

Caracterización de materiales en escultura policromada en piedra. Examen de una representación de “La Virgen de las Nieves”

Ariadna Mendoza Cuevas, Manlio F. Salinas Nolasco,* Luis R. Velázquez Maldonado, Maurin Correa Jiménez y Elisa Serrano.**

Laboratorio de Archeometría, Dirección de Patrimonio Cultural, Oficina del Historiador de Ciudad de La Habana, Código Postal 10100, Cuba. Correo electrónico: ariadna@mail.org. *Laboratorio de Físico Química, Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía, Instituto Nacional de Antropología en Historia, México. ** Instituto Superior de Artes, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 11 de noviembre de 2008. Aceptado: 21 de marzo de 2008.

Palabras clave: escultura en piedra, policromías, Fluorescencia de Rayos X, Difracción de Rayos X, porosidad, dispersión de rayos X en ángulos pequeños.

Key words: stone sculpture, polychromes, Portable X Ray Fluorescence, X Ray Diffraction, porosity, small angle x-ray scattering.

RESUMEN. En este trabajo se caracterizan los materiales de la escultura policromada en piedra “La Virgen de las Nieves”, la cual estuvo expuesta al intemperismo desde principios del siglo xx hasta el 2004, en la localidad de Luyanó, Ciudad de La Habana y se expone actualmente en la sala museo del Colegio Universitario de San Jerónimo de La Habana en el Centro Histórico de La Habana. El estudio se realizó con motivo de la restauración de la pieza. Los vestigios de pigmentos se caracterizaron por Fluorescencia de Rayos X Portátil y pruebas microquímicas; el análisis estratigráfico por Microscopía Óptica; el mineral de la roca original por Difracción de Rayos X y Espectrometría de Absorción Atómica. La porosidad y la estabilidad del mineral se caracterizaron por Dispersión de Rayos X a ángulos pequeños y Potenciometría, respectivamente. Se identificaron los pigmentos azules: azul-verde con presencia de cobre y pigmentos azules basados en silicatos; los pigmentos blancos: blanco de cinc y litopón; el dorado de purpurina; el plateado basado en pintura de aluminio y el uso de pigmentos tierras en los colores: negro, rosado y ocre claro. La roca fue identificada como calcita. La transformación de las partículas hacia una forma laminar transitiva y el aumento de poros grandes en la exfoliación de la escultura, corresponden con un mineral muy degradado.

ABSTRACT. This work characterizes the materials of the polychromed stone sculpture “The Virgin of Snows”, which was exposed to the elements from principles of the xx century and up to the 2004, in the town of Luyanó, City of Havana and is nowadays exposed in the room museum of the University School of San Geronimo of Havana located in the Historical Center of Havana. The study was carried out with reason of the restoration of the piece. The vestiges of pigments were characterized by Portable X-ray Fluorescence and microchemical test, the stratigraphic analysis by Optic Microscopy, the mineral of the original rock by X-ray Diffraction and Atomic Absorption Spectrometry. The porosity and the stability of the mineral were determined by Small Angles X-ray Scattering Dispersion (SAXS) and Potentiometry, respectively. Pigments were identified: blue-green pigment based on copper and blue pigment based on silicates; the white pigments: zinc white and lithopone; the golden colour in pupurin, the silver colour based on aluminium paint and the use of earth pigments in the colors: black, pink and clear (soft) ochre. The rock was identified as calcite. The transformation of the particles toward a laminate transitive form and the increase of big pores in the exfoliation of the sculpture, corresponds with a highly degraded mineral.

INTRODUCCIÓN

En el ámbito de la restauración y la conservación, la determinación de los materiales originales y de restauraciones anteriores y las técnicas artísticas empleadas en una escultura policromada; además de contribuir al

conocimiento de la historia del arte, posibilitan una restauración científicamente argumentada, así al intervenir se pueden emplear materiales compatibles químicamente con la obra. Por otra parte, el análisis estructural de los minerales constituyentes, sujetos a la acción del en-

Correspondencia:

Ariadna Mendoza Cuevas

Dirección de Patrimonio Cultural, Oficina del Historiador de Ciudad de La Habana, Código Postal 10 100, Cuba.

Correo electrónico: ariadna@mail.org

torno, establece el primer paso en la dilucidación de los mecanismos de degradación de esculturas expuestas a la intemperie.

Tradicionalmente, el estudio de las esculturas policromadas se ha realizado mediante el análisis estratigráfico a los microscopios óptico y electrónico y la identificación de pigmentos por pruebas microquímicas y Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X Dispersiva en Energía (FRXED), ya sea acoplada al microscopio electrónico¹⁻³ o en espectrómetros de Fluorescencia de Rayos X⁴ (FRX) y la identificación de los minerales a través de los análisis por Difracción de Rayos X³ (DRX) y espectrometría Raman.⁵ En el estudio de los mecanismos de degradación de la roca se analiza la porosidad generalmente mediante porosimetría por inclusión de mercurio.⁶ Actualmente, gracias al desarrollo de tecnologías asociadas a la espectrometría de rayos X es posible realizar el análisis no destructivo e *in situ* de FRX^{7,8} y la aplicación de novedosas técnicas de rayos X como la Espectrometría de Dispersión de Rayos X a ángulos pequeños (DXAP) en la caracterización físico química de materiales, por ejemplo, en los análisis de porosidad.⁹

La escultura en piedra "La Virgen de las Nieves" estuvo expuesta al intemperismo desde principios del siglo xx y hasta 2004, en la localidad de Luyanó, Ciudad de La Habana y se expone actualmente en la sala museo del Colegio Universitario de San Jerónimo de La Habana, luego de su restauración.

