

Escuela Nacional de Conservación, Restauración
y Museografía “Manuel del Castillo Negrete”

Estudio de los alcances de la técnica de FRX en el estudio de la distribución estratigráfica de pigmentos en una pintura de caballete novohispana por medio de una variación en la geometría de irradiación-detección

Ana Laura Camacho Puebla
Francisco Mederos Henry
José Luis Ruvalcaba Sil

Estudios sobre conservación, restauración y museología

V O L U M E N I

ISBN: 978-607-484-549-5

comisionpublicacionesencrym@gmail.com
www.publicaciones-encrym.org

Introducción

Al estudiar o intervenir una pintura de caballete sobre tela, uno de los aspectos de mayor interés es la distribución estratigráfica de los pigmentos, es decir, cuáles de estos se encuentran dentro de las capas que componen la pintura y de qué manera se distribuyen desde la base de preparación hasta el barniz. Estos datos constituyen una fuente de información de gran relevancia para la restauración y otras disciplinas afines, que tienen a las pinturas de caballete como parte de su objeto de estudio (Arroyo, 2008; Cabrera, 1994; Siracusano *et al.*, 2005). Con esta información se aclaran aspectos relativos a la tecnología de factura de una pintura en relación con su estado de conservación, da a conocer qué pigmentos se utilizaron y eventualmente arroja información fundamental para comprender efectos y mecanismos de deterioro específicos y determinar tanto si es viable su solución como mediante qué estrategias. Ejemplo de ello son las investigaciones realizadas por diversos equipos de trabajo desde finales de la década de 1990 acerca del proceso de formación de los agregados de jabones metálicos y sus efectos sobre las capas pictóricas ejecutadas al óleo (Middelkoop *et al.* 1998; Higgitt *et al.*, 2003; Noble *et al.*, 2003; Noble y Boon, 2007; Keune y Boon, 2007), mediante las cuales fue posible entender que se debe a las reacciones ocurridas entre el aceite secante y los pigmentos de plomo o de zinc existentes en los distintos estratos, cuya presencia provoca alteraciones en la superficie y deficiencias en la adhesividad y cohesión de la capa pictórica.

Este tipo de estudios, asimismo, llegan a aportar datos objetivos sobre diversos aspectos de un contexto cultural determinado, como es el caso de los pigmentos y su distribución en una pintura de caballete, que da la posibilidad de atribuir significado ya a su selección y molienda, ya a sus métodos de aplicación en colores puros, empastes, veladuras o mezclas, ca-

racterísticas que en conjunto revelan no solo ciertos conocimientos y técnicas determinados por el contexto del tiempo y espacio de creación de la obra sino también la intención de expresar, gracias a estos recursos plásticos, una serie de significados particulares. Específicamente, Siracusano *et al.*, (2005) indican que de una investigación interdisciplinaria enfocada en el análisis de los pigmentos empleados en los estratos pictóricos pueden obtenerse conocimientos como:

La procedencia [...] y rutas de comercialización de dichos colores; [...] la posibilidad de colaborar con la datación y atribución de estas obras; la elección de ciertos materiales y los conocimientos que debieron tener dichos artistas en cuanto a obtención, técnicas, riesgos que estos materiales suponían; su adecuación o no a los manuales y recetarios de la época; problemas inherentes a la adquisición de tecnología para el uso de ciertos materiales [...]. Por lo tanto, esta mirada microscópica e indicial sobre los colores permite algo más que conclusiones técnicas. Ella parte de lo material para avanzar sobre las costumbres, ideas y concepciones de quienes manipularon estas sustancias, insertando a estas pinturas en nuevos relatos y nuevas interpretaciones (Siracusano, 2003).

Estas técnicas de análisis microscópico son hasta este momento prácticamente la única manera de analizar la estructura y características de un sistema estratigráfico, como, entre otras, el número y la disposición de capas, los materiales colorantes empleados y la manera en que se crearon las diferentes gamas de color; aunque si bien se consideran invasivas, dado que requieren la extracción de un corte estratigráfico (Cabrera Orti, 1994), el código deontológico vigente para el ejercicio de la restauración conmina a la extracción de un número mínimo de muestras de lugares secundarios y poco visibles, razón por la cual sería ideal adquirir este tipo de información sin recurrir al muestreo.

