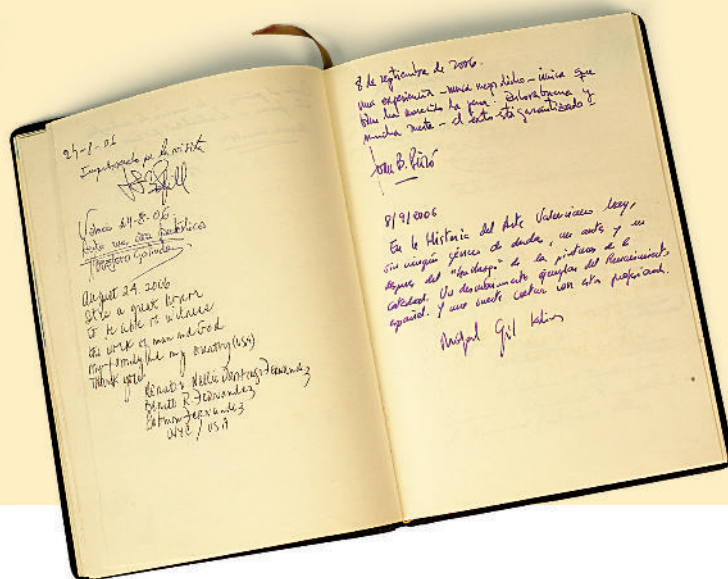




August 24, 2006  
 It is a great honor  
 to be able to witness  
 the work of man and God.  
 My family and my country (USA)  
 Thank you.

Senator Nellie Santiago-Fernandez  
 Benito R. Fernandez  
 Dolman Fernandez  
 WYC / USA

24 agost, 2006  
 És un gran honor poder presenciar el treball de l'home i de Déu. La meua família i el meu país (EUA). Gràcies.  
 Senador Neille Santiago-Fernandez  
 Estat de Nova York / EUA



# ANÀLISIS NO DESTRUCTIVES

## L'ÚS DE LA FLUORESCÈNCIA DE RAIGS X EN ART I ARQUEOLOGIA

Clodoaldo Roldán García, José Ferrero Calabuig

*NON DESTRUCTIVE ANALYSIS. THE USE OF X-RAY FLUORESCENCE IN ART AND ARCHAEOLOGY. ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY (EDXRF) IS A NON DESTRUCTIVE ANALYTICAL TECHNIQUE WITH EXCELLENT PERFORMANCE USED TO CHARACTERIZE OBJECTS OF HISTORIC AND CULTURAL INTEREST THAT, WITH THE DEVELOPMENT OF PORTABLE EQUIPMENT, ENABLES IN SITU ANALYSIS TO BE CARRIED OUT, TRANSPORTING THE ANALYTICAL EQUIPMENT TO THE WORKS OF ART, BE THEY IN MUSEUMS, CHURCHES, ARCHAEOLOGICAL EXCAVATION SITES OR CENTRES FOR CONSERVATION AND RESTORATION. HERE WE WILL PRESENT EXAMPLES OF APPLICATIONS, CARRIED OUT BY THE UNIVERSITY OF VALENCIA'S ARCHAEOMETRY UNIT "UNIDAD DE ARQUEOMETRÍA DEL INSTITUTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES (ICMUV)" USING PORTABLE EDXRF SPECTROMETERS, WHICH GIVE AN IDEA OF THEIR ANALYTICAL POTENTIAL FOR CHARACTERIZING GOODS OF CULTURAL INTEREST.*

L'anàlisi científica del patrimoni cultural es remunta a finals del segle XVIII, quan es van realitzar estudis sobre la composició química de monedes, aliatges i vidres mitjançant mètodes gravimètrics i aplicant noves tècniques per a la separació de coure, plom i estany. Per fer aquestes anàlisis es requeria una gran quantitat de mostra, el que, unit al caràcter destructiu d'aquests processos, explica la reacció adversa dels restauradors i conservadors.

