

IDENTIFICACIÓN DE PROCEDENCIAS MEDIANTE TÉCNICAS NO INVASIVAS: PRIMEROS RESULTADOS.

Desarrollo de un sistema para medir fosforescencia en piezas histórico-artísticas como criterio en la identificación de la procedencia del material:
construcción del equipo físico y primeras medidas sobre alabastros y mármoles

“Provenances’ identification through non-invasive techniques: initial findings.

Development of a system to measure phosphorescence in artistic-historical pieces to identify the material provenance: physical machinery building and alabaster and marble’s first measures.”

J. Gisbert Aguilar, A.I. Sánchez-Cano, C. Morte García, A. Muñoz del Pozo*

Recibido: 11-6-2019

Aceptado: 30-7-2019

Resumen

Se ha construido un aparato para medir fosforescencia en mármoles y alabastros de usos estatuarios. El aparato se prueba con éxito y describimos los protocolos para las medidas y realizamos determinaciones en una amplia muestra de mármoles (39) y alabastros (30) de la península Ibérica. En el caso de los mármoles, la fosforescencia es siempre muy parecida, mientras que en el caso de los alabastros es mucho más variada y susceptible de permitir identificaciones precisas de la procedencia del material. Como ejemplo se realiza la identificación de la procedencia del alabastro del *Oratorio de San Jerónimo penitente* del Museo Nacional del Prado.

Palabras clave: *Identificación, Cantera de procedencia, Medida de fosforescencia, Alabastro, Mármol.*

Abstract

An instrument has been constructed to measure phosphorescence in marbles and alabasters of statuary uses. The apparatus is successfully tested and we describe the protocols for the measurements and we make determinations in a large sample of marbles (39) and alabasters (30) of the Iberian Peninsula. In the case of marbles, the phosphorescence is always very similar while in the case of alabaster it is much more varied and capable of allowing precise identifications of the origin of the

* J. Gisbert Aguilar, Dpto. Ciencias de la Tierra. gisbert@unizar.es. A.I. Sánchez-Cano, Dpto. de Física Aplicada. anaisa@unizar.es. C. Morte García, Dpto. de Historia del Arte. cmorte@unizar.es. A. Muñoz del Pozo, Dpto. Ciencias de la Tierra. amdpozo@unizar.es. Universidad de Zaragoza. Este artículo se enmarca entre las iniciativas del proyecto de excelencia i+d+i del Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (HAR 2015-66999-PH).

material. As an example, the identification of the alabaster origin of the *Oratorio de San Jerónimo penitente* of the Museo Nacional del Prado is carried out.

Keywords: *Identification quarry of origin, Measurement of phosphorescence, Alabaster, Marble.*

Introducción

Dentro de las investigaciones para identificar la procedencia del material pétreo en obras de arte, siempre han sido de especial interés las técnicas no invasivas. En este campo, la fluorescencia y la fosforescencia del material ocupan un lugar destacado. Las pruebas de fluorescencia con longitud de onda larga y corta de ultravioleta (UV) son interesantes en materiales pétreos, pero adolecen de un inconveniente: la rugosidad de la superficie influye mucho en la respuesta y tener que pulimentar la superficie de la pieza histórica supone un tratamiento bien inaceptable o bien agresivo. Esta agresividad se sitúa al mismo nivel que otras pruebas que requieren extracción de muestra y que, en muchos casos, dan la misma información o incluso una más relevante.

No obstante, hemos comprobado que la fosforescencia no sufre modificación sustancial con la rugosidad de la superficie y el único requisito para realizar la medida de forma repetitiva es que la superficie esté limpia y sin tratamiento superficial. La limpieza con agua destilada sí es un tratamiento asumible en la mayoría de los casos y hace que la fosforescencia pueda emplearse de forma generalizada.

Antecedentes

La fluorescencia y la fosforescencia son dos tipos de fotoluminiscencia, es decir, son sucesos en los que la energía de activación del proceso tiene origen electromagnético¹. En la primera, una sustancia absorbe energía en forma de radiación electromagnética del espectro UV para luego emitir parte de esta energía en la misma forma, pero en longitudes de onda más largas, habitualmente en espectro visible. La fosforescencia es un proceso similar al anterior, aunque la diferencia fundamental entre ambas es el tiempo en el cual se finaliza el ciclo completo. La fluorescencia tiene una duración igual al tiempo de excitación mientras que en la fosforescencia se libera la energía absorbida de forma más lenta y puede observarse una vez detenida la excitación². La luminiscencia en minerales se suele asociar a tres causas principales: luminiscencia intrínseca a la composición del mineral, luminiscencia por impurezas en el material o luminiscencia por inclusión en el mineral de sustancias, habitualmente orgánicas³. Al aplicar este tipo de ensayos a minerales, se descubre que muchos de ellos tienen una

1 Stokes, 1852: 463-562.

2 Valeur / Berberan-Santos, 2011: 731-738.

3 Taga / Kono / Yamashita, 2011: 169-174. Eaton-Magaña / Breeding, 2016: 2-17. Gaft / Nagli / Panzer / Waychunas / Porat, 2008: 158-167. Liu / Shi / Wang, 2014. Fritsch / Megaw / Spano / Chauviré / Rondeau / Gray / Hainschwang / Renfro, 2015: 490-508.

respuesta variable en función del lugar de procedencia. En realidad, la variabilidad es función de pequeñas cantidades de elementos introducidos en la red cristalina y que condicionan la emisión foto-luminiscente; estos elementos traza suelen ser característicos de las condiciones de formación del mineral en un entorno geográfico determinado, por lo que posibilitan su adscripción espacial y temporal al mismo⁴. Actualmente, este tipo de técnica se aplica en la identificación de la procedencia de gemas, campo donde ha adquirido un gran desarrollo. En las rocas el proceso resulta más complejo porque, obviamente, el espectro de emisión es resultado de la suma de los espectros de emisión de todos los minerales presentes⁵ y, en general, la composición/textura de la matriz es notablemente más compleja. Hasta el presente no hay prácticamente datos publicados al respecto excepto en espeleotemas⁶; esta comunicación es la primera que trata directamente el tema.