Para el establecimiento de criterios de intervención, así como para revelar otros conocimientos del arte y la historia en el tiempo de esa singular pieza, este trabajo se propuso identificar la paleta de colores, el aglutinante de la capa pictórica superficial y el mineral de la roca original, caracterizar estructuralmente la exfoliación y la estabilidad del mineral. En estos análisis se utilizaron los métodos analíticos siguientes: Fluorescencia de Rayos X Portátil (FRXP), Microscopia Óptica, DRX, Cromatografía Líquida de Alta Resolución (CLAR), Espectrometría de Dispersión de Rayos X a ángulos pequeños (DXAP) y Potenciometría.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo

De los 18 puntos estudiados de la obra (Fig. 1), para la caracterización de su composición multielemental, cuatro (1, 2, 3 y 7) representaron el sitio de toma de muestra para la determinación del número, color y disposición de capas estratigráficas y el 18 indica el lugar de extracción de una muestra de la capa pictórica superficial para la identificación del aglutinante. Además, del desprendimiento inminente se obtuvo un fragmento de exfoliación de aproximadamente 5 g, para el estudio de la porosidad y la estabilidad de la roca.

Análisis multielemental de materiales

El análisis de la composición multielemental para la identificación de pigmentos en los colores más representativos de la obra, acumulaciones sobre la superficie de la escultura y roca original se realizó con el prototipo de espectrómetro portátil de FRX denominado como Art-EDX,^{10,11} basado en la excitación con tubo de rayos X de baja potencia (máx. 50 kV, 1 mA, ánodo de Pd) y detección con detector tipo Si-PIN (resolución energética 230 eV para la línea de Mn- α) con enfriamiento Peltier. El sistema de colimación permitió obtener un haz de 0,8 mm para la irradiación de la muestra a 2,5 cm de la posición del ánodo del tubo de rayos X. La elección del punto de

medición se realizó mediante el empleo de dos láseres de posición, lo cual garantizó condiciones geométricas adecuadas y reproducibles que permitieron comparar espectros.

Los límites de detección del sistema de FRXP para aleaciones metálicas como los bronce, determinados con el estándar de bronce NBS-872 fueron: Fe – 0,000 2 %, Ni – 0,002 0 %, Zn – 0,074 4 %, Pb – 0,210 8 %, Sn – 0,280 4 %. En muestras de cerámicas y vidrios el sistema puede analizar elementos en concentraciones de decenas de ppm. Para el estándar de vidrio NBS 610, con concentraciones aproximadas de 500 ppm por cada elemento, se obtuvieron los valores de DL: Mn – 33 ppm, Fe – 30 ppm, Co – 18 ppm, Ni – 14 ppm, Cu – 12 ppm, Zn – 12 ppm, Rb – 10 ppm, Sr – 11 ppm, Pb – 41 ppm, Th – 49 ppm, U – 52 ppm. Los valores reportados fueron calculados según la expresión siguiente:

$$DL = 3\sqrt{BG} \frac{W_i}{N_{i,net}}$$

donde:

DL límite de detección.

W_i concentración másica del elemento químico i reportada en el certificado del material de referencia empleado para el cálculo.

$N_{i,net}$ área neta.

BG fondo en conteos del elemento químico i analizado.

Cuatro muestras de sección transversal de la obra, fueron incluidas y orientadas en una resina epóxica con catalizador para su cristalización y cuidadosamente pulidas mediante el uso de lijas de diferentes tamaños de grano (100, 500, 1 200, 4 000) hasta descubrir la muestra de sección transversal. Para las mediciones de las muestras de secciones transversales se acopló a la cabeza de



Fig. 1. Mapa de puntos de muestreo para análisis multielemental no destructivo (●), análisis estratigráfico (▲) y (■) análisis del aglutinante en la escultura policromada "Virgen de las Nieves".

medición del sistema portátil de FRX una pequeña mesa con un porta-muestra adecuado. La identificación de los pigmentos en las capas subyacentes se realizó a partir del análisis de la capa expuesta después de eliminar la adyacente mediante el pulido de la sección transversal montada sobre resina epóxica.

Pruebas microquímicas

En una muestra de color plateado fue evaluada la presencia de los iones aluminio a través de la reacción con el reactivo de Morina (pentahidroxiflavona, $C_{15}H_{22}O_7$). Este reacciona con los cationes Al^{3+} para originar una sal que presenta una intensa fluorescencia azul-verdosa a la luz ultravioleta.¹²

En la muestra de acumulación blanca sobre la superficie de la obra (punto 8, Fig. 1), se determinó la presencia de carbonato, sulfato y oxalato mediante la reacción con el ácido clorhídrico 6 mol/L, el cloruro de bario (disolución saturada) y el ácido acético, respectivamente.

Análisis estratigráfico

El color, número, disposición y morfología de las partículas incluidas, de las capas pictóricas de la policromía, se examinaron bajo un microscopio óptico modelo Optika N - 400 T con fibras ópticas para la iluminación de las muestras.