Amb el desenvolupament de les tècniques microquímiques a començament del segle XX s'aconsegueix reduir la quantitat de mostra necessària per fer les anàlisis, alhora que s'obté informació sobre els components orgànics i inorgànics. És a partir de les primeres dècades del segle XX quan un gran nombre de laboratoris, inclosos els dels museus, s'especialitzen en la investigació de les tècniques i materials emprats en la confecció del patrimoni cultural.

Durant la segona meitat del segle XX, i coincidint amb el desenvolupament de l'electrònica, es produeix una vertadera explosió de noves tècniques analítiques i instrumentals que obren noves perspectives en l'estudi de materials arqueològics i obres d'art.

La particularitat de les obres d'art, peces úniques d'incalculable valor històric i artístic, imposa severes limitacions a les tècniques analítiques que s'apliquen per caracteritzar-les, per la qual cosa un aspecte important ha de ser la capacitat de no ser ni agressives ni destructives per a l'obra. Una tècnica que compleix amb aquests requisits és la fluorescència de raigs dispersiva en energia (EDXRF), que ha estat àmpliament aplicada en la caracterització del patrimoni cultural des de final dels anys cinquanta i que es va convertir, a partir dels anys setanta, en una eina de gran utilitat als museus i als centres de conservació i restauració.

La miniaturització, durant l'última dècada, de les fonts de raigs X i dels nous detectors de semiconductor refrigerats termoelèctricament ha permès desenvolupar sistemes d'anàlisi EDXRF versàtils, portàtils i fàcilment transportables que possibiliten la

realització d'anàlisis multielementals *in situ*, sense prendre mostres, cosa que evita els desplaçaments dels objectes, que, a més de ser extremadament costosos, els poden malmetre. Així, doncs, podem considerar que l'EDXRF és una tècnica ben consolidada per a l'anàlisi

**«LA PARTICULARITAT DE LES OBRES D'ART IMPOSA SEVERES LIMITACIONS A LES TÈCNiques ANALÍTiques. UN ASPECTE IMPORTANT HA DE SER LA CAPACITAT DE NO SER NI AGRESSIVES NI DESTRUCTIVES»**



no destructiva, qualitativa i quantitativa d'elements químics presents en objectes del patrimoni cultural com ara pigments, ceràmica, vidre, aliatges metàl·lics, paper, etc.

## ■ PRINCIPI FÍSIC I INSTRUMENTACIÓ

La fluorescència de raigs X (XRF) és la radiació electromagnètica originada per les transicions electròniques que tenen lloc entre capes profundes de l'estructura atòmica dels àtoms. Aquestes transicions són induïdes per radiació electromagnètica o partícules carregades. La radiació XRF emesa és característica dels elements químics presents en la mostra i la seua intensitat varia amb l'abundància d'aquests en la mostra analitzada.

Els espectròmetres EDXRF consten d'un generador de raigs X que emet la radiació que excita la fluorescència de la mostra, un detector de la radiació de fluorescència emesa per la mostra en ser excitada pels raigs del generador i un sistema d'adquisició i processament del senyal electrònic generat en el detector que ens dona informació de l'energia i intensitat de cada línia de fluorescència de l'espectre.

Les configuracions portàtils dels espectròmetres estan dissenyades per realitzar anàlisis no destructives *in situ* i constitueixen sistemes simplificats en què prima la reducció de pes i les dimensions. La font de radiació primària és, normalment, un tub de raigs X les característiques del qual són determinants en el procés de mesura. Quant al sistema de detecció, hi ha diferents opcions basades en la utilització de detectors de semiconductors. En particular, el desenvolupament en les últimes dècades de detectors de semiconductors refrigerats per efecte Peltier ha permès disposar de sistemes reduïts amb bones prestacions que no necessiten líquids criogènics, cosa que n'incrementa la portabilitat.

