

## APLICACIÓN DE LA TÉCNICA pXRF A UN CUADRO DE SAN JERÓNIMO DEL MUSEO DIOCESANO DE HUESCA<sup>1</sup>

Pablo MARTÍN-RAMOS\*  
José Antonio CUCHÍ OTERINO\*  
Blas MATAS SERRANO\*\*

**RESUMEN** El presente artículo estudia los pigmentos de una pintura que representa a san Jerónimo, conservada en el Museo Diocesano de Huesca, mediante un equipo portátil de fluorescencia de rayos X. Los resultados muestran la presencia de rojo de cinabrio, blanco de plomo, pardos para ocre y negro de huesos. La técnica tiene limitaciones y sería recomendable hacer otros estudios complementarios. La naturaleza de los pigmentos es compatible con la asignación de la obra a los siglos XVI-XVII.

**PALABRAS CLAVE** Museo Diocesano de Huesca. San Jerónimo. Siglos XVI-XVII. Pigmentos. pXRF.

---

\* Departamento de Ciencias Agrarias y del Medio Natural de la Universidad de Zaragoza. pmr@unizar.es, cuchí@unizar.es

\*\* Graduado en Conservación y Restauración de Bienes Culturales por la ESCRBC de Aragón y colaborador del Museo Diocesano de Huesca. bmatas.esrbca@gmail.com

<sup>1</sup> Se agradece la disposición positiva del Museo Diocesano de Huesca para el estudio del cuadro. También a Francisco Javier Martín Gil por revisar el trabajo. El equipo XRF empleado fue financiado con una Beca Leonardo a Investigadores y Creadores Culturales 2019 de la Fundación BBVA, si bien la Fundación BBVA no se responsabiliza de las opiniones, los comentarios y los contenidos vertidos en este artículo, los cuales son total y absoluta responsabilidad de sus autores.

**ABSTRACT** This article studies the pigments of a painting representing Saint Jerome, preserved in the Diocesan Museum of Huesca, using portable X-ray fluorescence equipment. The results show the presence of cinnabar red, lead white, ochre browns and bone black. The technique has limitations and additional investigations are recommended. The nature of the pigments is compatible with attributing the artwork to the 16<sup>th</sup>-17<sup>th</sup> centuries.

**KEYWORDS** Diocesan Museum of Huesca. Saint Jerome. 16<sup>th</sup>-17<sup>th</sup> centuries. Pigments. pXRF.

San Jerónimo de Estridión, exégeta de la Biblia cuya vida ha sido glosada por autores como Martino (2008) o MacCulloch (2010), es considerado uno de los padres de la Iglesia. Por esta razón ha sido representado de diversas formas en numerosas obras pictóricas. No hay más que ver los doscientos setenta y dos resultados que presenta bajo este epígrafe el catálogo informático del Museo del Prado (<https://museodelprado.es/coleccion>).

Muy popular durante el Barroco, este santo ha sido representando formando parte de series de cuatro cuadros individuales con los restantes padres, san Agustín de Hipona, san Ambrosio de Milán y san Gregorio Magno, que fueron ampliamente reproducidas en copias manuales. Por ejemplo, en los fondos del Museo del Prado hay una de esas series procedente de convento de Nuestra Señora de la Soledad de Madrid y fechada hacia 1630. Es anónima y se considera una posible copia italiana de otra de Andrea Sacchi. Hay conjuntos completos en el convento de Santo Domingo de Granada, en el Museo de Bellas Artes de Salamanca, en el Real Seminario de San Carlos Borromeo de Zaragoza y en el Museo Diocesano de Huesca. No es el único cuadro sobre san Jerónimo existente en Huesca, ya que en el Museo Provincial se custodia otro de similar composición, fechado en torno a 1700, considerado también una copia de Sacchi realizada por un autor desconocido.

Sobre la serie del Museo Diocesano de Huesca, Buisán y Villacampa (2005) indican que son cuatro pinturas del estilo de Caravaggio. Se cita como autor de la serie oscense a un autor italiano anónimo del círculo de ese pintor. Gutiérrez Pastor (1994), en el estudio que realizó sobre el cuadro de san Gregorio Magno de esta colección, señala la posibilidad de que el artista estuviera vinculado al ambiente español y cita como hipotética una atribución a Orazio Borgianni (Roma, ca. 1575-1616).

De este conjunto de lienzos del Museo Diocesano de Huesca se ha seleccionado para el presente estudio mediante la técnica de pXRF el cuadro de san Jerónimo. Una de las principales razones es la aparente simplicidad de la paleta utilizada.