Metodología en la construcción del equipo instrumental

Construcción del sistema de medida

En primer lugar, necesitábamos una fuente de excitación que proporcionara una intensidad convenida durante un cierto tiempo y, en segundo lugar, que fuese estándar. Era preciso irradiar la muestra con las longitudes de onda que provocan la excitación (variable según el tipo de muestra). Las lámparas de UV que poseíamos (una de onda corta y otra de onda larga) eran una fuente de intensidad aceptable pero relativamente monocromáticas. Además, su interruptor manual daba problemas para regular con exactitud el tiempo de irradiación.

Nos decantamos por emplear un flash que emitiera un espectro muy amplio de longitudes de onda con gran intensidad. De esta forma resolvíamos los tres problemas con una misma actuación. Fuera cual fuera la longitud de onda necesaria para excitar la muestra, esta se encontraba siempre en la fuente de emisión, la intensidad era grande y el tiempo de excitación es siempre el mismo y está estandarizado.

Seguidamente, procedimos a construir una caja negra con cámara de vídeo y flash integrados y con una ventana abierta en posición opuesta a la cámara de vídeo. Lo llamaremos “equipo de captura”. Se usó un flash modelo “Metz 30BCT4 Mecablitz” y una cámara deportiva GoPro National Geographic Full HD ActionCam de 12Mp para la excitación y captura de imágenes (se capturan a máxima resolución). Las características de esta cámara permitieron grabar en vídeo las secuencias de excitación y fosforescencia, en formato AVI 1920x1080 píxeles, a 30 f.p.s. Se calibró la cámara con una serie de 12 patrones de color para confirmar la correcta medida de las coordenadas $L^*a^*b^*$ y se encontró que la desviación promedio en L^* fue del 15% para el iluminante D65-2° (Fig. 1).

4 Sinh / Osanai / Lenz / Nakano / Adachi / Belousova / Kitano, 2019: 1-18.

5 Bruce / Kopylova / Longo / Ryder / Dobrzhinetskaya, 2011: 14-22. Pandit / Kumar / Mohapatra / Bangotra / Mehra / Singh, 2019: 212-221.

6 Shopov, 2004: 25-33.

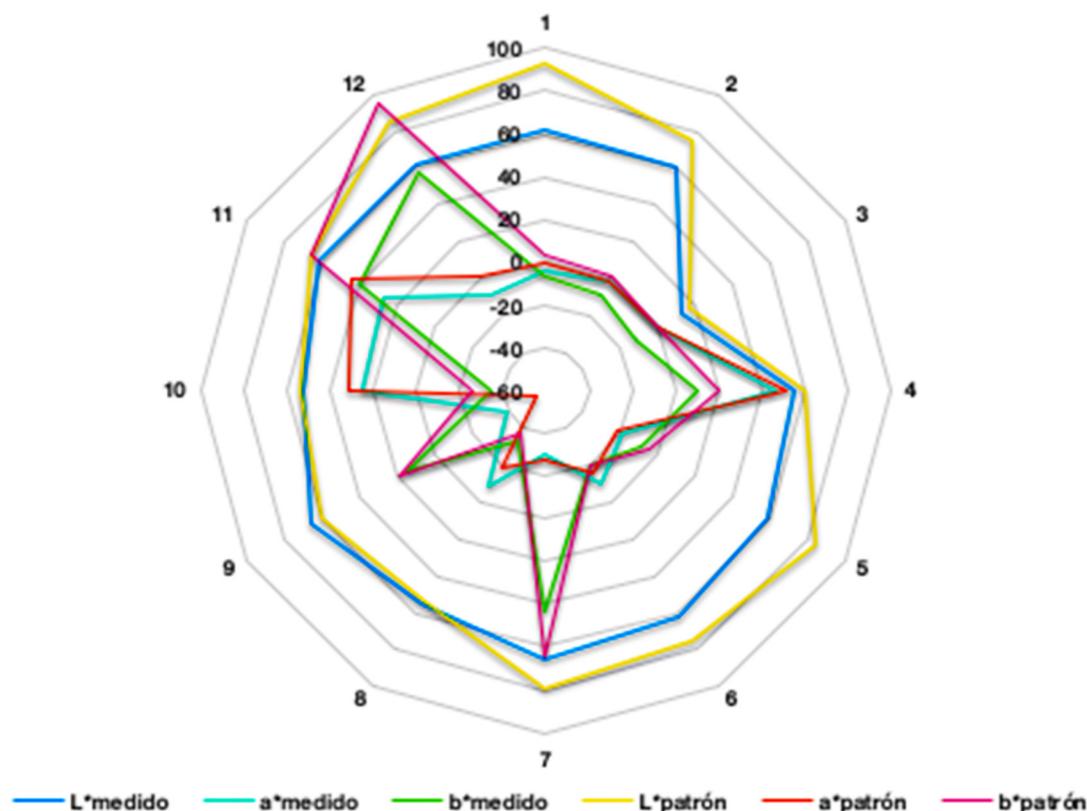


Fig. I. Desviación del registro del color en la cámara empleada frente a medidas estándar. Resultados de la medida de los patrones de color con la cámara GoPro National Geographic. Patrones de color NCS: 1. S 0500-N; 2. S 2500-N; 3. S 9000-N; 4. S 0565-R; 5. S 0530-B50G; 6. S 0540-B; 7. S 0565-G50Y; 8. S 1565-B; 9. S 1565-G; 10. S 0580-Y50R; 11. S 0580-Y50R; 12. S 0580-Y. Valores nominales $L^*a^*b^*$ de los patrones NCS para el iluminante D65, observador 2.º y medidas realizadas con la cámara GoPro.