Análisis de minerales

La identificación de la roca original se realizó a través de la identificación de las fases minerales por el método de polvo de DRX utilizando la base de datos cristalográficos PCPDFWIN.¹³ El difractograma fue obtenido con un difractómetro Siemens D500 acoplado a un tubo de ánodo de Cu. La radiación $K\alpha$ fue seleccionada con un monocromador de haz difractado. Los datos registrados fueron comparados con los de una base de datos. La determinación de Mg que identifica el tipo de roca calcárea, se realizó mediante el análisis complementario por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) con llama.

Análisis de porosidad de la roca

Para evaluar el deterioro de la escultura a nivel microscópico, se estudió la forma de los poros y la distribución del tamaño de poro, mediante la técnica DXAP, usando una cámara de Kratky acoplada a un tubo de ánodo de Cu y un filtro de Ni y como detector un contador lineal proporcional. Los datos fueron procesados con el programa ITP, para la obtención de las formas de los poros

(gráfica de Kratky) y la distribución de tamaño de poro (ley de Porod). Como modelo de morfología inicial, se tomó un patrón de carbonato de calcio policristalino de polvo de mármol (Conservator's Emporium; Reno, Nevada, USA) muy puro que tiene una forma de partículas elipsooidal, que concuerda con el mecanismo de crecimiento cristalino en la conformación de la roca a través del tiempo. Por lo que una variación respecto a esta morfología en la muestra de exfoliación de la obra en estudio, puede considerarse como producto de una fenomenología específica.

Análisis de estabilidad del mineral

Para el análisis de estabilidad del mineral, 1,7323 g de un fragmento de exfoliación pulverizado se dispersó en 40 mL de agua desionizada (conductividad < 18 mS), a temperatura ambiente (293 K) por 50 h en agitación rápida para homogenizar la suspensión y se midió simultáneamente la variación de pH con un potenciómetro Conductronic PC43, con electrodo de cuerpo epoxy PC100-BNC ($\pm 0,01$). El potenciómetro fue calibrado a tres puntos con disoluciones estabilizadoras (Sigma-Aldrich) a pH de 4,00; 7,00 y 10,00.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de materiales

Las esculturas antiguas policromadas suelen estar constituidas por múltiples capas, como prueba de los cambios de estilos y gustos en las diferentes épocas y de las restauraciones anteriores. Por otra parte, el espectro FRXP obtenido de las mediciones en la superficie externa, contiene información de los estratos subyacentes debido a la penetración de los rayos X y la absorción de las energías de FRXP de los elementos en los estratos siguientes y en el aire durante el recorrido hacia el detector. Por ello, se analizaron diversos puntos y la roca original. El análisis de FRXP de la roca original demostró la presencia de Ca, Fe y Sr (Tabla 1), por lo que estos elementos están presentes en todos los espectros analizados. La presencia abundante de Ti, en el espectro de regiones de vestigios azules pálidas (Azul/1,2; Tabla 1) es aportada por el estrato actual ya que de encontrarse en los estratos inferiores sus energías características ($E_{K\alpha} = 4,54$ keV), se hubieran absorbido en los espesores de estratos superiores y determina la identificación del empleo en esos puntos de una pintura moderna, ya que el pigmento blanco de titanio (TiO_2) no surge hasta 1916.^{14,15} En esta capa pictórica no se detectó por FRXP la presencia de un elemento indicador del pigmento azul,

Tabla 1. Análisis multielemental de pigmentos, roca original y acumulaciones de la escultura.

Color/punto	Análisis cualitativo
Azul /1, 2	Ca, Ti, Fe, Zn, Pb(tr), Sr
Azul /17	Ca(tr), Ba, Fe, Cu*, Zn, Pb(tr), Sr(tr)
Azul estratigrafía 2 /segunda capa	Ca(tr), Ba(tr), Fe(tr), Zn, Br
Negro 4	S, Ca, Ba, Cu, Fe*, Zn, Pb, Sr
Plateado 5	Ca, Ba, Fe, Cu, Zn, Sr
Dorado 6	Ca(tr), Ba(tr), Fe, Cu*, Zn*, Pb
Acumulación blanca sobre superficie 8	Ca, Fe(tr), Cu(tr)
Acumulación negra sobre superficie 9	Ca, Fe, Zn
Rosado 13	S, Ca, Fe*, Zn, Sr
Ocre claro	Ca, Fe*, Zn, Pb(tr), Sr(tr)
Roca original 12	S(tr), Ca, Fe, Sr

* Elemento identificador del color. (tr) Detectado en cantidad minoritaria o traza.

lo que indica que se trata de un pigmento azul orgánico (índigo) o basado en silicatos (ultramar, azul maya) porque los elementos químicos de estos pigmentos no se pueden detectar mediante los sistemas portátiles FRXP que usualmente no poseen sistema de vacío.