Entre las técnicas de análisis puntual no destructivo, cada vez más empleadas para la caracterización elemental de pigmentos en una pintura de caballete, se encuentra la fluorescencia de rayos X (FRX) (Avillez y Vourvopoulou 2008; Bonizzoni, Galli, Poldi y Milazzo 2007; Van Der Snickt, Janssens, Schalm, Kloust y Alfeld 2010), que aunque hace posible inferir la presencia de dichos pigmentos con la metodología comúnmente utilizada, no arroja información exacta sobre su concentración y localización estratigráfica. De ahí que recientemente se haya comenzado a explorar la posibilidad de documentar con ella la distribución estratigráfica de los pigmentos constitutivos de una pintura de caballete (Neelmeijer *et al.*, 2000; Mantler y Schreiner, 2001), ya que la FRX es una técnica que permite realizar estudios *in situ*¹ sin necesidad de muestreo en un corto periodo de tiempo y con un costo de operación relativamente bajo. Desafortunadamente, por un lado, dichas investigaciones son muy escasas y no han definido claramente los alcances de sus propuestas metodológicas, y, por el otro, se han probado sobre patrones de referencia de composición simple, con pocos estratos pictóricos, mas no en casos de obras pictóricas reales que poseen un sistema de capas muy complejo y de composición variable.

Con base en lo anterior, la presente investigación planteó evaluar los alcances de la técnica de FRX en la determinación de la composición y distribución estratigráfica de los pigmentos constitutivos de una pintura de caballete, por medio de una metodología de análisis basada en la variación en el ángulo de irradiación-detección y el examen de su efecto sobre los valores de intensidad de las señales de FRX detectadas y en las relaciones de intensidad generadas entre estas.

¹ Gracias al reciente desarrollo de equipos portátiles.

La fluorescencia de rayos X en el estudio de sistemas estratigráficos de pigmentos

La FRX goza de una gran popularidad en el ámbito del estudio de la pintura de caballete, ya que, además de que son factibles los análisis de composición elemental cualitativos y semicuantitativos con un alto grado de sensibilidad, detecta elementos minoritarios, incluso con una concentración menor a 0.01%: elementos traza (Mantler y Schreiner, 2001), detección que es básica para caracterizar diversos pigmentos, como el azul de Prusia o la tierra de sombra, así como para determinar la presencia de lacas. Asimismo, la particularidad de realizar estudios *in situ* da la oportunidad de analizar pinturas monumentales, de difícil acceso o sumamente frágiles, con el mínimo de costos y riesgos que implican su traslado.

Sin embargo, con esta técnica únicamente se detectan elementos con $Z > 13$ (Mantler y Schreiner, 2000; Roldán García y Juanes Barber, 2008; Juanes Barber *et al.*, 2009), por lo que sustancias orgánicas como el negro de carbón o las lacas no pueden caracterizarse, aparte de que diferentes pigmentos generan las mismas señales espectrales características, como en el caso de los de hierro (hematita, ocre y siena) y arsénico (oropimente y rejalgá), razón por la que es imposible distinguirlos tan solo a partir de su espectro de fluorescencia.

La FRX es una técnica espectroscópica basada en la detección y análisis de los rayos X arrojados por los átomos que componen los distintos materiales (rayos X secundarios o fluorescentes), en este caso, los pigmentos de una pintura, después de ser irradiados por una fuente, asimismo, de rayos X (primarios); emisiones debidas a las transiciones electrónicas ocurridas entre los orbitales atómicos internos del átomo, al ser excitados por efecto de la absorción de fotones de rayos X primarios. Para regresar al estado basal, los átomos liberan energía en forma de fotones de rayos X secundarios, emisiones

que tienen energías específicas, las cuales son características del elemento que las genera y, por lo tanto, son identificables.

Un equipo adecuado a un espectro de líneas de emisión traduce las señales generadas por la muestra (Figura 1): ya que las energías de los rayos X secundarios son específicas de cierto elemento, cada uno tiene entonces líneas espectrales de emisión características, de modo que el espectro puede componerse por una, dos o más líneas. En la siguiente tabla se presentan las energías a las que aparecen ciertas líneas de fluorescencia de rayos X para los elementos que constituyen algunos de los pigmentos empleados en la pintura novohispana (Tabla 1).

La intensidad de dichas señales depende tanto de diversos factores probabilísticos como de la concentración del elemento y su ubicación en el sistema (Verma, 2007): será mayor, entre mayor sea la concentración de un elemento dado y más cercano se encuentre a la superficie.