Protocolos de registro y procesado

- 1.º Encendido de la cámara de vídeo y posicionamiento del “equipo de captura”.
- 2.º Disparo del flash y apagado de la cámara.
- 3.º Descarga del vídeo y procesado del mismo en los siguientes pasos:
 - a) Descomponer el vídeo en pictogramas *.jpg y selección de los pictogramas con registro fosforescente.
 - b) Medida del tiempo total de fosforescencia
 - c) Sobre la imagen *.jpg de máxima fosforescencia, establecer la *pauta de fosforescencia* referida a estos cuatro patrones:
 1. Homogénea
 2. Heterogénea zonada
 3. Heterogénea en parcheado
 4. Heterogénea reticulada
 - d) Usando el programa de software libre “ImageJ” medimos las coordenadas $L^*a^*b^*$ delimitando un sector homogéneo de 30.000x20.000 píxeles calculando el valor medio y la desviación estándar. Luego, se transforman en: tono $h = \tan^{-1} \frac{b^*}{a^*}$ y croma $c = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$, ya que el valor angular h es el que permite medir mejor la diferencia de longitud de onda en la emisión.

En el registro detallaremos si se produce una segunda emisión de luz pasado un tiempo después de la primera respuesta. En algún caso se ha detectado, pero para tratar mejor el “doblete” de emisión en

una misma muestra hay que ir a colocar un flash con distintas intensidades y hacer varios registros. Esto no lo hemos puesto a punto todavía en nuestro prototipo.

Con los equipos empleados, las imágenes capturadas del vídeo corresponden a intervalos de 0,1 segundos (s). En la mayoría de los casos los intervalos de emisión han sido muy cortos: entre 0,1 y 0,4 s. Consecuentemente, no se han conseguido medidas precisas del intervalo temporal de emisión. Así tal como realizamos ahora los registros, cada muestra queda caracterizada por:

- 1.º Pauta de fosforescencia
- 2.º Color de fosforescencia (primando los valores h y L*)

Reproducibilidad de los registros

Se repitieron numerosas medidas para evaluar la reproducibilidad con resultados positivos. Así, la distancia del flash a la muestra, la intensidad del flash y la distancia de la cámara de registro a la muestra, influyen en la intensidad de la emisión y en su adecuado registro. Fijando estos parámetros la reproducibilidad era buena dentro de la precisión de los instrumentos de registro.

La cámara nos ha dado problemas debido a que su velocidad de registro es muy baja y como las fosforescencias producidas son muy cortas solo hemos obtenido un tiempo de fosforescencia entre 0,1 y 0,2 s. Además, esa baja velocidad de registro da, en el 20% de los casos, registros ambiguos, pues se captura en la misma imagen el final de la iluminación del flash y el comienzo de la fosforescencia. Esto provoca una ambigüedad tanto en el tiempo como en el color de la emisión fosforescente.

Una limitación importante que se ha encontrado es la falta de conocimiento del perfil de color de la cámara de vídeo, que repercute en el registro del color de las muestras. Empleando unos patrones calibrados, de coordenadas de color $L^*a^*b^*$ conocidas, hemos caracterizado la desviación que produce el sensor de color en la cámara respecto al color de los patrones. Se ha comprobado la fuerte dependencia que existe entre el tipo de fuente de luz utilizado en la iluminación de las muestras de color y el color registrado con la cámara. Se ha encontrado que la mejor correlación entre valores nominales y medidos se obtiene con iluminación equivalente a luz día (D65). El hecho de que se haya utilizado la misma cámara para la realización de todas las medidas experimentales elimina esta falta de exactitud en los valores obtenidos, no obstante, no pueden considerarse estos valores de $L^*a^*b^*$ como absolutos ni comparables con medidas realizadas con otro tipo de dispositivos.

Metodología en la parte de petrología de materiales

Se han utilizado pastillas de roca de 4x2,5x1,5 cm; en algún caso placas de 10x10x1,5 cm con la superficie rectificada con abrasivo de 60 micras (P240). No obstante, se hicieron pruebas con superficies no pulidas y pudo constatarse que la emisión fosforescente no variaba con la rugosidad superficial (véase Fig. 2).

Esta inalterabilidad de la emisión por la geometría de la superficie ha sido uno de los motivos que nos han animado a desarrollar la técnica de la fosforescencia, pues también pudo comprobarse que la