La presencia de las líneas FRXP del Zn ($k\alpha = 8,64$ keV y $k\beta = 9,57$ keV) característica de los pigmentos blancos: blanco de cinc (ZnO) y litopón (ZnS + BaSO₄),^{14,15} en todos los espectros de colores representativos e incluso en el color negro (Tabla 1) sugiere el uso de estos pigmentos en una base de preparación o como color de aclarado en

los estratos pictóricos subyacentes de la obra. En las muestras de secciones transversales de la obra (Fig. 2) en los puntos azules, se observaron varios estratos de diversos tonos de azul pálido y la no existencia de capas claras de preparación entre capas pictóricas, lo que sugiere el uso de los mencionados pigmentos blancos como color de aclarado. La presencia simultánea de Ba y Zn en algunos puntos azules (Fig. 3a) identifica según el caso el uso del litopón para lograr el color azul pálido (capa de color pálido) o su presencia próxima o bajo un estrato de matriz muy ligera (ej: estrato de negro con

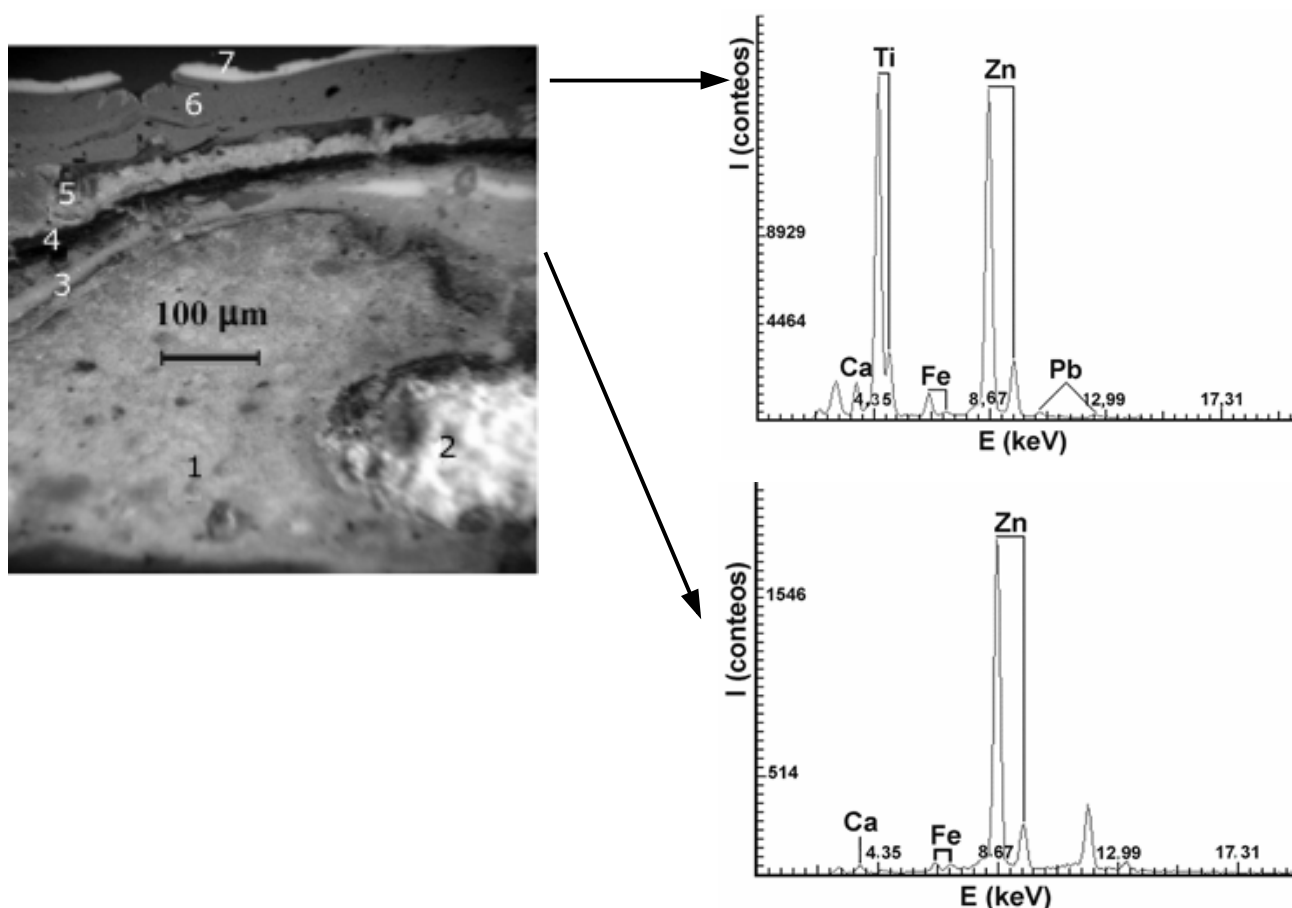


Fig. 2. Microfotografía de sección transversal a 125x de aumento y Espectro FRXP de la pintura azul 1, 2 (capa 6) y del pigmento azul en la capa subyacente (capa 3).