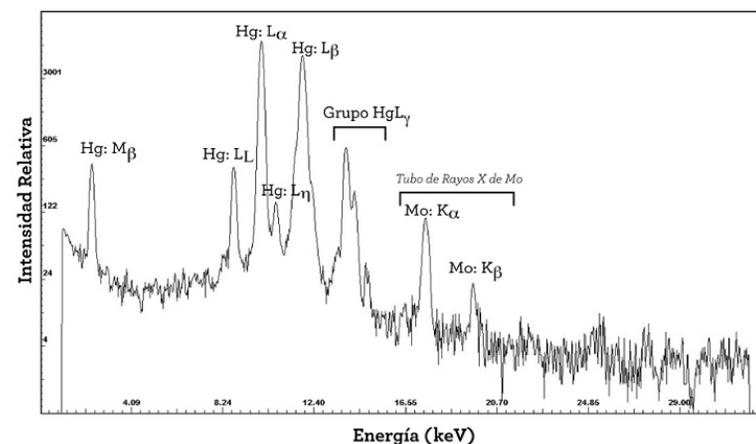


Figura 1. Intensidad relativa. Espectro de líneas de emisión para el bermellón cuando es irradiado por una fuente primaria de rayos X con blanco de molibdeno

ENERGÍAS DE LINEAS ESPECTRALES PARA LOS ELEMENTOS DETECTADOS EN ALGUNOS PIGMENTOS			
Pigmento	Fórmula	Elemento detectado	Energías (keV)
Albayalde	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Pb	L α 10.55 L β 12.61
Azul de Prusia	$\text{Fe}_7 \text{C}_{18} \text{N}_{18}$	Fe	K α 6.40 K β 7.06
Bermellón	HgS	Hg	L α 9.95 L β 11.87
		S	K α 2.31 K β 2.46
Blanco de España	CaCO_3	Ca	K α 3.69 K β 4.01
Carmin	$\text{C}_{44} \text{H}_{37} \text{O}_{27} \text{Al}_3 \text{Ca}_3 \text{H}_2 \text{O}$	Al	K α 1.49 K β 1.55
		Ca	K α 3.69 K β 4.01
Hematita	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	Fe	K α 6.40 K β 7.06
Ocre	$\text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot \text{H}_2 \text{O}$	Fe	K α 6.40 K β 7.06
Oropimente	$\text{As}_2 \text{S}_3$	As	L α 1.28 L β 1.32
		S	K α 2.31 K β 2.46
Siena tostada	$\text{Fe}_2 \text{O}_3$	Fe	K α 6.40 K β 7.06
Sombra natural	$\text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot x\text{MnO}_2$	Fe	K α 6.40 K β 7.06
		Mn	K α 5.90 K β 6.49

Tabla I

Ahora bien, el análisis puntual de una pintura de caballete arrojará un espectro de fluorescencia compuesto por las señales que emitan todos los pigmentos que conforman los distintos estratos del área de análisis, sin posibilidad de distinguir de qué estrato específico proviene cada una. Esta es, precisamente, una de las principales dificultades encontradas al estudiar una pintura de caballete mediante esta técnica analítica: sus resultados ofrecen un conocimiento general de la composición elemental del punto de análisis, pero no un acercamiento a la composición, estrato por estrato, de sus capas pictóricas.

La propuesta metodológica de la presente investigación —que encuentra su fundamento en el fenómeno de atenuación de la intensidad de los rayos X por la materia— aborda

dicha problemática, y explora los efectos generados al aplicar un cambio en la geometría de incidencia de los rayos X primarios y la detección de los secundarios.

Atenuación y alcance de los rayos X en el estudio de una pintura de caballete mediante FRX

Cuando a una muestra la irradia un haz de rayos X, la materia lo absorbe en una proporción que depende de su naturaleza química, densidad y espesor. Conforme se absorbe el haz, su intensidad (I), disminuye respecto de su intensidad inicial (I_0), por lo que se considera que el haz se ha atenuado. Dicho fenómeno es modelado por la ley de Lambert-Beer, también conocida como ley de atenuación exponencial, cuya expresión matemática aparece en la siguiente notación donde I es la intensidad del haz de rayos X después de atravesar un estrato de espesor τ , I_0 , la intensidad inicial de dicho haz antes de su penetración en la muestra, ρ , la densidad de la muestra y μ_M , el coeficiente másico de atenuación de la muestra.

$$I = I_0 e^{-\mu_M \rho \tau}$$

Figura 2. Expresión matemática de la ley de atenuación exponencial o de Lambert-Beer

De lo anterior deriva que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie pictórica, su intensidad decrecerá en la medida en que los pigmentos lo atenúen, lo cual dependerá del coeficiente másico de atenuación de dichos pigmentos, y de la densidad y el grosor del estrato en el que el haz se haya aplicado.

