

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

Volume 19 • 2012

ACTAS DO IX CONGRESSO IBÉRICO DE ARQUEOMETRIA
(Lisboa, 2011)



Editores Científicos: M. Isabel Dias e João Luís Cardoso

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO / INSTITUTO TECNOLÓGICO E NUCLEAR
SOCIEDAD DE ARQUEOMETRÍA APLICADA AL PATRIMONIO CULTURAL
CÂMARA MUNICIPAL DE OEIRAS

2012

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

Volume 19 • 2012

ISSN: 0872-6086

EDITORES CIENTÍFICOS – M. Isabel Dias e João Luís Cardoso
DESENHO E FOTOGRAFIA – Autores ou fontes assinaladas
CORRESPONDÊNCIA – Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras
Fábrica da Pólvora de Barcarena
Estrada das Fontainhas
2745-615 BARCARENA

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos Autores.

*Aceita-se permuta
On prie l'échange
Exchange wanted
Tauschverkehr erwünscht*

ORIENTAÇÃO GRÁFICA E

REVISÃO DE PROVAS – M. Isabel Dias e João Luís Cardoso

PAGINAÇÃO – M. Fernandes

IMPRESSÃO E ACABAMENTO – Gráficas Amares, Lda. - Amares - Tel. 253 992 735

DEPÓSITO LEGAL: 97312/96

APRESENTAÇÃO

A Nona Edição do Congresso Ibérico de Arqueometria (CIA IX) decorreu em Lisboa de 26 a 28 de Outubro de 2011 nas instalações da Fundação Calouste Gulbenkian. A proposta e compromisso da organização deste evento foi feita pelo Grupo de Geoquímica Aplicada & Luminescência no Património Cultural (GeoLuC) (IST/ITN), dois anos antes na Assembleia Geral da Sociedad de Arqueometría Aplicada al Patrimonio Cultural (SAPaC), e foi aceite por unanimidade.

Com esta decisão, a SAPaC consolida uma linha de actuação, cujo objectivo é difundir e fomentar a colaboração entre os grupos de investigação arqueométrica que trabalham na Península Ibérica. Este objectivo viu-se reforçado e reflectido na composição dos novos órgãos sociais dirigentes da SAPaC, eleita durante a celebração do IX Congresso em Lisboa, que incorpora deste então investigadores portugueses e espanhóis, sendo presidida pela Doutora M. Isabel Dias (IST/ITN, Portugal).

As Actas que aqui se apresentam são uma prova tangível da via integradora desta IX edição do Congresso, verificando-se existir equilíbrio numérico entre os trabalhos apresentados por grupos de investigação portugueses e espanhóis, evidenciando-se mesmo um incremento de projectos em que participam conjuntamente investigadores dos dois países, mostrando o grande interesse que desperta a Arqueometria, em si mesma de natureza interdisciplinar, e os objectivos comuns partilhados pela comunidade científica ibérica.

Definitivamente, este Congresso constituiu um ponto de encontro dos investigadores da disciplina, tendo contribuído para a troca de experiências e o aprofundar de conhecimentos nas diversas metodologias e técnicas aplicadas à caracterização do nosso património histórico e cultural.

A publicação dos trabalhos do CIA IX nos *Estudos Arqueológicos de Oeiras* (EAO), órgão científico do Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras/Câmara Municipal de Oeiras, constituiu uma oportunidade única e vantajosa para ambas as partes, já que esta inédita parceria entre uma entidade vocacionada para a investigação e uma Câmara Municipal permitiu uma sinergia de interesses quanto aos custos da publicação deste número e a sua adequada distribuição nacional e internacional. A escolha de uma revista periódica constituiu sem dúvida, a melhor opção, para a garantia de uma divulgação adequada. E a revista sobre a qual recaiu a escolha, prontamente homologada pelo Senhor Presidente da Câmara Municipal de Oeiras, Dr. Isaltino Morais, responde sem dúvida àquele requisito: além de constituir uma referência no panorama editorial nacional em matéria de publicações arqueológicas, com 18 números publicados desde 1991, mantém permuta com cerca de 200 revistas periódicas especializadas, todas de

Arqueologia e Património Arqueológico, especialmente de Espanha, França, Itália, Alemanha, Polónia, Reino Unido, Mónaco e Marrocos, para além de Portugal, incluindo as publicações mais importantes produzidas naqueles países.