Entre els avantatges dels espectròmetres portàtils EDXRF podem assenyalar que, d'una banda, permeten desplaçar l'espectròmetre on es troba l'obra d'art, que així no cal traslladar. D'altra banda, no cal prendre mostres sobre l'obra, ja que és una tècnica d'anàlisi no destructiva, de manera que l'obra no pateix agressions i queda inalterada després del procés d'anàlisi. Finalment, podem assenyalar que se n'obté una informació multielemental, és a dir, s'identifiquen simultàniament els elements químics presents en la mostra en concentració suficient perquè puguin ser detectats.

No obstant això, mitjançant l'equip portàtil, l'espectrometria EDXRF està subjecta a distintes limitacions. Així,

## «L'EDXRF ÉS UNA TÈCNICA BEN CONSOLIDADA PER A L'ANÀLISI NO DESTRUCTIVA, QUALITATIVA I QUANTITATIVA D'ELEMENTS QUÍMICS PRESENTS EN OBJECTES DEL PATRIMONI CULTURAL»

doncs, és difícil detectar elements lleugers amb nombre atòmic inferior al del fòsfor ( $Z < 15$ ). A més, és una tècnica d'anàlisi elemental, és a dir, permet identificar elements químics però no els compostos o molècules de què aquests formen part. Un altre aspecte que cal tenir en compte és que, a causa de l'atenuació que pateixen els raigs X en travessar mitjans materials, la informació queda restringida a les capes

superficials de l'objecte analitzat (fins a unes quantes desenes de micres). Finalment, per realitzar anàlisis quantitatives és necessari considerar l'efecte matriu, és a dir, tenir en compte que la intensitat de l'emissió fluorescent de cada element és determinada no sols per la seua concentració sinó també per la matriu en què es troba immers l'element químic.

## ■ APLICACIONS

L'ús d'espectròmetres EDXRF portàtils està cada vegada més estès en el camp de l'anàlisi d'objectes del patrimoni cultural. La portabilitat, unida al caràcter no destructiu de la tècnica, permet accedir a obres d'art que no han estat mai analitzades, i fa d'aquesta tècnica una eina excel·lent de suport per a conservadors i restauradors perquè aporta informació en temps real. Els materials susceptibles de ser analitzats mitjançant EDXRF són molt variats, i també ho són tant els problemes de conservació que es poden abordar com les preguntes a què es pot respondre.

Materials:	Preguntes sobre:	Problemes de conservació:
Metalls	Procedència	Tecnologia de producció
Ceràmiques	Datació	Tecnologia de soldadures
Pedres	Rutes comercials	Tractaments de superfície
Marbres	Autenticació	Corrosió
Pedres precioses	Origen	Decoloració
Fusta	Tecnologia	Pàtines
Paper	...	Deteriorament ambiental
Cuir		...
Porcellana		
Vidres		
Tintes		
Pigments		

Materials i qüestions freqüents a les quals l'EDXRF pot donar resposta.

En els següents apartats es presenten exemples d'aplicacions, realitzades per la Unitat d'Arqueometria de l'Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València (ICMUV) mitjançant espectròmetres EDXRF

portàtils, que ens donen una idea de les seues potencialitats analítiques en la caracterització de materials del patrimoni històric i cultural.

#### ■ ELS PIGMENTS DEL RETAULE “EL DUBTE DE SANT TOMÀS”

*El dubte de sant Tomàs* (Marçal de Sax, 1400), que es troba a la catedral de València, és un oli sobre taula que presentava danys ocasionats per un incendi produït a la Seu durant la Guerra Civil espanyola. La restauració, realitzada pel Centre Tècnic de Restauració de la Generalitat Valenciana, s’ha complementat amb anàlisi EDXRF dels pigments de les zones en bon estat de conservació i de les zones deteriorades.

