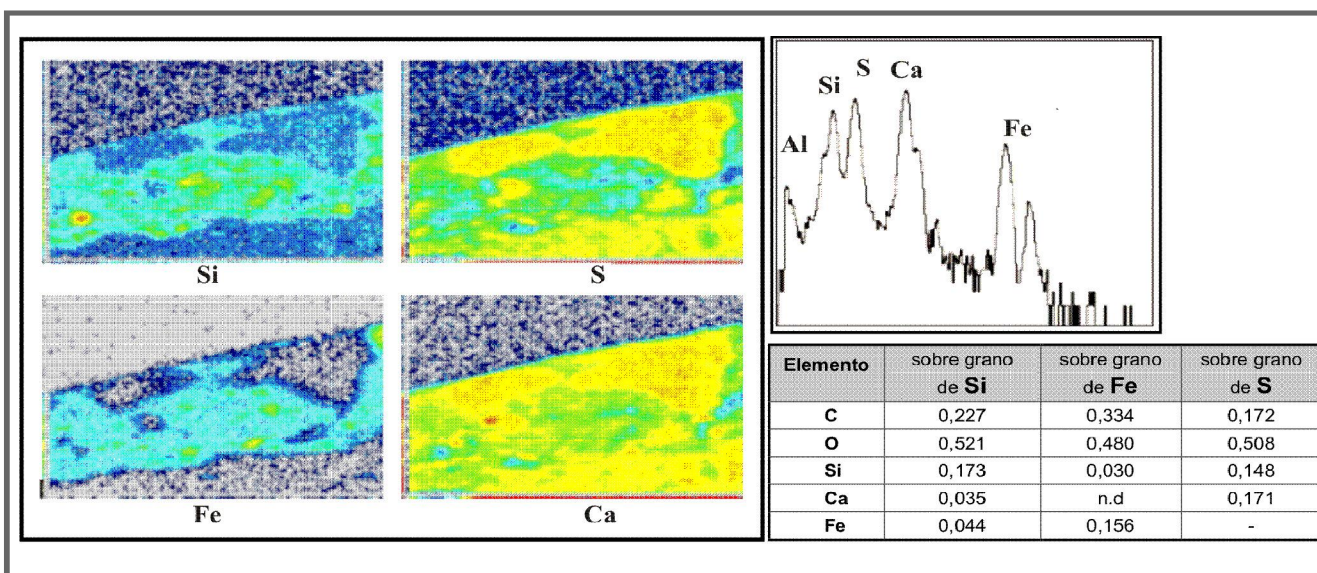


Figura 6. Mapas de distribución elemental y espectro de μ PIXE de la muestra III.1 y valores de concentraciones (normalizados a 1) determinados por μ PIXE-RBS.

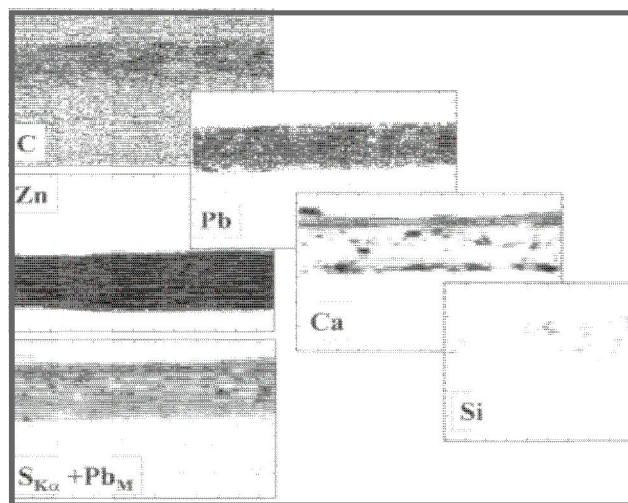


Figura 7. Correlación de elementos detectados por μ RBS (C y O) y por μ PIXE (Si, Ca y Pb) por μ PIXE a través de los mapas de distribución elemental obtenidos de la muestra III.2.

La tabla resume los resultados globales de los análisis anteriores efectuados.