El alcance de un haz de rayos X es una medida de cuánto más puede penetrar en una muestra una vez que lo haya atenuado parcialmente un primer estrato de determinado espesor: si la capa pictórica más superficial del sistema estratigráfico presenta un grosor y composición con un poder atenuante tan alto como para disminuir su intensidad hasta 0.1% de la inicial, se considera, por convención, que su alcance en el estrato subyacente es despreciable, y la información obtenida provendrá, por lo tanto, del estrato más superficial, no del sistema estratigráfico completo; evidentemente, si la intensidad del haz de rayos X no se atenuara por completo, podría alcanzar estratos subyacentes, pero con una intensidad menor, tal como se aprecia en la Figura 3.

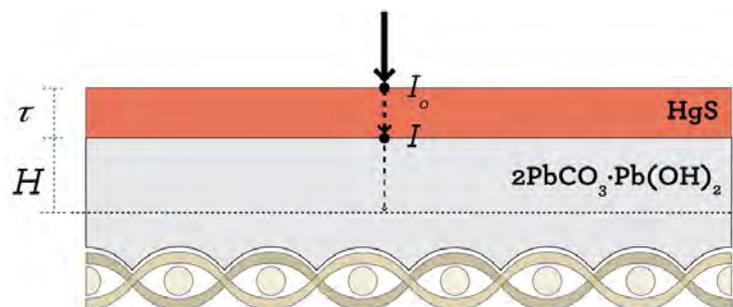


Figura 3. Representación del alcance de un haz de rayos X cuya intensidad ha disminuido tras penetrar en una capa de bermellón superpuesta a un estrato de albayalde

Para continuar con el desarrollo de este texto, se hacen necesarias dos definiciones: a) otros materiales presentes en la capa pictórica pueden absorber los rayos X secundarios, como sucede con los primarios, siempre y cuando su energía tenga un valor suficiente para llevarlos a un estado excitado, proceso que se denomina excitación secundaria; por otra parte, b) dado que son los compuestos presentes dentro de la misma

muestra los que generan la absorción, a la atenuación de la intensidad de los rayos X secundarios se la conoce como *autoatenuación*.

Relaciones de intensidad

En virtud de que cada una de las líneas pertenecientes a las series de rayos X fluorescentes de un determinado elemento presenta energías diferentes como consecuencia del proceso de autoatenuación, los pigmentos circundantes las absorberán de forma diferencial, causando en su intensidad una variación significativa, cuyo análisis permite realizar suposiciones sobre la disposición estratigráfica y grosor de los estratos pictóricos.

La variación en la intensidad de una línea espectral puede evaluarse por medio de una relación matemática conocida como *relación de intensidades*. Esta es el cociente resultante de dividir el valor de la intensidad de una señal entre el valor de la intensidad de otra señal.

$$\text{Pb} \frac{I\alpha}{I\beta} = \frac{I\alpha}{I\beta}$$

Figura 4. Relación de intensidades de las señales principales del plomo: PbL α y PbL β

Un cambio en el valor de las relaciones de intensidad respecto de lo obtenido de un estándar de referencia (*i. e.*, de una muestra de pintura de un único pigmento) sería indicativo de un fenómeno de atenuación debido a un arreglo estratigráfico particular o a la mezcla de pigmentos en un mismo estrato pictórico.

Variación en la geometría de incidencia y detección

Ahora bien, si retomamos la expresión matemática de la ley de atenuación exponencial (Figura 2), es de resaltar que el grosor (τ) juega un papel preponderante en la atenuación de los rayos X, tanto primarios como secundarios, por lo que, al aplicar una variación en la geometría de incidencia y detección, será posible alterar las trayectorias de ambas emisiones y, con ello, modificar tanto el espesor de las capas pictóricas sobre el que incidirán los rayos X primarios para generar una señal fluorescente como el que los rayos X secundarios tendrán que recorrer hasta llegar al detector.

Aunque en un equipo de FRX la fuente de rayos X se encuentra a 0° respecto de la normal, mientras que el detector se ubica a 45° , en algunos otros es posible modificar los ángulos de incidencia y detección. En la Figura 5 se ilustra el efecto que tiene esta variación sobre las trayectorias recorridas.

Como puede verse en la Figura 6, los espectros obtenidos por geometrías de irradiación-detección empleadas en esta investigación: 0° - 45° y 45° - 0° , presentan diferencias en las intensidades de las señales detectadas, las cuales se generan, precisamente, a causa de las modificaciones en las trayectorias de las emisiones, y en los consecuentes cambios en los fenómenos de atenuación, excitación, autoatenuación y excitación secundaria.