La zona més malmesa correspon a la túnica de sant Tomàs. Les altes temperatures assolides durant l’incendi van provocar l’aparició de bombolles a la capa pictòrica superficial, degudes probablement a la utilització d’un aglutinant gras amb el pigment. Aquesta zona va ser objecte d’una intervenció anterior que va eliminar pràcticament tota la capa pictòrica i tan sols va deixar algunes restes del pigment original. En els espectres EDXRF de les zones que han conservat la capa de pigment es pot observar que el coure i el plom són els elements majoritaris, mentre que el ferro i el calci són minoritaris. En els espectres EDXRF de les zones en què es va eliminar la capa pictòrica apareix el plom com a element majoritari i es detecta coure (restes de la capa pictòrica original), ferro i calci com a elements minoritaris. De la comparació d’aquests dos espectres es dedueix que el pigment utilitzat a la túnica va ser l’atzurita (carbonat bàsic de coure) i que la preparació de la taula sobre la qual es va aplicar la capa pictòrica va tenir com a component principal el blanc de plom o cèrussa.

Una altra dada significativa d’aquesta obra és que el plom és un element present en tots els punts analitzats excepte a la túnica ataronjada i en els daurats. Pel que fa als daurats, l’absència de plom es justifica perquè el pa d’or (làmina prima) s’aplicava sobre un bol d’argila que fa de substrat. Però, per què a la zona que decora el pigment taronja no es detecta plom? L’anàlisi EDXRF revela que l’autor va fer servir un pigment taronja a base d’arsènic (probablement realgar) matisat amb un pigment de mercuri (vermelló). L’absència de plom en aquesta zona indica que l’autor coneixia la incompatibilitat entre els pigments d’arsènic i de plom. L’aplicació

«ELS ESPECTRÒMETRES  
PORTÀTILS EDXRF  
PERMETEN REALITZAR  
ANÀLISIS “IN SITU” QUE  
EVITEN DE TRASLLADAR  
LES OBRES D’ART»



Retaule *El dubte de sant Tomàs* (Marçal de Sax, 1400, Catedral de València) abans de ser restaurat. El punt 1 assenyalava la zona alterada sense capa pictòrica. El punt 2, la zona amb capa pictòrica original de color blau i el punt 3, la zona amb capa pictòrica original de color taronja.

d’ambdós tipus de pigments causaria, amb el temps, la degradació d’aquella capa pictòrica.

#### ■ ELS ALIATGES DEL TRESOR DE XEST

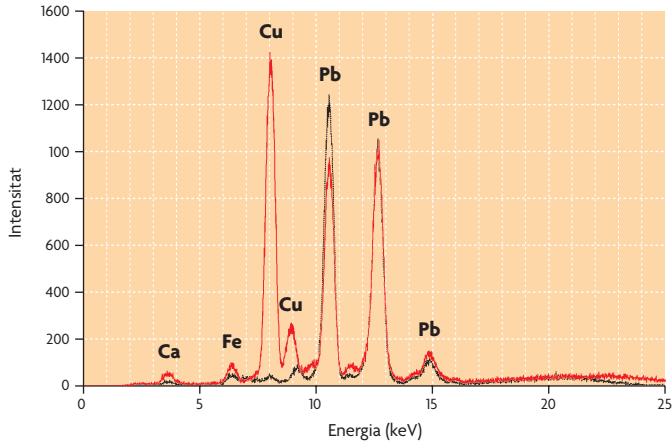
Es tracta d’un conjunt de peces d’or representatives de les joies de la societat ibèrica de la regió edetana datades entre els segles IV i III aC. El Tresor de Xest (València) es conserva al Museu d’Història de València i està integrat per un collar (torques), tres penjolls i una fibula. A fi de caracteritzar els aliatges d’or utilitzats per manufacturar aquestes peces es va procedir a realitzar anàlisi EDXRF *in situ* al Museu d’Història de València mitjançant un espectròmetre portàtil. La interpretació dels espectres EDXRF i la comparació amb aliatges patró ens ha permès caracteritzar els aliatges de les peces que integren el tresor.