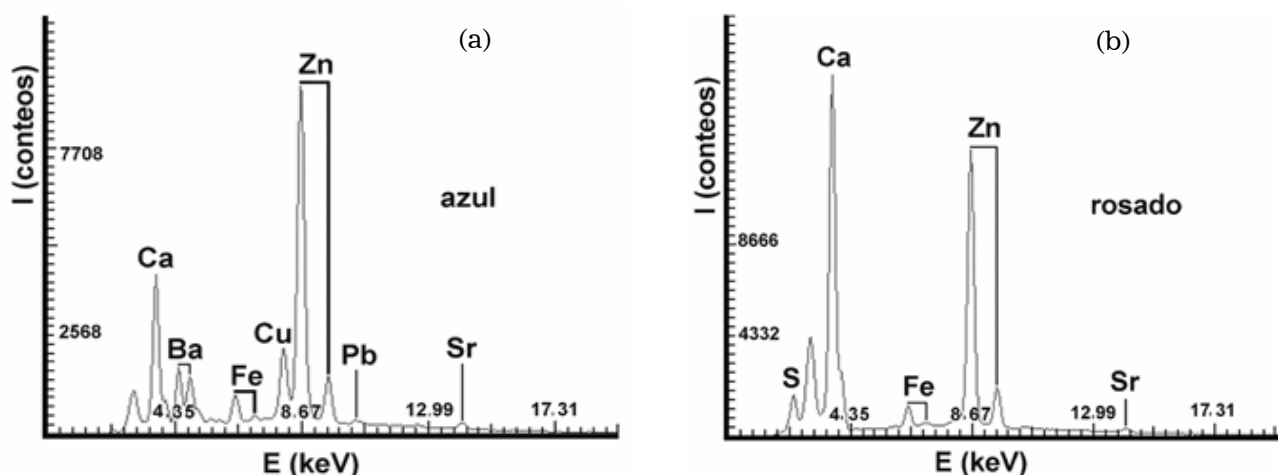


Fig. 3. Espectros FRXP representativos de color azul (a), (punto 17, Fig. 1) y rosado (b), (punto 13, Fig. 1).

base de carbón), pues las líneas del Ba se absorben en un espesor de algunas micras. En estos espectros se detectó la presencia de Cu, lo cual es característico - en el período en que pudo realizarse esta pieza - del pigmento verde de cobre $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ que unido a un pigmento azul orgánico o silicato (transparentes a los análisis realizados con FRXP) proporciona el color verde azul de esta capa pictórica. En una muestra representativa de este azul (punto 17, Fig. 1) se identificó aceite a través de la detección de los ácidos grasos constituyentes, lo que identifica el uso de una técnica oleosa en este punto, la cual ha sido una técnica tradicional para la aplicación del litopón,^{14,15} por lo que esta capa debe corresponder a una intervención anterior a la capa de pintura azul moderna, antes identificada. En los colores rosados (Fig. 3b) y ocre pálidos se determinó que el Fe es el elemento indicador del empleo de pigmentos tierras rojas y ocre (observados como inclusiones en las secciones transversales), respectivamente y el blanco de cinc se utilizó para lograr los tonos pálidos.

El plateado encontrado en algunos puntos de la corona es transparente a los análisis realizados por FRXP. Este resultado induce al empleo de un metal ligero para la coloración plateada en la obra, probablemente aluminio, lo que se confirmó en un análisis microquímico ulterior mediante la identificación de los iones Al^{3+} a través de la prueba positiva frente al reactivo de Morina, con la que se obtuvo una fluorescencia azul verdosa en presencia de la luz ultravioleta, lo cual identifica la aplicación de una pintura basada en aluminio para lograr la coloración plateada en la obra.

El espectro del pigmento negro (Fig. 4) muestra abundancia de hierro respecto a otros colores y a la roca original, lo que identifica el uso de un pigmento negro basado en óxidos de hierro como las tierras. En el caso de la acumulación negra, el espectro no muestra líneas intensas que indiquen la presencia mayoritaria de algún metal representativo de este tipo de acumulación, lo cual nos conduce a pensar en la deposición de hollín. Teniendo en cuenta el prolongado tiempo de exposición (desde principios del siglo xx hasta el año 2004) a los productos de la combustión incompleta (C , CO , vapor de agua, CO_2 , SO_2 , hidrocarburos, NO y NO_2) emitidos al am-

biente por el tráfico de vehículos de motores de combustión interna; además de que su lugar de estadio durante este período está situado en una zona urbana de la Ciudad de La Habana. El hollín es un contaminante expulsado por los automóviles en forma de finas partículas carbonáceas que dan lugar a aerosoles, las que se acumulan junto al agua en las partes flexadas mediante el mecanismo de agregación cúmulo-cúmulo sobre la superficie de las esculturas.

En las acumulaciones blancas no se detectó ningún elemento que no fuera característico de las rocas, lo que sugiere la formación de sales, lo cual se confirmó a través de la detección de los aniones carbonato (presentes también en la rocas calizas) al reaccionar con el ácido clorhídrico produciendo burbujeo en la fase líquida y disolviendo la muestra; la identificación de los aniones sulfato al reaccionar con el cloruro de bario cuando se obtuvo el precipitado blanco característico como consecuencia de la formación del sulfato de bario y la identificación de los aniones oxalato al formarse un precipitado blanco al añadir ácido acético. La presencia de los iones sulfato en esculturas expuestas puede deberse a la contaminación del aire¹⁶ (SO_2 , lluvia, polvos), infiltración capilar del terreno y procesos genéticos, así como a intervenciones erradas de restauración (estucos de yeso o cemento) que pueden provocar la formación de sales solubles.

La muestra de exfoliación de la roca de la escultura se identificó como carbonato de calcio cristalino en su conformación como calcita, por la presencia de todos los picos característicos de la estructura cristalina típica de la calcita (Fig. 5), lo cual se comprobó al comparar con el espectro medido del patrón de polvo de mármol. Aunque la escultura no se aprecia como un mármol, es probable que sea de piedra caliza conformada por partículas policristalinas. La concentración de Mg determinada por EAA en la roca es de 0,43 % (1,49 % MgCO_3) y de calcio de 39,35 %, lo cual identifica el empleo de una roca calcárea (1-2 % MgCO_3),¹⁶ diferenciándola de los restantes tipos de calcáreas (calcárea magnésica, calcárea dolomítica, dolomita calcárea, dolomita) existentes según la concentración de MgCO_3 .