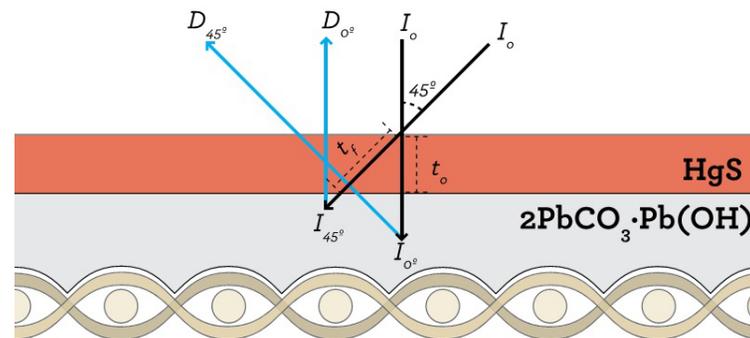


Figura 5. Cambio en las trayectorias de un haz incidente de rayos X (flechas negras) y de las señales de rayos X fluorescentes que son captadas por el detector (flechas azules) cuando se varía el ángulo de irradiación-detección con respecto a la normal de una muestra compuesta de un estrato de bermellón superpuesto a uno de albayalde

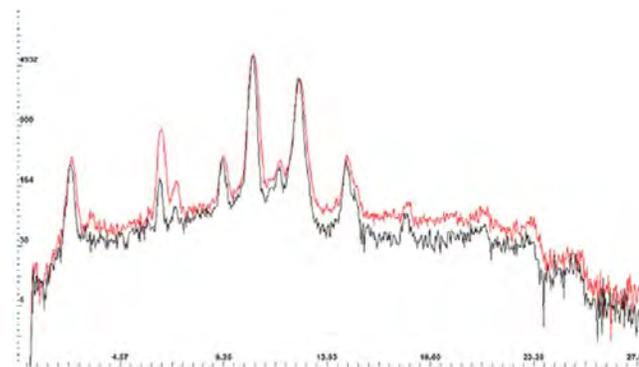


Figura 6. Espectros obtenidos de un a 0° - 45° (espectro de línea negra) y a 45° - 0° (espectro de línea roja) de irradiación-detección, de un sistema estratigráfico compuesto de tres capas: la primera de albayalde, la segunda de azul de Prusia y albayalde, y la tercera de oropimente y albayalde. El cambio en la intensidad de los diferentes picos registrados al variar la geometría de irradiación-detección es notable, particularmente en las líneas espectrales del $\text{FeK}\alpha$ (6.40 keV) y $\text{FeK}\beta$ (7.08 keV)

Cuando la fuente de rayos X primarios se encuentra a 45° respecto de la superficie pictórica, la distancia recorrida por el haz es 1.4 veces mayor que cuando se encuentra a 0°, según puede observarse. En consecuencia, el haz de rayos X primarios interaccionará con mayor cantidad de material, y generará señales de mayor intensidad en el estrato superficial que con su contraparte a 0 grados.

En el caso de las señales provenientes de los estratos subyacentes, la intensidad registrada dependerá en parte del alcance del haz de rayos X primario y, por ende, de la intensidad con la que un estrato superficial atenúa dicho haz. Suponiendo que la atenuación del estrato superficial es baja, ya sea porque posee una baja densidad, un grosor reducido o un bajo coeficiente másico de atenuación a la energía de la fuente de rayos X, el alcance en los estratos subyacentes sería considerable tanto a 0° como a 45°; en este caso, el hecho de que en la geometría de irradiación-detección 45°-0° las señales espectrales generadas en tales estratos deban recorrer una menor trayectoria hacia el detector favorecerá que se observen intensidades superiores en relación con las registradas en un ángulo de irradiación-detección de 0°-45°. Sin embargo, si la capa pictórica superficial presenta un alto poder atenuante ante estas energías, el haz de rayos X sufrirá una atenuación mayor al pasar por ella, por lo que su intensidad será mucho menor al llegar hasta el estrato subyacente, o incluso podría atenuarse en su totalidad, de manera que en los estratos subyacentes se producirá una menor cantidad de fotones de rayos X secundarios, aunque estas emisiones sufrirán una menor atenuación antes de llegar al detector. Se esperaría entonces que al evaluar el efecto de la variación en la geometría de incidencia y detección sobre las relaciones de intensidad existentes entre las principales líneas de emisión de los pigmentos constitutivos se obtendrían datos acerca del arreglo estratigráfico del punto analizado.

Metodología

Para la presente investigación se propuso un desarrollo experimental compuesto por dos fases de trabajo.² En la primera se aplicó una metodología de análisis consistente en la realización de una serie de exámenes globales y puntuales sobre una pintura del siglo XVIII, con el objeto de recrear, sobre una probeta, una serie de sistemas estratigráficos tan compleja como la de un sistema pictórico real. También se llevaron a cabo estudios de superficie mediante fluorescencia de luz UV y se aplicaron técnicas de imagen con radiación infrarroja, en cuyos resultados se basó la selección de aquellos puntos que se analizarían con FRX utilizando la variación en la geometría de irradiación-detección; tras estos estudios se hizo la toma de los cortes estratigráficos que se estudiarían por microscopía óptica con luz visible y ultravioleta (MO-Vis y MO-UV), así como con microscopía electrónica de barrido con microsonda de energía dispersiva acoplada (MEB-EDS).