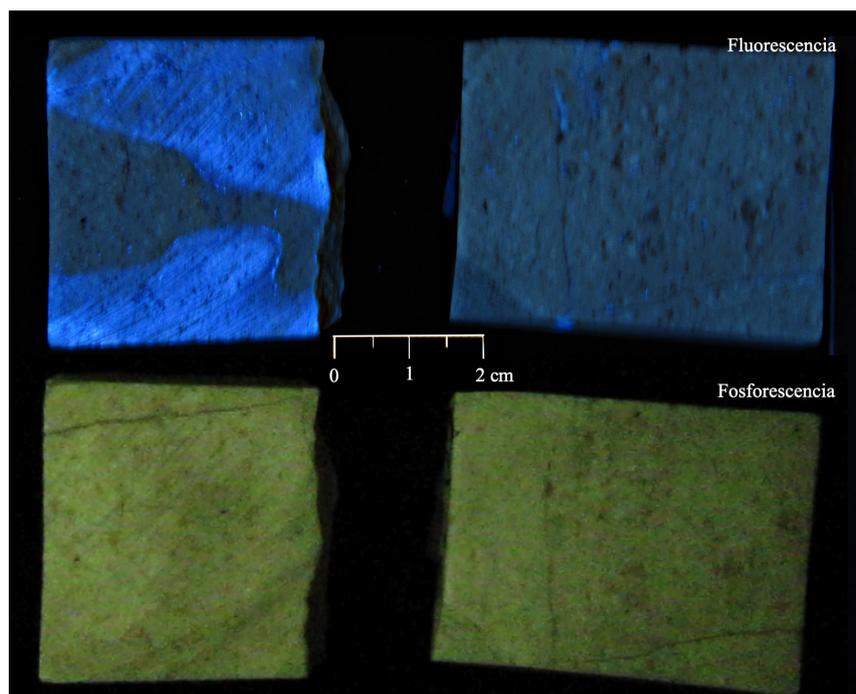


Fig. 2. Análisis comparativo de la emisión fluorescente-fosforescente. Las dos muestras superiores están iluminadas por dos lámparas de UV (una de 254 y otra de 365 nm). La imagen inferior es una captura de la respuesta fosforescente de estas dos mismas muestras tras la emisión de un disparo de flash. Son piezas de la misma roca, pero la pieza derecha está perfectamente pulimentada con abrasivo de 40 micras, mientras que la pieza izquierda solo tiene una playa central pulimentada. La imagen de fluorescencia de la pieza izquierda delimita perfectamente la zona pulimentada de la rugosa con distinto color de emisión mientras que la repuesta fosforescente no muestra esta diferencia.

fluorescencia se veía afectada por la rugosidad superficial. Sin embargo, para obtener mayor fiabilidad, las medidas se estandarizaron tal como se ha descrito.

Se han medido muestras de alabastro de 13 procedencias y 30 litotipos y mármoles de 15 procedencias y 39 litotipos (véase tabla 1), todos ellos recogidos en sus respectivas canteras de origen por los firmantes del trabajo.

No damos, todavía, unos resultados numéricos en forma de tabla para cada litotipo/cantera, porque deseamos depurar el sistema de medida y procesado de valores experimentales para que los datos publicados puedan compararse sin problemas entre diferentes investigadores.

ALABASTROS

Localidad	Nº Litotipos
Ablitas (Navarra)	3
Autol (La Rioja)	1
Gelsa (Zaragoza)	2
Quinto de Ebro (Zaragoza)	1
Azaila (Teruel)	1
Fuentes de Jiloca (Zaragoza)	3
Sarral (Tarragona)	1
Beuda (Gerona)	1
Aleas (Guadalajara)	3
Cogolludo (Guadalajara)	2
Jadraque (Guadalajara)	3
Picassent (Valencia)	8
Volterra (Italia)	1
Total	30

MÁRMOLES

Localidad	Nº Litotipos
Viana d'Alentejo (Portugal)	2
Trigaches (Portugal)	1
Estremoz/Sousa (Portugal)	3
Alconera (Badajoz)	3
Sierra de Carija (Badajoz)	2
Mijas (Malaga)	4
Almaden de la Plata (Sevilla)	3
Urda (Toledo)	2
N de Astorga (León)	4
Macael (Almería)	6
Portalet-Canfranc (Pirineo-Huesca)	2
St Beat-Boux Pirineo-(Francia)	4
Creta-Paros-Naxos (Grecia)	3
Total	39

Tabla I. Procedencias de los materiales estudiados.

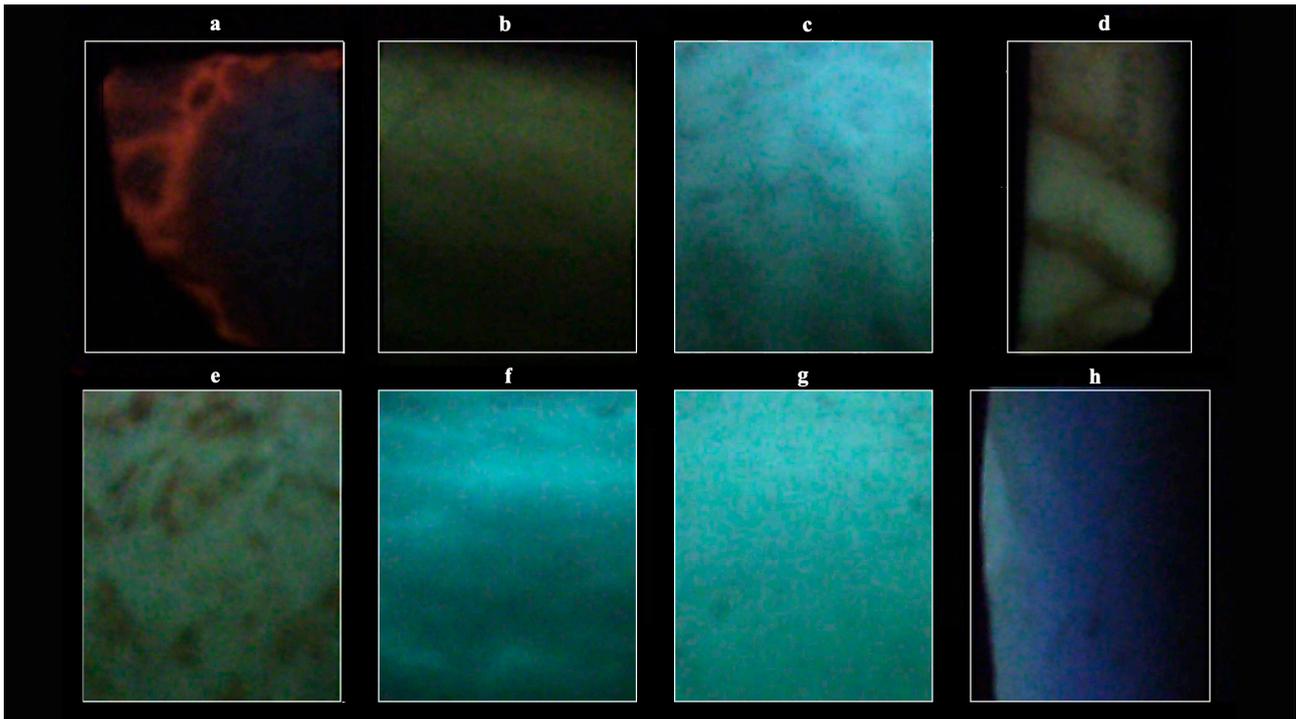


Fig. 3. Fosforescencia de alabastros de la península Ibérica.