Esperamos, deste modo, com a publicação deste volume, ir ao encontro dos interesses de todos os participantes do CIA IX, de todos os que contribuíram com os seus trabalhos para a excelente qualidade deste volume, dos interesses dos associados da SAPaC, dos municípios de Oeiras, e da comunidade científica nacional e internacional no domínio da arqueometria e da arqueologia.

Pela Comissão organizadora do CIA IX, Presidência da SAPaC
e comissão editorial deste volume dos Estudos Arqueológicos de Oeiras,

M. ISABEL DIAS

(Instituto Superior Técnico/Instituto Tecnológico e Nuclear, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal)

CLODOALDO ROLDÁN

(Instituto de Ciencia de Materiales, Universidade de Valência, Espanha)

JOÃO LUÍS CARDOSO

(Universidade Aberta e Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras/Câmara Municipal de Oeiras, Portugal)

Oeiras, 31 de Outubro de 2012

ANÁLISIS NO DESTRUCTIVO POR XRF PORTÁTIL DEL *RETABLO DE LA NATIVIDAD DEL SEÑOR* DEL MAESTRO DE MOGUER (SIGLO XVI)

A. Kriznar¹, V. Muñoz¹, M. A. Respaldiza² & M. Vega¹

Resumen

El museo de Bellas Artes de Sevilla conserva varias obras de pintores españoles anónimos del siglo XVI. Entre ellas destaca el *Retablo de la Natividad del Señor* (hacia 1525) atribuido al Maestro de Moguer. El objetivo de este estudio es conocer los materiales pictóricos empleados por este pintor, para lo que se han empleado técnicas de análisis no destructivo: inspección mediante luz UV y fluorescencia de rayos X (XRF). Se han podido identificar la mayoría de los pigmentos inorgánicos utilizados por el Maestro, todos ellos característicos para esa época: albayalde (identificado por la presencia de Pb en los espectros de XRF), ocre amarillo y rojo (Fe), amarillo de plomo-estaño (Pb, Sn), bermellón (Hg), un verde a base de cobre (Cu) y azurita (Cu). La presencia de Au confirma el empleo de láminas de oro. En varias zonas de la tabla se han confirmado retoques posteriores a base de blanco de zinc (Zn).

Palabras clave: pintura sobre tabla, pigmentos, luz UV, Fluorescencia de rayos X

Abstract

In the collection of the Fine Arts Museum of Seville there are several artworks by anonymous Spanish painters from the 16th century. One of the most interesting among them is the *Nativity altarpiece* (around 1525) attributed to the Master of Moguer. The objective of the present research was to get information on painting materials applied by the artist. For this purpose, non-destructive analytical techniques have been used: exam with UV light and X-ray fluorescence. It was possible to identify the majority of the inorganic pigments used by the Master, all of them characteristic for that period of time: lead white (identified by the presence of Pb on XRF spectra), yellow and red ochres (Fe), lead-tin yellow (Pb, Sn), vermilion (Hg), a copper based green pigment (Cu) and azurite (Cu). The presence of Au confirms the application of silver foil. In several areas of the panel later interventions have been confirmed on the bases of zinc white (Zn).