Tales resultados sirvieron, en la segunda fase, para crear una probeta compuesta por diversos sistemas estratigráficos, aplicados en distintos cuadrantes (Figura 7), sobre la que, además de realizar mediciones de FRX empleando, asimismo, la variación mencionada, se obtuvieron cortes estratigráficos de los distintos cuadrantes con la finalidad de corroborar a partir de ellos la información arrojada por FRX.

Para mejorar la comprensión de los fenómenos físicos involucrados en estas mediciones y, principalmente, el efecto que tendría la variación geométrica descrita, se hicieron dos aproximaciones matemáticas a partir de la ley de atenuación exponencial destinadas, la primera, a recrear la relación entre

2 Ambas fases se ejecutaron con el apoyo del Instituto de Física y del Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte del Instituto de Investigaciones Estéticas, ambos de la Universidad Nacional Autónoma de México (IF-UNAM y LDOA-IIE-UNAM), así como del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

el grosor de los estratos pictóricos de la probeta experimental y la atenuación y alcance de un haz de rayos X primario, y la segunda, a la estimación de los grosores de dichas capas pictóricas en función del cambio en las relaciones de intensidad de las señales producidas en la imprimación. Así, el comportamiento de las relaciones de intensidad registradas en la probeta al aplicar la variación en la geometría de irradiación-detección se contrastó con lo arrojado por las aproximaciones matemáticas.



Figura 7. Apariencia de la probeta experimental una vez aplicadas la imprimación y las diferentes pinturas de pigmentos puros y mezclados utilizados en esta investigación: imprimación (IMP), albayalde (ALB), oropimente (OP), ocre de mina inglés (OM), hematita (HEM), bermellón (BER), carmín (CAR), azul de Prusia (AP), negro de humo (NH), siena tostada (ST), sombra natural (SN) y las diferentes capas pictóricas que emulan las muestras M5 (M5-CP1, M5-CP2 y M5-CP3) y M6 (M6-CP1 y M6-CP2)

Por su parte, para evaluar las variaciones en las relaciones de intensidad generadas ante el cambio de angulación, se calcularon las relaciones de intensidad mono y multielementales,³ seleccionadas en función de la composición encontrada en cada uno de los cuadrantes analizados. Posteriormente, se

³ Las relaciones de intensidad monoelementales son aquellas que se establecen entre dos señales espectrales emitidas por un mismo elemento (Fe K α /K β), mientras que las multielementales involucran señales emitidas por diferentes elementos (Fe K α /PbL α).

estimaron las variaciones porcentuales existentes entre los valores obtenidos a 45°-0° respecto de 0°-45° de irradiación-detección, tanto para la intensidad de las diferentes señales detectadas como para ambos tipos de relaciones de intensidad.

Los datos obtenidos se analizaron minuciosamente, y se compararon tanto con los valores como con las relaciones de intensidad obtenidos de la imprimación y de una serie de muestras patrón de pinturas hechas a partir de los distintos pigmentos puros.

Resultados obtenidos

Con el análisis de las variaciones ocurridas en las intensidades de las señales de interés se apreció no solo el grado de atenuación sino también la aparición o desaparición de señales, y se determinó cuáles de estas presentan una variación porcentual —positiva o negativa— y en qué magnitud, observaciones que dieron pie, por una parte, a plantear hipótesis sobre la abundancia y disposición estratigráfica de los pigmentos en el punto de análisis, y, por la otra, en conjunto con la medición de la imprimación y/o de las capas inmediatas subyacentes, a realizar inferencias cualitativas sobre el grosor de estas.

En general, se hizo evidente que aquellas señales comparativamente más intensas las generaban, en alta concentración o en capas pictóricas más gruesas, pigmentos encontrados en superficie.

Con el análisis de las relaciones de intensidad monoelementales se manifestó con claridad la atenuación de las señales emitidas por un elemento en particular, causada por la presencia de otros materiales, ya mezclados en un mismo estrato o superpuestos.