- a.- Emisión roja reticulada con máxima intensidad en las zonas donde el alabastro incluye muchas partículas arcillosas. Alabastro de Volterra (Italia).
- b.- Emisión gris-amarillenta relativamente homogénea. Picassent (Valencia).
- c.- Emisión verde-azulada ligeramente parcheada. Alabastro de Gelsa (Zaragoza).
- d.- Emisión reticulada marrón-amarillenta. Alabastro de Cogolludo (Guadalajara).
- e.- Emisión parcheada verde-amarillenta. Alabastro de Aleas (Guadalajara).
- f.- Fosforescencia verde-azulada bandeada-reticulada. Alabastro de Azaila (Teruel).
- g.- Fosforescencia verde claro homogénea. Alabastro de Fuentes de Jalón. (Zaragoza).
- h.- Emisión bandeada Azul-verde en el alabastro de Ablitas (Navarra).

Respuesta fosforescente en el alabastro

Los alabastros estudiados son todos de la península Ibérica y representan al 75% de las localidades que poseen yacimientos de esta roca en el entorno geográfico considerado. En la figura 3 pueden verse algunos registros de las emisiones y en la figura 4 están los resultados de los valores promedio con delimitación de las áreas que albergan valores de esa procedencia. Hay pocos solapamientos entre canteras distintas y los colores son diferentes y discriminantes.

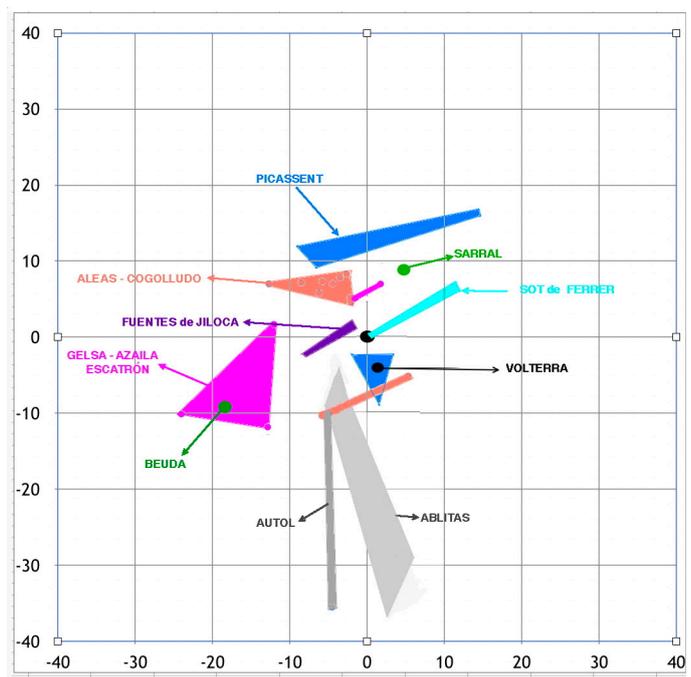


Fig. 4. Áreas donde se agrupan los valores del color de la emisión fosforescente de alabastros de distintas procedencias. El diagrama representa los valores de las coordenadas a^* y b^* del sistema CIEL $^*a^*b^*$. La región de Gelsa (dentro del Valle Medio del Ebro) posee un área doble (triángulo en el azul verdoso y rectángulo en el naranja) al presentarse bandeados con estos dos colores.

Respuesta fosforescente en los mármoles

Los mármoles estudiados son, esencialmente, de la península Ibérica; tres mármoles son de islas griegas. En la figura 5 se observan algunos de los registros y en la figura 6 están representados los resultados de los valores promedio con delimitación de las áreas que albergan valores de esa procedencia. La agrupación en una recta con geometría del radio del sólido de color indica un mismo matiz de color ($h = 42^\circ$) con distintas intensidades y grados de mezcla con el gris.

Los situados en la parte más próxima al eje son aquellos con emisiones muy bajas que, obviamente, dan un registro gris oscuro de baja luminosidad, pero en el que –tal como se ve en su registro $L^*a^*b^*$ – existe un tono naranja. En este caso, tenemos a todos los de Urda, Islas Griegas, Trigaches y algunos casos individuales de Macael, Pirineo, Viana d’Alentejo y Málaga.

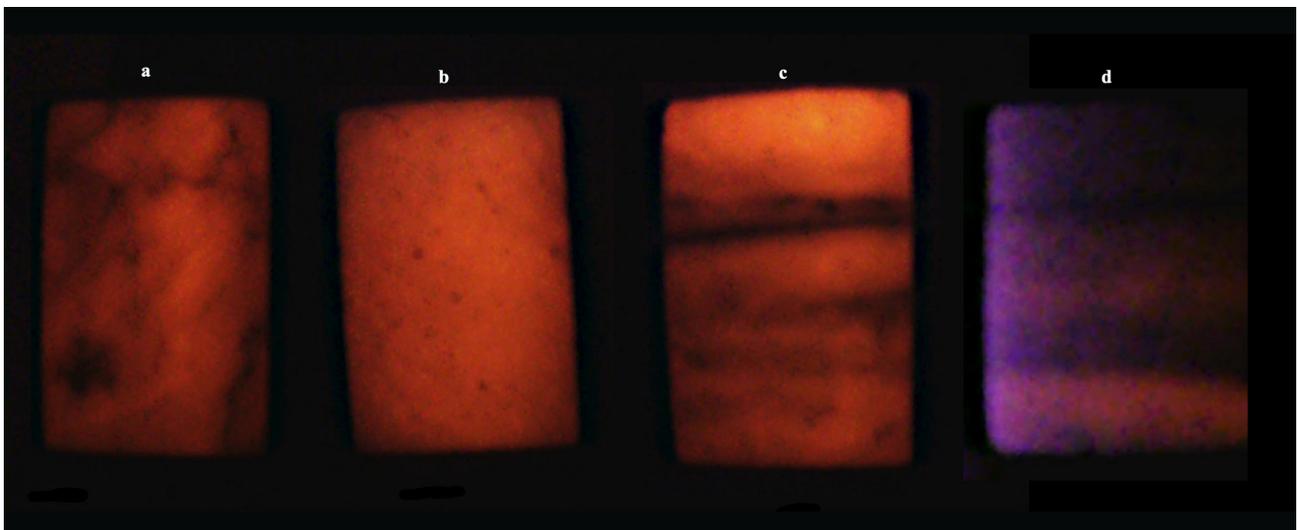


Fig.5. Fosforescencia de mármoles de la península Ibérica.