Els resultats dels 16 punts analitzats mostren or, coure i argent

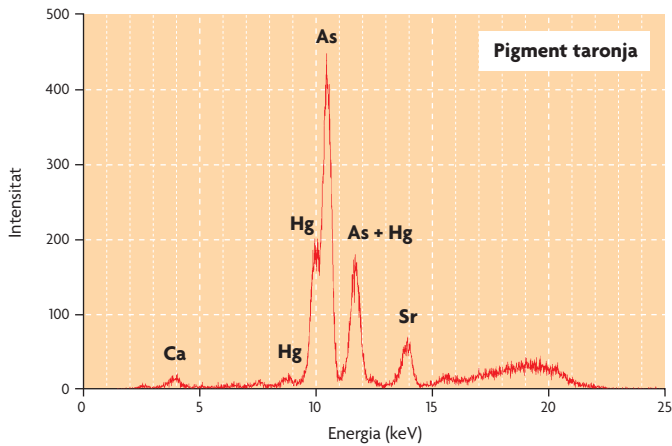


© Museu de la Catedral de València

Marçal de Sax. Retaule *El dubte de sant Tomàs*, 1400. Tremp sobre taula, 74 x 114 cm. Aspecte del retaule després de la restauració realitzada pel Centre Tècnic de Restauració de la Generalitat Valenciana.



Espectre EDXRF de la zona deteriorada del retaule *El dubte de sant Tomàs* (Marçal de Sax, 1400, Catedral de València). Línia negra (punt 1 de la imatge de la pàgina anterior): capa sense pigment. Línia roja (punt 2): capa amb pigment original.



Espectre EDXRF del pigment taronja (punt 3) del retaule *El dubte de sant Tomàs* (Marçal de Sax, 1400, Catedral de València).

com a elements constituents de l'aliatge. El collar i els penjolls van ser elaborats fent ús d'un aliatge amb un 90% d'or, un 5% d'argent i un 5% de coure. S'han detectat singularitats quant a la composició de l'aliatge en el punt 11 de torques, on es va mesurar una zona de soldadura. Hem d'assenyalar que no s'ha pogut accedir a altres punts de soldadura diferents a l'assenyalat anteriorment a causa, d'una banda, de dificultats associades a les seues disposicions geomètriques i, d'una altra, perquè la grandària del feix era major que la de la zona de soldadura, la qual cosa ens impedia acotar amb precisió el punt d'anàlisi. Els punts 14, 15 i 16 de la taula adjunta, que corresponen a la fibula, presenten un augment de la llei de l'argent (11% en pes) i una disminució de la de l'or (84% en pes) en comparació amb els aliatges del collar i els penjolls, possiblement amb el propòsit d'acon-



Components del Tresor de Xest amb indicació dels punts analitzats mitjançant EDXRF.

seguir major resistència mecànica, atès el seu caràcter funcional.

Els resultats analítics s'assemblen als d'altres produccions d'orfebreria de la Península Ibèrica; s'observa una afinitat amb la producció tartesicoturdetana més tardana, no sols en les proporcions de l'aliatge, sinó també en les tècniques de decoració de repussats, cisellats i gravats.

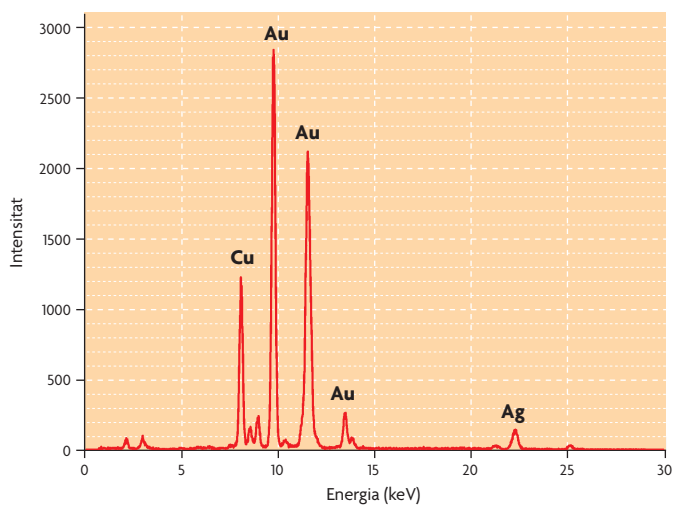
#### ■ ELS PIGMENTS DE BLAU COBALT EMPRATS EN CERÀMICA VALENCIANA DELS SEGLES XIV-XX

De les produccions de pisa medieval valenciana, la que ha estat menys estudiada, a pesar de ser la més nombrosa, és la decorada en blau. Les terrisseries medievals valencianes de Manises i Paterna, entre altres, van produir una ingent quantitat de pisa decorada en blau, un producte utilitari de difusió massiva que s'estén fins a temps moderns.