Keywords: panel painting, pigments, UV light, X-ray-fluorescence

1 – INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El museo de Bellas Artes de Sevilla conserva varias obras de pintores españoles anónimos del siglo XVI. No se sabe mucho acerca de los detalles técnicos y de su forma de trabajar, por lo que se decidió iniciar un estudio comparativo de obras selectas que permitiera obtener más información sobre los pigmentos y las técnicas pictóricas empleadas por estos pintores. Entre las obras escogidas destaca por su interés el *Retablo de la Natividad del Señor* (hacia 1525) atribuido al Maestro de Moguer. Este pintor anónimo es representante del primitivo Renacimiento y seguidor de Alejo Fernández (IZQUIERDO & MUÑOZ, 1990; VALDIVIESO, 1992).

¹Museo de Bellas Artes de Sevilla, Plaza del Museo 9, 41001 Sevilla, España.

²Centro nacional de aceleradores, Universidad de Sevilla, Av. Thomas A. Edison 7, Parque tecnológico Cartuja '93, 41092 Sevilla, España.
akriznar@us.es

El retablo muestra la Sagrada familia en la tabla central, rodeada de cuatro santos (Fig. 1). Actualmente se encuentra en proceso de restauración y tiene planeado realizar un estudio de reflectografía IR para detectar posibles dibujos preparatorios.



Fig. 1 – Maestro de Moguer: *Retablo de la Natividad del Señor* (siglo XVI).

2 – METODOLOGÍA

Antes de iniciar el proceso de restauración, se observó la tabla con la luz UV que reveló varios retoques posteriores (Fig. 2). Después, se analizó el cuadro con la técnica no destructiva de Fluorescencia de rayos X (XRF), directamente *in situ* (Fig. 3). El equipo de XRF portátil usa un tubo de Rayos X de 30 kV con el ánodo de W y un detector SSD con una resolución en energía de 140 eV para el pico de 5.9 keV. La Fluorescencia de rayos X hace posible un análisis elemental y puede identificar elementos químicos con número atómico Z mayor de 14. Por lo tanto, sólo se puede identificar los materiales inorgánicos. Además, no se puede distinguir entre aquellos caracterizados por el mismo elemento químico pero con diferente composición molecular, como por ejemplo sucede con diferentes pigmentos a base de plomo o varios verdes a base de cobre (PALAZZI, 1997; SECCARONI & MOIOLI, 2002; GÓMEZ, 2000).

En el retablo de la *Natividad del Señor* se eligieron 75 puntos para el análisis de diferentes colores y tonalidades con el fin de conocer la paleta del pintor. Los pigmentos se identificaron en base a los elementos químicos presentes en los espectros de los puntos analizados, según las energías características de los picos de rayos X (SECCARONI & MOIOLI, 2002). Los números de cuentas en los distintos picos característicos de los elementos químicos presentes en los espectros dependen de la cantidad de pigmento empleado y de la capa superficial o subyacente en la que se encuentran.



Fig. 2 – Detalle del retablo observado con la luz UV. Destacan retoques posteriores visibles como manchas oscuras, sobre todo en los bordes del cuadro (marcados con círculos).



Fig. 3 – Análisis *in situ* por fluorescencia de rayos X.

3 – RESULTADOS

3.1 – Preparación e imprimación

La presencia más o menos alta de Ca en todo el cuadro indica el empleo de preparación hecha a base de sulfato (CaSO_4) o carbonato (CaCO_3) de calcio (KNOEPFLI *et al.*, 1990; BRACHERT, 2001; TOWNSEND *et al.* 2008). Los picos más altos de Ca se observan sobre todo en las partes doradas, ya que la señal de la preparación no viene atenuada por las capas de color. Por otro lado, en todos los puntos analizados se observan picos altos de Pb, cuyos números de cuentas varían dependiendo de los pigmentos empleados y del grosor de las capas de color. La presencia en toda la tabla indica la existencia de una capa uniforme de imprimación, hecha a base de un pigmento de plomo, probablemente albayalde (PbCO_3). La aplicación de una imprimación lo confirma sobre todo la presencia de Pb en las partes doradas, donde no hay capas de color que interfieran.