Análisis estratigráfico

El análisis de las muestras de secciones transversales en zonas pigmentadas mostró la no adhesión entre las capas pictóricas y el empleo de rellenos en lugares de la superficie que lo requirieron en cada momento. En las secciones transversales de regiones azules (Fig. 2) se reveló la existencia de la secuencia de capas siguiente: Capa 1: ocre crema con inclusiones en rojo, azul y blanco; Capa 2: blanca de granulometría gruesa, probablemente empleada como relleno; Capa 3: azul claro; Capa 4:

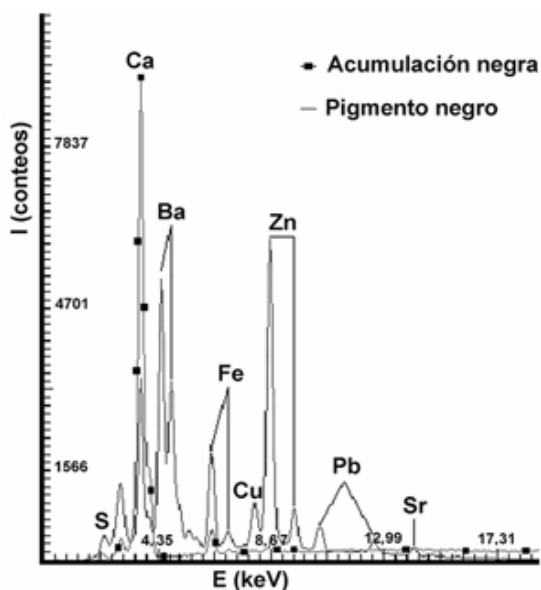


Fig. 4. Espectros FRXP de la acumulación negra y del pigmento negro.

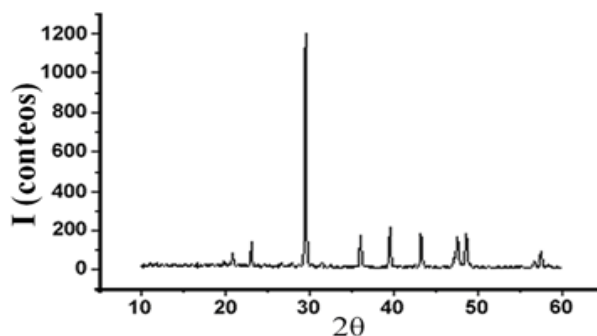


Fig. 5. Difractograma de la roca de la escultura.

azul grisáceo más oscuro con inclusiones de azul tipo ultramar; Capa 5: azul muy claro de granulometría fina con algunas inclusiones azul acua; Capa 6: azul homogénea con algunas regiones más oscuras donde el colorante no se diluye, que recuerda una morfología de apariencia plástica como las pinturas vinílicas; Capa 7: blanca.

El análisis de una sección transversal de una región de los vestigios plateados en la corona de la virgen pone en evidencia un cambio en la decoración o estilo: un cambio de color de dorado a plateado. La capa plateada fue separada cuidadosamente de la capa dorada al microscopio óptico para su análisis por FRXP. En el análisis de FRXP de la capa dorada (Fig. 6), se detectó Cu y Zn, lo que identifica el empleo de la purpurina dorada. Las purpurinas doradas se obtienen con metales y aleaciones metálicas finamente pulverizadas.

Análisis estructural

Forma de la partícula. La degradación de una roca es un proceso típico de transferencia de material, donde el flujo de materia líquida o gaseosa, interacciona con el sustrato, modificando paulatinamente su morfología, lo cual se observó en una película fina de polvo de la muestra de exfoliación de la escultura, a través del Diagrama

de Kratky al compararla con el patrón de partículas elipsoidal que concuerda con el mecanismo de crecimiento cristalino en la conformación de la roca a través del tiempo. La comparación con la muestra de referencia de mármol corroboró las diferencias estructurales debidas al intemperismo, con respecto a las características naturales de la materia del bulto.

La adsorción de pequeñas partículas, así como los procesos de disolución y re-cristalización, cuando el mineral entra en contacto con procesos de transporte de fluidos, pueden explicar la modificación de la forma original del mineral a una forma laminar transitiva (Fig. 7).

Distribución de poros. En la muestra de referencia, el perfil (Fig. 8) es el resultado de una distribución homogénea de tamaños de poros debido al crecimiento cristalino en condiciones naturales: las partículas grandes crecen siempre a expensas de las pequeñas. En la muestra de análisis, no existe una distribución típica o uniforme (Fig. 8), sin embargo, tienden a predominar los tamaños de poros mayores. Esto indica que el proceso de transformación del mineral provocó el aumento de poros grandes, lo cual es característico del intemperismo de rocas, aumentando su área especí-

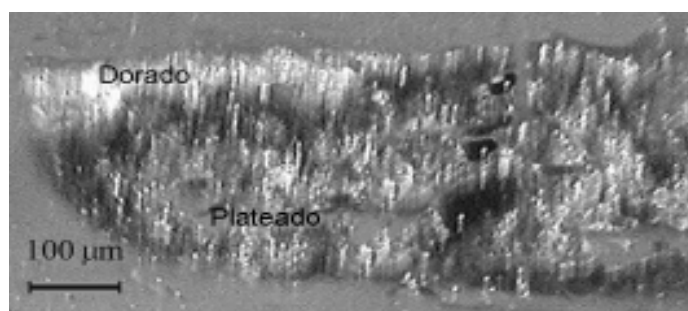


Fig. 6. Estratigrafía y espectro FRXP de la purpurina dorada.