Al comparar los valores derivados del estudio de la probeta con los de la imprimación y los estándares de referencia, se ob-

tuvo, *a*) que son similares si el pigmento analizado se encuentra en superficie, puro o como material mayoritario en un estrato superficial —tendencia que es notoria si aquel se encuentra en una capa subyacente recubierta por un material que prácticamente no atenúa sus señales fluorescentes—, o

b) presentarán una variación muy ligera, si el pigmento analizado, incluso en superficie, está mezclado en baja concentración con otros más que poseen un elevado μ_M para una o ambas de las señales emitidas por él, aunque —cabe hacer notar— será muy notable si se encuentra en una capa subyacente, recubierto por un estrato compuesto de un material capaz de atenuar intensamente una o ambas de sus señales.

Respecto de las relaciones de intensidad multielementales, que, como ya se anotó, permiten evaluar con mayor claridad la intensidad de una señal en relación con la otra, las variaciones observadas en sus valores al comparar ambas mediciones dieron cuenta, a causa de la disposición estratigráfica de los pigmentos analizados, de la mayor o menor atenuación ejercida de manera preferencial sobre una de dichas señales.

Dada la selección de pigmentos empleada para la formulación de la probeta, prácticamente en todos los casos se utilizaron las relaciones de intensidad multielementales de señales emitidas por el hierro y el plomo. Con la comparación de los valores de dichas relaciones obtenidos para la imprimación con los de algunos de los cuadrantes de la probeta experimental, no deja lugar a dudas si las señales involucradas en el análisis provienen de dos pigmentos mezclados en superficie o si bien alguno de estos está superpuesto al otro.

En lo que se refiere al análisis de las variaciones porcentuales es notorio, en los tres casos, tanto si sus valores tienden a elevarse cuando las señales involucradas provienen de un pigmento presente en bajas concentraciones en un estrato superficial, y mucho mayores cuando se ubican en una capa subyacente, como si existe un mayor incremento porcentual en la

intensidad de aquellas que se atenúan más fuertemente a causa de materiales mezclados en un mismo estrato o en estratos superpuestos.

Cabe subrayar que, por los resultados obtenidos mediante las técnicas de MO-Vis y MO-UV y MEB-EDS, se corroboró que las inferencias planteadas por FRX fueron correctas, lo cual revela el potencial de esta técnica para determinar la composición de algunos pigmentos en los estratos pictóricos de una pintura de caballete.

Conclusiones

La interpretación conjunta de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta investigación permitió no solo mejorar la comprensión que se tiene de los fenómenos físicos involucrados en el análisis de FRX de un sistema estratigráfico complejo —como lo es una pintura de caballete— sino también evidenciar que mediante esta técnica analítica son realizables importantes inferencias sobre la forma en que mezclas de diferentes pigmentos se distribuyen en los estratos pictóricos.

Con la FRX los elementos presentes en una muestra se identifican mediante la obtención de su perfil elemental. La paleta cromática utilizada en la pintura de caballete novohispana la componen pigmentos que, de no existir elementos en baja concentración asociados a aquellos, muchas veces están constituidos por estos, con lo que es imposible distinguir entre un pigmento y otro.

Es por ello que, para determinar la composición de un sistema pictórico por medio de FRX, o de cualquier otra técnica espectroscópica de rayos X, es necesario formular hipótesis que relacionen cada una de las señales espectrales que se detecten con un determinado pigmento, o mezcla de estos, en función del color aparente de la zona que se ha de analizar, lo

cual requiere, además, varios conocimientos previos sobre la paleta cromática y la técnica de manufactura de la producción pictórica desarrollada en un contexto histórico y geográfico similar al de la pintura en análisis.

Ha de indicarse, asimismo, que es indispensable llevar a cabo estos estudios en el marco general de una metodología de análisis, pues los resultados que arroja el resto de las técnicas analíticas complementan y, en algunos casos, generan resultados que la sola utilización de la FRX no alcanzaría.

La interpretación de los resultados obtenidos gracias al seguimiento de las metodologías antes descritas demostró que, si se emplea la variación en la geometría de irradiación-detección, pueden realizarse inferencias concretas sobre la manera en que los diferentes pigmentos se encuentran distribuidos en los estratos pictóricos, las cuales, sin embargo, hasta el punto al que ha llegado esta investigación, se limitan a ofrecer información sobre la posición relativa y la proporción de los pigmentos encontrados en un sistema estratigráfico. Es notorio que la complejidad de los fenómenos involucrados en el análisis de FRX de un sistema estratigráfico como el que presenta comúnmente una pintura de caballete requiere más investigaciones antes de definir, con un mayor grado de refinamiento y certidumbre, la trascendencia de esta técnica.

Bibliografía

Arroyo Lemus, Elsa Minerva

2008 *Del perdón al carbón: Biografía cultural de una ruina prematura*, México: ed. de autor.