3.2 – Pigmentos

El análisis por fluorescencia de rayos X (XRF) identificó un gran número de pigmentos inorgánicos, todos ellos característicos para la época en que fue realizada la tabla. En algunos casos no se ha podido diferenciar entre varios pigmentos a base del mismo elemento característico, mientras que el uso de pigmentos orgánicos es por ahora sólo una hipótesis basada en el conocimiento sobre los pigmentos empleados en el siglo XVI (WEST FITZHUGH *et al.*, 1987-2007; KNOEPFLI *et al.*, 1990; MONTAGNA, 1993; EASTAUGH *et al.*, 2008).

3.2.1 – Blanco

El pigmento blanco es albayalde o blanco de plomo, confirmado con cuentas altas de Pb (PbCO_3). Está presente prácticamente en todo el cuadro, usado de forma independiente o mezclado con otros colores para aclararlos. Es el pigmento más importante para las carnaciones, que en esta tabla son muy pálidas.

3.2.2 – Carnación y elementos de la cara

En todos los puntos analizados encontramos los mismos elementos químicos, sobre todo Pb y Hg, que identifican albayalde (PbCO_3) y bermellón (HgS) como los pigmentos principales para el color claro de la carnación. Para las tonalidades más rojizas se usó más bermellón (cuentas más altas de Hg), mientras que para las más pálidas, más albayalde (cuentas más altas de Pb). El pintor añadió también un poco de un ocre (Fe) y un verde a base de cobre (Cu). En las carnaciones de la Virgen, San Miguel y San Francisco se observan también picos bajos de Sn, revelando una pequeña cantidad de amarillo de plomo-estaño (Fig. 4). Las pupilas están hechas con un negro orgánico, probablemente de huesos o de marfil (cuentas relativamente altas de Ca), mientras que el iris se pintó en todos los casos con azurita (Cu). Los labios están pintados con bermellón (Hg) y modelados con un ocre rojo (Fe).

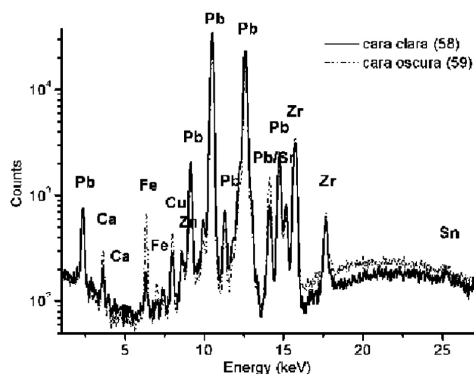


Fig. 4 – Espectro XRF de la carnación clara y oscura de San Francisco. En el color oscuro suben las cuentas de Ca, Fe y Cu, mientras que las de Pb bajan, lo que indica una mayor cantidad de negro de marfil, ocre y verde a base de cobre y menos albayalde.

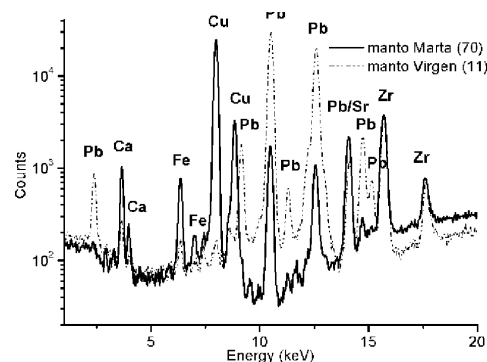


Fig. 5 – Espectro XRF de dos colores azules diferentes. La línea negra identifica el uso de azurita (Cu), mientras que la roja indica el uso de un azul, probablemente orgánico.

3.2.3 – Amarillo

Los pigmentos amarillos empleados son un ocre ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) y un amarillo de plomo-estaño (Pb_2SnO_4). El primero se empleaba para el color más oscuro, muchas veces mezclado con un verde a base de cobre (Cu) y un poco de bermellón (Hg), mientras que las partes más claras y las luces están ejecutadas con el segundo, como se observa muy bien sobre todo en el pelo de las figuras. El amarillo de plomo-estaño aparece en cantidades pequeñas también en algunas carnaciones y mezclado con el color verde para obtener una tonalidad más clara y cálida (árboles, gorro verde).