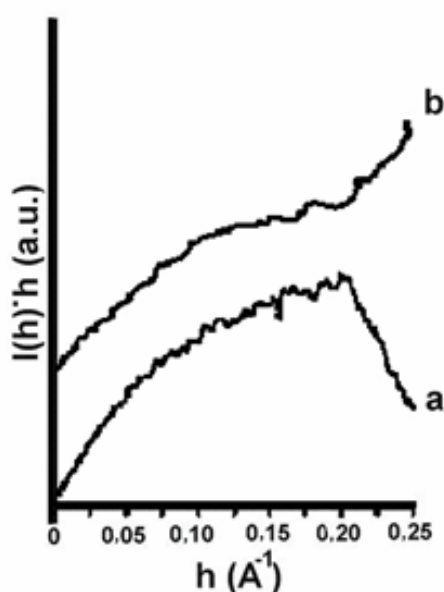


Fig. 7. Diagrama de Kratky para la determinación de la forma de partículas. a) Muestra de polvo de mármol de referencia, de forma elipsoidal. b) Muestra de exfoliación de la Virgen, de forma laminar transitiva.

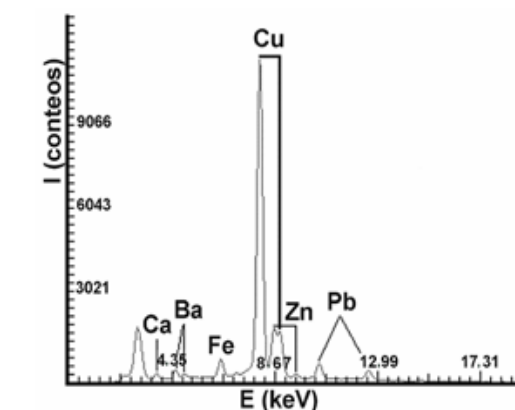


Fig. 8. Distribución de tamaños de poros determinados por la forma de la partícula y la Ley de Porod: a) muestra de polvo de mármol de referencia; b) muestra de fragmento de exfoliación de la Virgen de las Nieves.

fica y haciéndolo más susceptible al ataque químico o la transferencia de materia y energía.

Estabilidad del mineral. El efecto de la interacción físico química de los componentes del medio sobre la superficie del objeto, es el resultado de un conjunto simultáneo de compensaciones energéticas en busca de equilibrio. La estabilidad del mineral en condiciones de suspensión acuosa, es un buen indicativo de la naturaleza electrodinámica de su superficie. La presencia de especies iónicas propias del carbonato, unido a la carga superficial positiva del mineral (electrofílico), generan un proceso de recomposición de cargas en toda la disolución que se manifiesta en cambios de pH hasta el equilibrio.

En la cinética de la disolución de ambas muestras (Fig. 9), ambos perfiles se parecen en la evolución, sin embargo, el patrón muestra un incremento de pH más elevado que la muestra de análisis y el tiempo para alcanzar el equilibrio es mayor en 25 h, y en la muestra analizada el pH inicial es igual al final, lo que indica que no tiene carga neta superficial. La muestra degradada, estuvo expuesta a múltiples elementos externos. La adsorción, interacción y transferencia de ellos a través de la superficie y hasta el seno del sólido, es comparable con una búsqueda del material a la estabilidad en términos de electroneutralidad. Esta muestra contiene partículas e impurezas que desactivan la reactividad y carga superficial del carbonato. La cantidad de compuestos en la superficie, es la justa para mantener neutro al mineral a través del tiempo y en condiciones abiertas, lo que significa que la superficie sucia de la muestra analizada es una condición de estabilidad eléctrica entre el ambiente y su superficie; la limpieza siempre tiende a activar químicamente el sustrato.

CONCLUSIONES

Este trabajo aportó información acerca de la historia material de esta singular pieza, permitiendo conocer su apariencia original y los cambios que les fueron realizados durante sucesivas intervenciones.

Se evidenció la utilización de cuatro capas pictóricas azules, en las que se identificó el empleo de azul-verde con presencia de cobre y azules basados en silicatos, de pigmentos tierras en los casos de los colores: negro, rosado y ocre claro y de los pigmentos blancos: blanco de zinc y el litopón para el aclarado de los colores. La corona de la virgen fue inicialmente pintada con purpurina

dorada y posteriormente, con pintura plateada basado en aluminio.

El mineral de la roca en que fue esculpida la obra se identificó como calcita.

El análisis estratigráfico mostró la no adhesión entre las capas pictóricas como una prueba del deterioro de la obra y el empleo de rellenos y capas pictóricas en lugares de la superficie que lo requirieron en cada momento.

La transformación de las partículas hacia una forma laminar transitiva y el aumento de poros grandes en la exfoliación de la escultura, corresponden con un mineral altamente degradado. Por otra parte, la cantidad de impurezas adsorbidas representa una capa de protección intrínseca para la activación reactiva de la piedra caliza, sin embargo, la porosidad no impide los subsecuentes procesos de arrastre y lavado.