Avillez, Maria y Chryssa Vourvopoulou

2008 “Conservation of a Greek icon: Technological and methodological aspects”, en *E-conservation Magazine*, 6, Lisboa, documento disponible en <<http://www.e-conservationline.com/content/view/629/198>>, consultado el 9 de febrero de 2011.

Bacci, M., A. Casini, C. Cucci, M. Picollo, B. Radicati y M. Vervat

2003 “Non-invasive spectroscopic measurements on the ‘Il ritratto della figliastra’ by Giovanni Fattori: identification of pigments and colourimetric analysis”, en *Journal of Cultural Heritage*, 4 (4), pp. 329-336.

Bonizzoni, L., A. Galli, G. Poldi y M. Milazzo

2007 “In-situ non-invasive EDXRF analysis to reconstruct stratigraphy and thickness of Renaissance pictorial multilayers”, en *X-Ray Spectrometry*, 36 (2), marzo-abril, pp. 55-61.

Cabrera Orti, María Angustias

1994 *Los métodos de análisis fisicoquímicos y la historia del arte*, Granada: Universidad de Granada.

Keune, K., y J. J. Boon

2007 “Analytical imaging studies of cross-sections of paintings affected by lead soap aggregate formation”, en *Studies in Conservation*, 52 (3), pp. 161-176.

Higgitt, Catherine, Marika Spring y David Saunders
2003 “Pigment-medium interactions in oil paint films containing red lead or lead-tin yellow”, en *National Gallery Technical Bulletin* (24), pp. 75-95.

Juanes Barber, David, Carmen Martín de Hijas y Auxiliador Gómez Moran
2009 “Aplicaciones de la microscopía óptica y electrónica de barrido”, en Ministerio de Cultura, *La ciencia y el arte* (comp.), Madrid: MC-Secretaría General Técnica, pp. 68-80.

Mantler, Michael, y Manfred Schreiner
2000 “X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology”, en *X-Ray Spectrometry*, 29 (1), enero-febrero, pp. 3-17.
2001 “X-ray analysis of objects in art and archaeology”, en *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247 (3), pp. 635-644.

Middelkoop, Norbert, P. Noble, J. Wadum y B. Broos
1998 *Rembrandt under the Scalpel: The Anatomy Lesson of Dr. Nicolaes Tulp Dissected*, La Haya: Six Art Promotion.

Neelmeijer, C., I. Brissaud, T. Calligaro, G. Demortier, A. Hautojärvi, M. Mäder, L. Martinot, M. Schreiner, T. Tuurnala y G. Weber
2000 “Paintings-a challenge for XRF and PIXE analysis”, en *X-Ray Spectrometry*, 29 (1), enero-febrero, pp. 101-110.

Noble, P., J. J. Boon y J. Wadum
2003 “Dissolution, aggregation and protrusion. Lead soap formation in 17th Century grounds and paint layers”, en *ArtMatters. International Journal for Technical Art Historians*, 1, pp. 46-61.

Noble, P., y J. J. Boon
2007 “Metal soap degradation of oil paintings: Aggregates, increased transparency and efflorescence”, en H. Mar Parkin

(ed.), *AIC Paintings Working Group Meeting 2006: Postprints*, Thomson-Shore, Dexter, vol. 19, pp. 1-15.

Roldán García, Clodoaldo y David Juanes Barber
2008 “Fluorescencia de rayos X mediante equipo portátil aplicada al estudio y conservación del patrimonio cultural”, en Ministerio de Cultura, *La ciencia y el arte* (comp.), Madrid: MC-Secretaría General Técnica, pp. 140-150.

Siracusano, Gabriela, Rossana Kuon y Marta Maier
2005 “Colores para el milagro: Una aproximación interdisciplinaria al estudio de pigmentos en un caso singular de la iconografía colonial andina”, en *Investigación en Conservación y Restauración: II Congreso del Grupo Español del IIC*, 9-11 de noviembre, Barcelona: GEIIC, pp. 37-49.

Siracusano, Gabriela
2003 Resumen del catálogo de la exposición “Colores en los Andes. Hacer, saber y poder” disponible en <http://www.museos.buenosaires.gob.ar/dgm_investigacion.htm#siracusano>, consultado el 10 de junio de 2014.

Van Der Snickt, Geert, Koen Janssens, Olivier Schalm, Cristina Aibéo, Hauke Kloust y Matthias Alfeld
2010 “James Ensor’s pigment use: Artistic and material evolution studied by means of portable X-ray fluorescence spectrometry”, en *X-Ray Spectrometry*, 39 (2), marzo-abril, pp. 103-111.

Verma, H. R.
2007 *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques*, Berlín: Springer.