3.2.4 – Rojo

Los pigmentos rojos principales son el ocre rojo ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) y el bermellón (HgS). Todas las vestimentas rojas están hechas principalmente con el segundo pigmento, revelado por los picos altos de Hg, mientras que el modelado suele ser realizado con ocre rojo (Fe) y a veces incluso con una pequeña cantidad de azurita (Cu). El bermellón se encuentra también en las carnaciones. Puede ser que el pintor empleara un rojo orgánico; este colorante no se puede identificar directamente con XRF, como ya se explicó anteriormente. Sin embargo, en algunas zonas rojas se observan picos altos de Ca que podrían provenir de un sustrato de CaCO_3 de una laca roja, empleada, quizás, como veladura (WEST FITZHUGH, 1987-2007; EASTAUGH 2008).

3.2.5 – Azul

El pigmento azul empleado es prácticamente en todos los casos azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), como prueban los picos más o menos altos de Cu. Las cuentas más altas se encuentran en los colores más oscuros, mientras

que en las tonalidades más claras suben las de Pb (más albayalde), como por ejemplo en el cielo. Para los tonos más oscuros el pintor añadió posiblemente negro de huesos o de marfil (picos altos de Ca). Por otro lado, en el manto de la Virgen los picos de Cu son apenas apreciables (Fig. 5). Puede ser que el pigmento azul empleado sea ultramar aunque, teniendo en cuenta el color azul pardo, es aún más probable el uso de un azul orgánico, quizás indigo.

3.2.6 – Verde

En todas las zonas verdes analizadas se observan picos altos de Cu, indicando que se trata de un pigmento verde a base de cobre. Como ya se explicó, estos pigmentos no se pueden identificar con más precisión usando sólo XRF. Teniendo en cuenta la época en la que se pintó la tabla, puede ser uno de los tres pigmentos que eran entonces más conocidos: malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), verdigris ($\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o un resinado de cobre ($\text{Cu(C}_{19}\text{H}_{29}\text{COO)}_2$). Debido al color oscuro y saturado del verde, se trata probablemente del último. En todos los casos, el pintor le añadió al pigmento verde una cantidad mayor o menor de amarillo de plomo-estaño (Pb, Sn) y un ocre (Fe), dependiendo del color más claro u oscuro que quería conseguir.

3.2.7 – Marrón

Para el color marrón se utilizó un ocre (Fe(OH)_2), mientras que la sombra (Fe, Mn) sólo se encontró en pocas cantidades. El pintor solía mezclarlo con un negro orgánico, probablemente de huesos o marfil (Ca) y un verde a base de cobre.

3.2.8 – Negro

Los pigmentos negros suelen ser orgánicos, por lo tanto no son posibles de detectar con XRF. Sin embargo, se ha observado en este cuadro que en las zonas oscuras, como sombras o colores oscuros, suben las cuentas de Ca. Este elemento es característico de pigmento negro de hueso o marfil ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3 + \text{C}$), además de P, que es demasiado ligero para ser detectado. Por lo tanto, a base de estas observaciones se ha llegado a la hipótesis de que el pintor empleaba probablemente este negro (WEST FITZHUGH *et al.*, 1987-2007; MONTAGNA, 1993; EASTAUGH 2008).

3.3 – Oro

El uso de oro se ha confirmado con picos altos de Au en las zonas doradas como las aureolas o ropajes. Las cuentas de Au son más altas en las aureolas, revelando que en estas zonas se empleó una lámina de oro más gruesa que para los ropajes. En todos los casos el oro se aplicó encima de una capa de bol rojo, una arcilla rica en óxidos de hierro, confirmada con picos altos de Fe.