SEM-EDX

Estos análisis se realizaron con el objetivo de evaluar los resultados de los métodos propuestos para el microanálisis de policromías. Los valores de concentración en diferentes puntos de las muestras (ver figura 3) confirmaron las identificaciones que se reportaron en la tabla.

Análisis global de los resultados

A partir del análisis cuantitativo de SEM-EDX, se comprobó que el análisis combinado de microscopía óptica y μ XRF es suficiente para el examen estratigráfico de una obra pictórica y para identificar la mayoría de los pigmentos. Las dificultades en la excitación de elementos ligeros como el Si y Al que integran solo algunos pigmentos se pueden superar si al equipamiento de μ XRF se le acopla un sistema de bomba para vacío o de flujo de helio, lo que permitirá obtener mejores límites de detección que la SEM-EDX debido a las características diferentes de excitación, que permiten una mayor penetración de la radiación en μ XRF. La μ PIXE-RBS, con mayor eficiencia de excitación para los elementos ligeros, permitió en este trabajo complementar los resultados de μ XRF en la identificación del bol armenio utilizado en la sangre de la policromía que representa el Cristo a partir de la identificación de los elementos Al y Si en la capa pictórica roja a base de óxido de Fe.

El bol rojo o armenio, es un pigmento exótico y caro que también (y en España) se vendió en La Habana según consta en Actas Capitulares de La Habana, como parte de una lista de pigmentos ofertada en la tienda de un tal "Pedro Muñoz" en 1791. Sin embargo la presencia minoritaria de Co debida al azul esmalte de las partículas incluidas en la capa más antigua de color blanco en la policromía del Cristo, no se pudo detectar por μ PIXE, mientras que sí se determinó por μ XRF. La identificación específica del pigmento azul esmalte (también vendido en La Haba-

Tabla. Resultados globales de las 5 muestras de las policromías investigadas

I. 4 Ocre, Bolsillo de la camisa, policromía San Lucas	
• a: capa de soporte de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ($\sim 300 \mu\text{m}$) y granos finos • b: capa de barniz pigmentado con ocre ($\sim 30 \mu\text{m}$) • c: capa de blanco de cinc (ZnO) ($\sim 25 \mu\text{m}$)	
I. 6 Azul verdoso, camisa, policromía San Lucas	
• a: capa soporte de yeso de granos finos • b: capa: de albayalde o blanco de Pb ($\text{Pb}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) como base con inclusiones de cristales azules de naturaleza silícea (del tipo ultramar ($\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$)) ($\sim 30 \mu\text{m}$) • c: capa de litopón ($\text{ZnS}+\text{BaSO}_4$) con inclusiones de silicatos azules más claros y raros* de aspecto traslucidos • d: capa carmelita de naturaleza orgánica con inclusiones ocre • e: capas superficial muy fina, carmelita y fragmentada con acumulación de suciedades	
III. 1 Rojo, sangre, policromía Cristo	
• a: capa soporte constituida de yeso de granos finos y presencia minoritaria de albayalde • b: capa gruesa de bol rojo o armenio² ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$) ($\sim 160 \mu\text{m}$) • c: capa muy fina ($\sim 5 \mu\text{m}$), de color rojo oscuro de barniz • d: capa de color rojo oscuro de una restauración o retoque	
III. 2 Blanco, paño, Policromía Cristo	
• a: capa de blanco de plomo o albayalde con estructura cristalina muy fina e inclusiones de azul de naturaleza silícea del tipo Esmalte (vidrio (SiO_2, K_2O), contiene Co) en aglutinante proteico (probablemente cola animal) • b: capa de blanco de Zn (ZnO)	
IV. 1 Pardo oscuro, águila, policromía San Juan	
• a: soporte de yeso con estructura cristalina muy fina • b: capa: de color gris con base blanco de Pb • c: capa blanca de litopón blanca con inclusiones de aspecto traslúcido y raros* azules • d: estrato de naturaleza orgánica de color carmelita con inclusiones ocre amarillas y rojas	

*raros en el contexto europeo según el análisis morfológico.