a.-Canfranc (Huesca-Aragón).
b.-Portalet (Sallent de Gállego, Huesca, Aragón).
c.-Sain Beat (Pirineo Francés).
d.-Anasol (Macael, Almería). Este es el único ejemplar cuya fosforescencia no es amarillo naranja; aun así, nótese que existe alguna banda de este color.

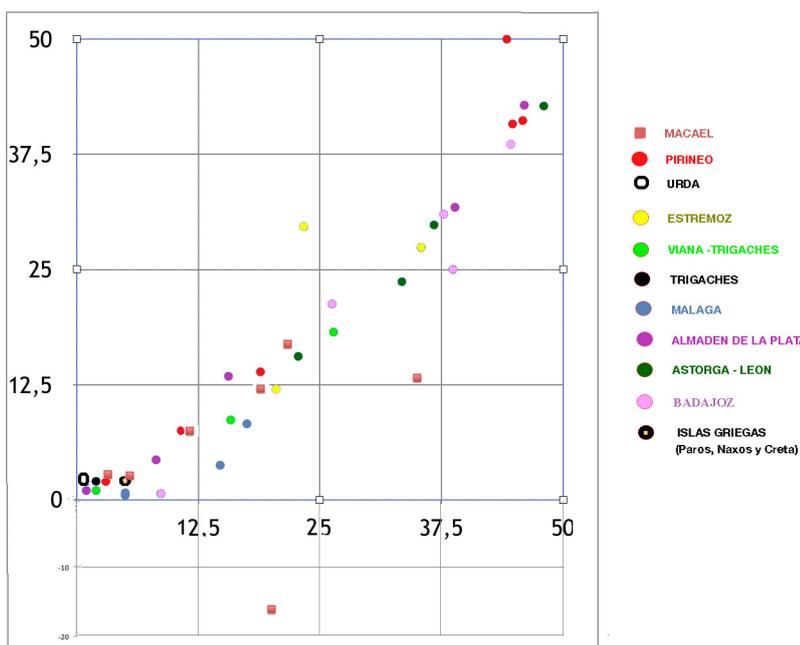


Fig.6. Áreas donde se agrupan los valores del color de la emisión fosforescente de alabastros de distintas procedencias. El diagrama representa los valores de las coordenadas a^* y b^* del sistema $CIEL^*a^*b^*$. Como se puede apreciar, el 90% de todos los especímenes emiten en el mismo matiz del amarillo-naranja ($h=42^\circ$) diferenciándose sólo por su intensidad. Solo hay uno (Anasol de Macael) que emite tonos azulados y otros tres litotipos que emiten en un amarillo naranja de diferente matiz.

Discusión

En cuanto al equipo, parece necesario dotarlo de un espectrorradiómetro que permita medir la longitud de onda de forma más exacta y evitar las desviaciones de medida del color que hemos descrito en la metodología. No obstante, conviene mantener una cámara de vídeo con alta velocidad para obtener tanto la pauta fosforescente (homogénea, bandeada...etc.) como una medida más precisa del tiempo de emisión fosforescente. También sería interesante colocar un flash con posibilidad de regular la intensidad lumínica para obtener registros con varios niveles de excitación. El objetivo sería obtener un registro en cada roca a tres niveles de excitación y que comprenda para cada nivel:

- a) Longitud de onda de la emisión
- b) Intensidad de emisión
- c) Tiempo de emisión
- d) Pauta fosforescente

En cuanto a las rocas, vale la pena discutir sobre las diferencias encontradas entre mármoles y alabastros, ya que es probable que ese comportamiento diferencial tenga que ver con la causa de la fosforescencia.

En minerales, las causas de la luminiscencia son⁷:

1. Luminiscencia de los iones aditivos que sustituyen a los iones estructurales en la red cristalina.
2. Activación de la luminiscencia en los iones aditivos por otros iones también ajenos a la estructura mineral original.
3. Luminiscencia por defectos cristalinos por “huecos o vacantes” de los iones principales en la red cristalina.

Estos tres tipos se agrupan en la llamada *luminiscencia intrínseca* y el espectro de emisión consiste en una banda ancha; la forma del espectro no cambia cuando cambia la longitud de onda de excitación.

4. Luminiscencia de moléculas, iones o radicales adsorbidos dentro de la red.
5. Luminiscencia de inclusiones de otros minerales.

Estos dos tipos corresponden a la *luminiscencia de impurezas* que frecuentemente son RE o iones de metales pesados. Los espectros de emisión de los centros RE³⁺ (excepto para Ce³⁺) consisten en bandas estrechas características y bandas de emisión debidas a algunos iones RE, por ejemplo, Ce³⁺, Eu²⁺ e Yb²⁺; e iones de metales pesados, por ejemplo, Mn²⁺, Fe³⁺ y Pb²⁺, que se aproximan a las curvas de Gauss cuando los espectros de emisión se dibujan contra una escala de energía de fotones.

6. Luminiscencia de líquidos o inclusiones de gases. Habitualmente son líquidos/gases orgánicos los responsables de esta luminiscencia.