3.4 – Retoques y repintes

En varias zonas del cuadro se observan retoques de diferente tamaño, destacados ya con la luz UV y luego confirmados por XRF en base a la presencia de Zn y en algunos casos también de Ti y Cr (Fig. 6). Revelan el uso de pigmentos modernos, blanco de zinc, de titanio y un pigmento de cromo, probablemente verde.

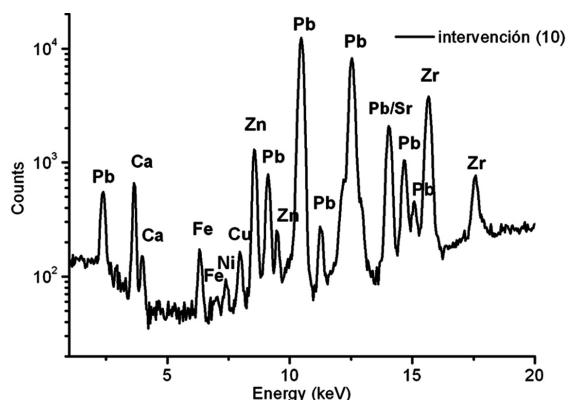


Fig. 6 – Espectro XRF del manto de la Virgen. Los picos altos de Zn identifican la presencia importante de pigmento moderno blanco de zinc y por lo tanto de un retoque posterior.

4 - CONCLUSIÓN

Los resultados descubrieron retoques posteriores y sobre todo identificaron la mayoría de los pigmentos inorgánicos, que son característicos para el siglo XVI: albayalde (Pb), ocres amarillos y rojos (Fe), amarillo de plomo-estaño (Pb, Sn), bermellón (Hg), un verde a base de cobre (Cu), azurita (Cu) y sombra (Mn, Fe), así como también confirmaron la presencia de oro y de retoques posteriores. El pintor empleó probablemente también un rojo, un negro y un azul orgánicos. La pintura se encuentra actualmente en el proceso de la restauración, para el cual serán de utilidad los resultados obtenidos.

REFERENCIAS

- BRACHERT, T. (2001) – *Lexikon historischer Maltechniken, Quellen – Handwerk – Technologie – Alchemie*. München: Callwey Verlag.
- EASTAUGH, N.; WALSH, V.; CHAPLIN, T. & SIDDAL, R. (2008) – *Pigment Compendium: A dictionary and optical microscopy of historical pigments*. Amsterdam, Elsevier.
- GÓMEZ, M. L. (2000) – *Exámen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Madrid: Cátedra, Instituto del patrimonio histórico español.
- IZQUIERDO, R. & MUÑOZ, V. (1990) – *Museo de Bellas Artes: Inventario de pintura*. Sevilla: Grafiberica.
- KNOEPFLI, A.; EMMENEGGER, O.; KOLLER, M. & MEYER, A. (Eds.) (1990) – *Reclams Handbuch der künstlerischen Techniken*. I-II. Stuttgart: Philipp Reclam jun.
- MONTAGNA, G. (1993) – *I pigmenti: Prontuario per l'arte e il restauro*. Firenze: Nardini.
- PALAZZI, A. (1997) – *Analisi chimica per l'arte e il restauro*. Fiesole: Nardini.
- SECCARONI, C. & MOIOLI, P. (2002) – *Fluorescenza X: Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*. Firenze: Nardini.
- TOWNSEND, J. H.; DOHERTY, T.; HEYDENREICH, G. & RIDGE J. (Eds.) (2008) – *Preparation for painting, the artist's choice and its consequences*. London: Archetype Publications.
- VALDIVIESO, E. (1992) – *La pintura en el Museo de Bellas Artes de Sevilla*. Sevilla: Edición Galve.
- WEST FITZHUGH, E.; FELLER, R. L.; ROY, A. & BERRIE, B. (Eds.) (1987-2007) – *Artist's pigments: A Handbook of their history and characterisation*. I-IV. Washington: National Gallery of Art; New York, Oxford: Oxford University Press.