A partir de estos análisis, se recomienda una limpieza que elimine el material depositado con los años, la adhesión de fragmentos exfoliados, el resane de faltantes para la continuidad superficial, la consolidación, con un control de la porosidad, para conseguir la respiración natural de la roca, pero evitar la disgregación de fragmentos. Es necesario considerar la naturaleza caliza de la escultura, por lo que el consolidante puede ser alguna suspensión basada en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el recubrimiento moderado, mate y solo en secciones de gran exposición y riesgo para la pieza.

La información aportada sobre los cambios de color y estilo de la obra, pudiera ser empleada en una restauración digital, lo que haría visible el aspecto original y los cambios.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tsang JS, Cunningham RH. Some improvements in the study of cross sections. *JAIC*. 1991;30(2):163-77.
2. Bouquillon A, Zucchiatti A, Castaing J, Katona I. Les Della Robbia: matière et transfiguration. *C2RMF: Technè*. Louvre, France 2004;20, 13-8.
3. Roux S, Feugeas F, Cornet A. Biodeterioration of Mortars and Cement Paste studied using SEM, STEM and EDS. *The Americas Microscopy and Analysis*. March 2001:7-9.
4. Pappalardo G, Costa E, Marchetta C, Pappalardo L, Romano FP, Zucchiatti A, *et al.* Non-destructive characterization of Della Robbia sculptures at the Bargello museum in Florence by the combined use of PIXE and XRF portable systems. *Journal of Cultural Heritage*. 2004;5:183-8.
5. Nasdala L, Banerjee A, H-ger T, Hofmeister W. Laser Raman Micro-Spectroscopy in Mineralogical Research.

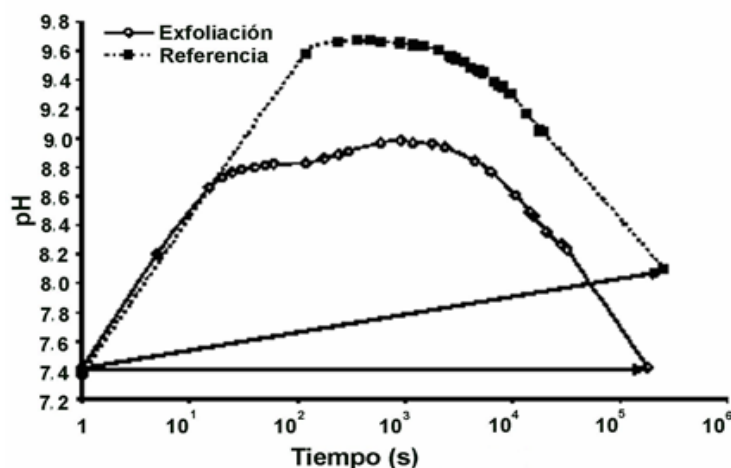


Fig. 9. Cinética de disolución paramétrica hasta el equilibrio para las suspensiones acuosas de las muestras estudiadas.

- The Americas Microscopy and Analysis. Noviembre 2006: 19-21.
6. Barone G, Branca C, Gresta S, Imposa S, Leone A, Majolino D. Geoarcheometric and geophysical methodologies applied to the study of cultural heritage: "St. Agata la Vetere" in Catania (Sicily, Italy). *Journal of Cultural Heritage*. 2004;5: 263-71.
 7. Dussubieux L, Pinchin SE, Tsang J, Tumosa CS. Non-destructive elemental analysis: reliability of a portable X-ray fluorescence spectrometer for museum applications. *Proceedings ICOM Committee for Conservation; 2005;2,14th Triennial Meeting*: 766-73.
 8. Caneva C, Ferretti M. XRF Spectrometers for Non-destructive Investigation in Art and Archaeology: The Cost of Portability. Presented at Roma, 2000. Consultado: 25 de febrero de 2009. Disponible: <http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn680/idn680.htm>.
 9. Radlinski AP, Mastalerz M, Hinde AL, Hainbuchner M, Rauch H, Baron M, *et al.* Application of SAXS and XANES in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal. *International Journal of Coal Geology*. 2004;59:245-71.
 10. Mendoza A. Progress report about development of portable XRF spectrometer for Archaeometry. Reporte Interno a los Lab. del OIEA en Seibersdorf, Austria (Proyecto Oficina del Historiador 1999-00), Reg. OHCH, Reg. CNSN, 2000.
 11. Development of portable XRF spectrometer for in-situ study of works of arts. *XRF Newsletter*. 2001;2, IAEA's laboratory, Seibersdorf, Austria.
 12. Burriel F, Lucena Conde F, Arribas Jimeno S. Capítulo IX, Cationes del grupo tercero, aluminio: Al^{3+} , reactivos especiales, morina. En: Edición Revolucionaria. Química Analítica Cualitativa. Ciudad de La Habana, Cuba; 1990:p.236.
 13. International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN. Version 2.3, Copyright © 2002 JCPDS-ICDD, June 2002.
 14. Montagna G. I pigmenti - Prontuario per l'arte e il restauro. Nardini Editore Firenze; 1993.
 15. Rinaldi S. La Fabbrica dei Colori, pigmenti e coloranti nella pittura e nella tintoria. Ed. Il Bagatto, Roma, Italia; 1986.
 16. Laurenzi Tabasso M., Marabelli M. Il degrado dei monumento a Roma in rapporto all'inquinamento atmosferico. Viterbo: Ed. BetaGamma: 1992.