Hay muy buenos registros de la fluorescencia y la fosforescencia de los minerales más importantes, pero esta información es mucho más escasa en rocas. Una de las excepciones, al ser una roca, es el caso de los espeleotemas: la proliferación de estudios ha crecido con la esperanza de encontrar

7 Shopov, 2004. Taga / Kono / Yamashita, 2011.

criterios de correlación en las láminas. En este caso⁸, parte de los casos luminiscentes se atribuyen a sustancias orgánicas incluidas. En la calcita, se cita al Mn como el principal activador de una fosforescencia que tiene un color amarillo-naranja –620 nm⁹. Parece evidente que este es el activador presente en la mayoría de los mármoles hispanos.

A la hora de evaluar la técnica para identificar la procedencia de mármoles, digamos que, dada la gran homogeneidad en el color de emisión (620 nm), sólo podría ser relevante en la discriminación de procedencia el parámetro de la intensidad de emisión. No obstante, también hemos constatado variaciones muy grandes de intensidad en muestras de la misma procedencia (Badajoz, Pirineo, Estremoz) o bien una gran constancia en las mismas (Urda, enrocado en emisividades muy bajas o nulas). En todo caso, a la vista de estos datos, la fluorescencia se presenta como una técnica secundaria en la caracterización y procedencia de los mármoles.

Un panorama distinto es el del alabastro. En el caso del yeso¹⁰, se cita como luminiscencia más frecuente el amarillo claro (365 nm) o el azul claro (254 nm). Otras referencias dan una fosforescencia entre 435 y 460 nm¹¹ o encuentra emisividades que oscilan entre los 300 y 700 nm¹² en yesos de distintas partes del mundo; también¹³ atribuye emisividades de 410 a 600 nm al yeso y caracteriza muchas otras emisiones asociadas a materia orgánica de comunidades bacterianas asociadas al yeso. Los activadores más comunes son las “impurezas orgánicas”¹⁴ o el ión uranilo¹⁵ aunque también se citan las tierras raras¹⁶. No hemos encontrado ninguna referencia relativa a rocas constituidas por yeso.

En el caso de nuestros alabastros, sea cual fuere el activador, parece evidente que se presenta en tipo y cantidad diferente según la región de procedencia. Tanto esté activada por materia orgánica como por tierras raras, es evidente que estos componentes tendrán un origen local y serán característicos de un origen geográfico concreto. Así pues, es prometedor profundizar en este camino, dada la buena discriminación de procedencia que puede realizarse.

Ejemplo de aplicación del método: El caso del *Oratorio de San Jerónimo penitente*

Esta obra excepcional (véase fig. 7), incorporada en fecha reciente a los fondos del Museo del Prado, es una de las pocas conservadas de este tipo de devoción privada, si bien fueron frecuentes en el siglo XVI, como se deduce de la documentación escrita. Del escultor Damián Forment

8 Shopov, 2004.

9 Barmarin, 2009-2010.

10 Barmarin, 2009-2010.

11 Vochten / Stoops, 2004: 79-83).

12 Taga / Kono / Yamashita, 2011: 169-174.

13 Emmermann, 2010.

14 Taga / Kono / Yamashita, 2011: 169-174. Rhind / Ronholm / Berg / Mann / Applin / Stromberg / Sharma / Whyte / Cloutis, 2014: 1-12.

15 Barmarin, 2009-2010.

16 Emmermann, 2010.



Fig. 7. Oratorio de San Jerónimo penitente (relieve en alabastro policromado: 34,2 x 44,5 cm, Damián Forment, c. 1520. Museo Nacional del Prado).

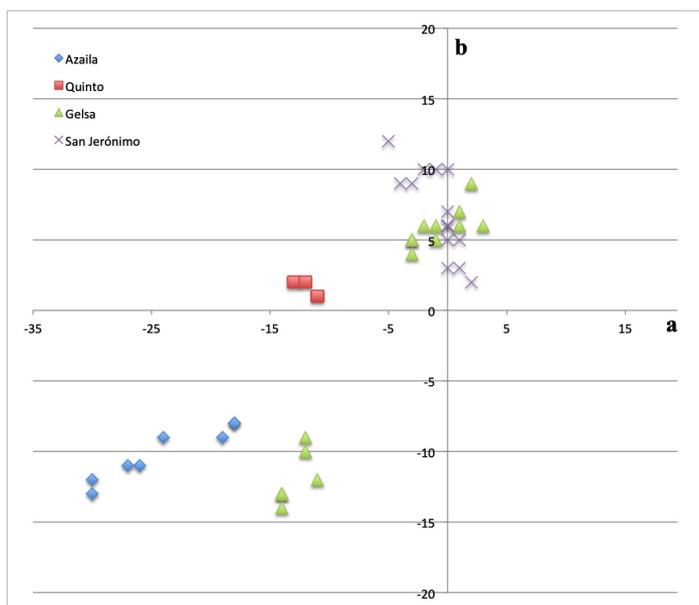


Fig. 8. Representación de los registros de fosforescencia del oratorio junto a los del Valle Medio del Ebro.

Cabot (c.1475-1540) nos han llegado pocos ejemplares de relieves realizados en alabastro para oratorios portátiles y con una intervención personal del maestro en su ejecución, de ahí la buena calidad que tienen. La importancia concedida a estas obras de Forment lo atestiguan: su protección en una estructura de madera, dejarlas en herencia o donarlas a edificios religiosos y el hecho de que todavía se valoraran bastantes años después, incluso poniendo el nombre del propietario. La placa del oratorio del Museo del Prado se puede fechar hacia 1520 y se protegió hacia 1560 con una arquitectura “al romano” y unas puertecillas con pinturas de otro destacado artista valenciano, Juan de Juanes (c.1505-1579), en cuyo exterior se representó a san José con el Niño y a san Lucas, y en el interior a san Vicente Ferrer y a san Pedro Mártir¹⁷. Entonces se debió escribir el nombre del propietario –Adrián López del Castillo–, que aparece detrás de la pieza.