na colonial en la tienda citada) demuestra la antigüedad de esta pieza, ya que el pigmento azul esmalte se utilizó solo en un período de la historia del arte determinado, desde finales del siglo XV hasta que sucesivamente se remplace por el azul de Prusia, azul ultramar artificial y azul cobalto en los siglos XVIII y XIX. La identificación del litopón (surge en 1847) y blanco de cinc (surge en 1746, difundido en el XIX) en capas pictóricas expuestas en las policromías que representan los evangelistas, sugiere que se realizó una restauración posterior al 1847. El pigmento azul ultramar, de uso común en Europa, se identificó en la capa origi-

nal azul de las camisas de los evangelistas mientras que el pigmento azul de la capa superficial se caracterizó como un azul a base de silicatos y raro según su morfología. Existe un pigmento azul conocido en el contexto americano como azul Maya compuesto por índigo fijado sobre atapulgita (mineral: paligorskita, $\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}$), que se ha identificado en pinturas murales coloniales habaneras y que de identificarse demostraría la restauración o repinte en Cuba de esta obra. El examen de su morfología en el microscopio electrónico, permitirá identificar su presencia o no, según su estructura característica y la identificación por

espectroscopia IR del índigo. Se pudo emplear también el colorante índigo, el cual fue vendido en La Habana y existe información de archivo sobre la entrada de toneles de colorante nombrado como añil (del género de arbustos añil se extrae el índigo). La policromías del Cristo de la humildad difieren en el estilo y factura respecto a las policromías que representan a los evangelistas, lo cual se observa en la composición de la capa a base de blanco de plomo, que en el caso de la policromía del Cristo presenta mayores concentraciones de Ca, debido al empleo probable de calcita como material de carga (ver concentraciones, figura 3).

Conclusiones

Este trabajo demostró que el análisis combinado de Microscopía óptica y la técnica nuclear microfluorescencia de rayos X es adecuado para el examen estratigráfico de una obra pictórica que forme un sistema de multicapas como las policromías y la identificación de la mayoría de los pigmentos inorgánicos en cada capa.

El análisis global de los resultados por los métodos de microanálisis seleccionados permitió identificar los pigmentos y estructura estratigráfica de las policromías de la otrora iglesia San Juan de Letrán, confirmar la antigüedad de estas piezas (según la fecha de empleo del azul esmalte), evidenciar que se realizó una intervención posterior a 1847 (por la presencia del blanco litopón en la última capa pictórica) y corroborar la diferente factura de la policromía del Cristo respecto a los evangelistas a partir de la presencia abundante de calcio en el blanco de plomo usado en la primera escultura.

Recomendaciones

El análisis no destructivo en numerosos puntos de estas valiosas piezas del arte religioso, mediante un espectrómetro portátil de fluorescencia de rayos X, como el disponible actualmente en el Laboratorio de Arqueometría, de la Oficina del Historiador de La Habana, permitirá en el futuro extender y estadísticamente validar la información adquirida en las muestras simples analizadas en este trabajo.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con el auspicio del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA). La autora agradece a A. M. Jaksiv, del Instituto Ruder Boškovic, Eslovenia y a C. Falcucci, de la empresa italiana EMMEBICI por su colaboración en los métodos de PIXE y SEM-EDX.

Referencias bibliográficas

- [1] TSANG JS, CUNNINGHAM RC. Some improvements in the study of cross-sections. *J. American Institute for Conservation*. 1991; 30 (2): 163-177.
- [2] DEMORTIER G, ADRIAENS A. Ion beam study of art and archaeological objects. A contribution by members of the COST G 1. European Commission, 2000.
- [3] KUMAKHOV MA. Capillary optics and their use in X-ray analysis. *X-ray spectrometry*. 2000; 29(5): 343-348.
- [4] MARTÍNEZ HERNÁNDEZ O. Imaginería. *Revista Opus Habana*. 1999; II (1): 38-39.
- [5] IAEA. SPECTOR. Data acquisition for X-ray Microprobe. User's Manual. Vienna: IAEA, 2002.
- [6] IAEA. QXAS. (Quantitative X-ray Analysis System) [software informático]. Version 1.2. IAEA, 1995-1996.
- [7] RINALDI S. La fabbrica dei colori, pigmenti e coloranti nella pittura e nella tintoria. Roma: Ed. Il Bagatto, 1986. p 42

Recibido: 15 de octubre de 2008

Aprobado: 23 de octubre de 2008