Quin tipus de minerals de cobalt es van utilitzar en la decoració blava? D'on procedia el mineral? Les respostes a aquestes i altres qüestions cal cercar-les en l'estudi sistemàtic i exhaustiu del pigment blau usat en la pisa valenciana des de començament del segle XIV fins als temps moderns.

Un tall estratigràfic d'una àrea sense policromia d'una ceràmica tipus consta d'una capa de vidriat (de grossà-





Espectre EDXRF característic de l'aliatge Au-Cu-Ag del Tresor de Xest. S'hi pot veure clarament la presència predominant dels pics associats a l'or (Au) i de pics de menor intensitat associats al coure (Cu) i l'argent (Ag).

PUNT	PEÇA	Cu (%)	Ag (%)	Au (%)
Xest01	torques	6 ± 1	5 ± 1	89 ± 4
Xest02	torques	5 ± 1	6 ± 1	89 ± 4
Xest03	torques	6 ± 1	5 ± 1	90 ± 4
Xest04	torques	5 ± 1	5 ± 1	89 ± 4
Xest05	cilindre penjant A	3,9 ± 0,6	5 ± 1	91 ± 4
Xest06	cilindre penjant A	1,8 ± 0,3	4,5 ± 0,8	94 ± 5
Xest07	cos penjant A	3,7 ± 0,6	5 ± 1	91 ± 4
Xest08	quadrat penjant B	4,7 ± 0,8	4,5 ± 0,8	91 ± 4
Xest09	cilindre penjant B	4,9 ± 0,8	4,4 ± 0,8	91 ± 4
Xest10	cos penjant B	5 ± 1	4,8 ± 1,1	90 ± 4
Xest11	soldadura penjant C	10 ± 2	16 ± 3	74 ± 4
Xest12	cilindre penjant C	3,1 ± 0,5	5 ± 1	92 ± 5
Xest13	cos penjant C	3,5 ± 10,6	4,6 ± 0,8	92 ± 5
Xest14	fibula	5,1 ± 0,8	11 ± 2	84 ± 4
Xest15	fibula	4,8 ± 0,8	11 ± 2	85 ± 4
Xest16	anella fibula	5,7 ± 0,9	12 ± 2	83 ± 4

Composició (% en pes) de l'aliatge en cadascun dels punts analitzats del Tresor de Xest.

ria inferior a 200 μm en les mostres analitzades) sobre el cos ceràmic, mentre que una àrea amb pigment blau mostra que aquest s'ha incorporat per difusió en la matriu vítria. Per tant, l'espectre EDXRF d'una zona pintada de blau conté informació simultània dels elements que integren el vidriat, el pigment de cobalt i el cos ceràmic. Per diferenciar els elements del pigment cal comparar, per tant, l'espectre EDXRF d'una àrea amb vidriat, pigment i cos ceràmic amb l'espectre EDXRF d'una àrea amb només vidriat i cos ceràmic.

A partir d'aquesta metodologia, aplicada a un conjunt de 72 peces i fragments ceràmics amb decoració blava