El equipo de restauración del Museo del Prado extrajo una micromuestra con la que se realizó una preparación microscópica. También se midió la fosforescencia tanto en la pieza como en la micromuestra. La petrografía resultó ser característica del tramo medio del Valle del Ebro (Zaragoza-Gelsa-Sástago-Escatrón-Azaila) sin que pudiera apreciarse un lugar concreto dentro de

¹⁷ La Dra. Leticia Ruiz Gómez y la Dra. Carmen Morte García van a publicar el estudio histórico-artístico de este *Oratorio de San Jerónimo penitente*.

esta región. La translucidez del material también era consistente con este origen. Los registros fosforescentes pueden consultarse en la figura 8. Se solapan sin ninguna duda con los del Valle Medio del Ebro pero, además, el alabastro del oratorio presentan un bandeado amarillo naranja característico de la región de Gelsa, lugar donde ubicamos la procedencia del material.

Conclusiones

Se ha construido un equipo para medir fosforescencia en rocas de uso estatuario pensado para registrar valores en piezas de alto valor artístico sin causar ninguna alteración al bien. Del uso realizado se han obtenido criterios para mejorar el prototipo y ejecutar un diseño que se pueda considerar optimizado y definitivo. Las medidas en 39 litotipos de mármoles de la península Ibérica indican un patrón de emisión muy constante próximo a los 620 nm (naranja) con variaciones importantes de intensidad. Este agrupamiento de respuestas semejantes en canteras muy alejadas geográficamente indica que la fosforescencia es un parámetro secundario o de escaso valor a la hora de establecer la procedencia geográfica en los mármoles. Las medidas en 30 litotipos de alabastros de la península Ibérica arrojan un resultado en colores de emisión muy variados (amarillos, azules, verdosos, marrones), con pautas también variadas (homogéneas, bandeadas, parcheadas y reticuladas). Estas respuestas son características de las distintas regiones geográficas con escaso o nulo solapamiento de registro de diferentes canteras. Estos resultados son muy prometedores y apoyan el interés de establecer un método de procedencia del material basado en la emisión luminiscente.

La aplicación del método, en el caso del *Oratorio de San Jerónimo penitente* ha resultado consistente con los datos petrográficos y ha permitido incluso mayor precisión geográfica.

Notas bibliográficas

Barmarin, G. (2009-2010): «Online Database of Luminescent minerals». En: <<http://www.fluomin.org/uk/accueil.php>> [Consultado 20/10/2016].

Bruce, L.F. / Kopylova, M.G. / Longo, M. / Ryder, J. / Dobrzhinetskaya, L.F.(2011): «Luminescence of diamonds from metamorphic rocks». En: *Am. Mineral*, vol. 96, pp.14-22.

Eaton-Magaña, S./Breeding C.M. (2016): «An introduction to Photoluminescence Spectroscopy for Diamond and its Applications in Gemology». En: *Gems & Gemology*, vol. 52,n.º1, pp. 2-17.

Emmermann, A.(2010): «The fluorescence of Gypsum, Betekom, Flemish-Brabant». En: <https://www.academia.edu/15228771/The_fluorescence_of_Gypsum_Betekom_Flemish-Brabant_Belgium> [Consultado 20/10/2016].

Fritsch, E. / Megaw, P. K. / Spano, T. L. / Chauviré, B. / Rondeau, B. / Gray, M. / Hainschwang, T. / Renfro, N. (2015): «Green-luminescing hyalite opal from Zacatecas, Mexico». En: *Journal of Gemology*, vol. 34, issue 6, pp. 490-508.

Gaft, M. / Nagli, L. / Panzer, G. / Waychunas G / Porat, N. (2008): «The nature of unusual luminescence in natural calcite CaCO₃». En: *Am. Mineral*, vol. 93, pp. 158-167.

Liu, Y. / Shi, G. / Wang, S. (2014): «Color phenomena of blue amber». En: *Gems & Gemology*, vol. 50, n.º 2, pp. 134-140.

Pandit, P. / Kumar, S. / Mohapatra, M. / Bangotra, P. / Mehra, R. / Singh, A.K. (2019): «Structural, photoluminescence and dielectric investigations of phosphatic shale». En: *Luminescence: The Journal of Biological and Chemical Luminescence*, vol. 34, issue 2, pp. 212-221.

Rhind, T. / Ronholm, J. / Berg, B. / Mann, P. / Applin, D. / Stromberg, J. / Sharma, R.L. / Whyte, G. / Cloutis, E.A. (2014): «Gypsum-hosted endolithic communities of the Lake St. Martin impact structure, Manitoba, Canada: Spectroscopic detectability and implications». En: *International Journal of Astrobiology*, vol. 13 (4), pp. 1-12. DOI: 10.1017/S1473550414000378.

Sinh, V.B.T. / Osanai, Y. / Lenz, C. / Nakano, N. / Adachi, T. / Belousova, E. / Kitano, I. (2019): «Gem-Quality ZirconMegacrysts from Placer Deposits in the Central Highlands, Vietnam—Potential Source and Links to Cenozoic Alkali Basalts». En: *Minerals*, vol.9, n.º 89, pp. 1-18.

Shopov, Y.Y. (2004): «Activators of Luminescence in speleothems as source of major mistakes in interpretation of luminescence paleoclimatic records». En: *Int. J. Speleol.*, vol. 33 (1/4), pp. 25-33.

Stokes, G.G. (1852): «On the change of refrangibility of light». En: *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, vol. 142, pp. 463-562.

Taga, M. / Kono, T. / N. Yamashita, N. (2011): «Photoluminescence properties of gypsum». En: *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, vol. 106 (3), pp. 169-174.

Valeur, B. / Berberan-Santos, M.N. (2011): «A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory». En: *J. Chem. Educ.*, vol.88, pp. 731-738.

Vochten, F.C. / Stoops, G. (2004): «Gypsum crystals in Rupelian clay of Betekom (Prov. Antwerpen, Belgium)». En: *Annales de la Société Géologique de Belgique*, T. 101-1978, pp. 79-83.