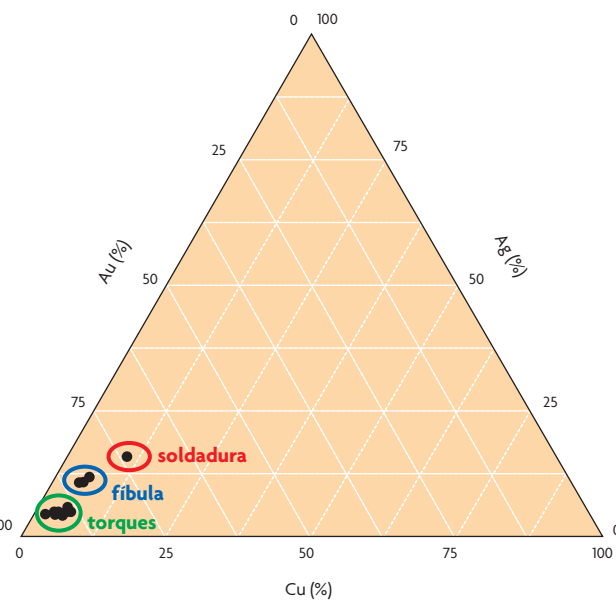
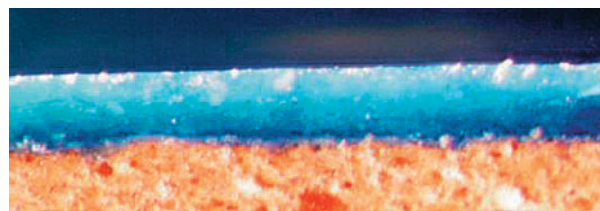


Diagrama ternari dels constituents de l'aliatge del Tresor de Xest.



Tall estratigràfic d'una ceràmica vidriada amb decoració blava cobalt. En la part inferior s'observa el cos ceràmic i sobre aquest, el pigment blau cobalt difós en el vidriat.

i diferents cronologies s'han identificat sis elements, a més del cobalt, associats a aquests pigments blaus: manganès, ferro, níquel, coure, zinc i arsènic. A més, s'han pogut classificar els distints pigments en quatre grups diferenciats.

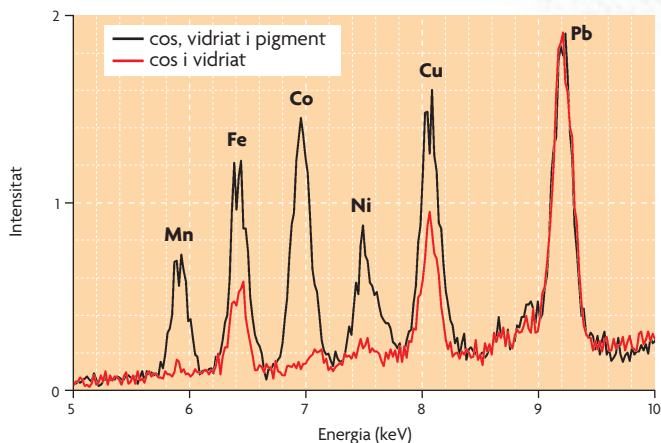
a) Associacions que contenen zinc. S'han trobat en ceràmiques dels segles XIV i XV. La baixa i negativa correlació que té amb el ferro i el cobalt indica que és un element afegit al pigment.

b) Associacions que contenen manganès. Aquest element no està correlacionat amb els altres elements presents en el pigment, la qual cosa suggereix que s'hi ha afegit. La funció més probable és la d'impedir que el cobalt es difongui durant la cocció, o la d'evitar que aparegui alguna coloració deguda a la presència de ferro. La presència d'aquest element també pot ser deguda a la utilització d'asbolites (minerals de cobalt amb manganès) com a matèria primera.

c) Associacions que contenen níquel. Es presenten associacions amb cobalt i coure en mostres dels segles XIV, XV i XVI, mentre que les associacions només amb cobalt s'han trobat en mostres del XV al XIX.



© C. Roldán



Identificació dels elements químics característics del pigment blau cobalt a partir de la comparació dels espectres d'una zona de vidriat sense pigment (línia roja) i una altra amb pigment (línia negra).

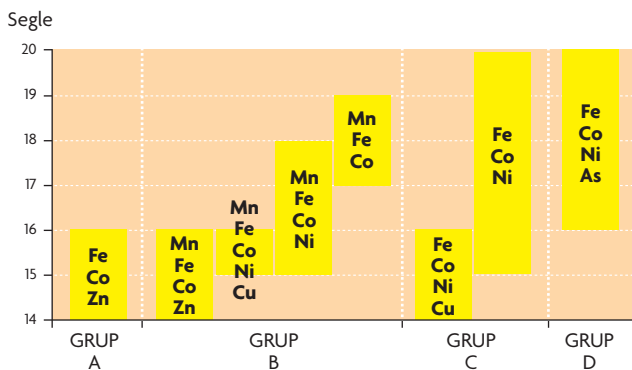


Diagrama comparatiu amb la cronologia i agrupació dels elements característics del pigment blau-cobalt utilitzat en ceràmiques valencianes.

d) Associacions que contenen níquel-arsènic. S'observa que els pigments de cobalt n'incorporen a partir del segle XVI. Els pigments de cobalt dels grups C i D podrien haver estat elaborats a partir de minerals com eritrina ( $[\text{Co}, \text{Ni}]_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) i esmaltina ( $[\text{Co}, \text{Ni}]\text{As}_{3-2}$ ) que van ser sotmesos a diferents processos, en què un escalfament a altes temperatures pot provocar la volatilització de l'arsènic. El fet que el segle XVI marqués una frontera entre els grups C i D coincideix amb un refinament de la tècnica de preparació del pigment que va possibilitar l'ús

de temperatures més baixes, procediment que va evitar la volatilització de l'arsènic i va facilitar que s'incorporara al pigment.

Actualment, la investigació es dirigeix a ampliar la caracterització dels pigments de cobalt de les mostres analitzades amb dades objectives que puguin ser correlacionades amb els minerals de les explotacions mineres per, d'aquesta manera, identificar-ne la procedència. Una possible font d'aprovisionament de minerals de cobalt per a l'elaboració d'aquests pigments ceràmics devien ser els petits jaciments locals, no catalogats, pròxims a les terrieries valencianes, com les explotacions a cel obert de Xóvar a Castelló. No obstant això, no pot descartar-se *a priori* la utilització de minerals produïts tant en els grans centres exportadors d'Iran i Alemanya, catalogats des de l'antiguitat i comercialitzats pels mercaders venecians, com en les explotacions mineres de Saragossa, Granada o Osca.

## CONCLUSIONS

Al llarg d'aquestes ratlles hem tractat de donar una visió de les possibilitats analítiques de la fluorescència de raigs X mitjançant equips portàtils en diferents àrees del patrimoni cultural. Com que és una tècnica no destructiva i que no exigeix prendre mostres, és idònia per a l'anàlisi química elemental *in situ* d'aquells objectes en què, per diferents motius, la presa de mostres és inviable. A més, com que és tan ràpid, permet fer rastreigs molt amplis dels objectes que proporcionen una informació molt útil que permet avaluar la necessitat o no d'anàlisis complementàries amb presa de mostra.

Si bé la síntesi d'aquest text és obra dels firmants, els treballs que li donen contingut són el fruit de col·laboracions pluridisciplinàries en què, a més dels autors, han participat excel·lents professionals als quals volem retreure tribut. Les anàlisis de retauls medievals han comptat amb la col·laboració inestimable del Dr. David Juanes Barber, Manuel Marzal, Julián Almirante i Pilar Ineba, membres del Departament de Conservació i Restauració del Museu de Belles Arts de València. La professora María Luisa de la Bandera, de la Universitat de Sevilla, va tenir la iniciativa d'analitzar el Tresor de Xest per complementar els estudis sobre forma i tipologia que ella havia iniciat. L'estudi del blau cobalt en la ceràmica valenciana ha estat possible gràcies a la col·laboració establerta amb Jaume Coll Conesa, director del Museu Nacional de Ceràmica i Arts Suntuàries «González Martí», que va seleccionar i va contextualitzar les mostres ceràmiques analitzades. ☺

Clodoaldo Roldán García, José Ferrero Calabuig, Institut de Ciència dels Materials (ICMUV), Universitat de València.