La técnica pXRF para el estudio de pinturas al óleo es ya un método estándar que se ha utilizado en numerosos trabajos, a escalas micro, meso y macro (Diana, Moioli y Seccaroni, 1998; Ferrero *et alii*, 1999; Neelmeijer *et alii*, 2000; Sarrazin, Chiari y Gailhanou, 2009; Alfeld *et alii*, 2011; Križnar *et alii*, 2011; Alfeld y Janssens, 2015; Sciutto *et alii*, 2017). Recientemente se ha publicado uno realizado con esta técnica para una tela que representa la *Cena de Emaús* que se encuentra también en el Museo Diocesano de Huesca (Matas *et alii*, 2021).

## MATERIAL Y MÉTODOS

### Métodos analíticos

La presencia de elementos con número atómico igual o superior al del magnesio ha sido elucidada por mediciones realizadas mediante un espectrómetro de rayos X portátil modelo NITON XL3t GOLDD+ de Thermo Fisher (Waltham, Massachusetts, Estados Unidos) empleando el modo de medida *mining*, con tiempos de detección superiores a 120 segundos y una apertura del colimador de 3 milímetros. Los elementos con número atómico inferior al del magnesio (como el carbono, el oxígeno o el sodio), que el equipo no es capaz de discriminar, quedan clasificados como *bal*. La técnica tiene limitaciones en cuestión de profundidad de muestreo en los objetos estudiados y los resultados deben considerarse semicuantitativos.

Los resultados analíticos han sido procesados con el *software* estadístico IBM SPSS Statistics v. 27. Para la matriz de correlación se sustituyeron por ceros los valores inferiores al límite de detección (< LOD).

### Muestreo

La selección de los puntos que se iban a analizar se ha realizado de dos maneras: por un lado, se han estudiado puntos dentro de zonas de color uniforme y de los colores más característicos de la obra; por otro, detalles varios, siguiendo el criterio del conservador. Los puntos estudiados se han definido mediante coordenadas cartesianas, en centímetros a partir de la esquina inferior izquierda de la tela (no del marco), que se toma como coordenada (0,0).



*Figura 1. La obra y método de medida.*

## RESULTADOS

Los resultados se muestran al final en la tabla, que presentan los contenidos de los elementos en porcentajes. Como ya se ha señalado, las dos primeras columnas corresponden a las coordenadas X e Y del punto de muestreo. En *bal* se incluyen los elementos con número atómico inferior al del sodio, como el carbono, el oxígeno o el nitrógeno, presentes en forma de óxidos y materia orgánica, por ejemplo en barnices, pigmentos orgánicos y negro de humo.

Por debajo del límite de detección se encuentran bario, antimonio, estaño, paladio, plata, molibdeno, bismuto, selenio y oro. En estado de trazas hallamos los elementos cadmio (solo presente en el color gris oscuro, 44-30,5), niobio (en el color rojo, 75,5-10,

y en el fondo negro, 82-87), circonio (en algún marrón, en rojos y en fondo negro), estroncio y rubidio (en marrones, pardo, fondo negro, carnaciones y algún rojo), cinc y cobre (en rojos y marrones, nunca en blancos), níquel (en algún rojo), cobalto (en un blanco, 30-10), cromo (en marrones), y vanadio y titanio (asociados a rojos y marrones, pero no al blanco). La presencia de arsénico es generalizada, aunque los mayores valores se dan en los blancos y en un rojo claro (10-49). El elemento mercurio aparece en los rojos, como trazas en alguna carnación, y en el fondo oscuro, y en algún caso se encuentra asociado con los elementos wolframio y fósforo. El plomo tiene una presencia general y es mayoritario en los blancos (su presencia en el rojo claro indica una mezcla de pigmentos rojo y blanco). El hierro tiene una distribución generalizada, pero domina en los marrones y también está en los rojos. El manganeso, como muestra la figura 3, está asociado al hierro (con la excepción de un ocre en la calavera).

El calcio se encuentra en todas las muestras, y en algunos puntos domina sobre el plomo. Potasio y aluminio también se encuentran en casi todos los puntos, excepto en los blancos. El fósforo está presente en todos los puntos, pero especialmente en el fondo negro y en los marrones. Hay silicio en todos los puntos estudiados.

### Relaciones entre elementos

Las relaciones entre elementos se muestran en la figura 2. Se observan altas correlaciones positivas, cercanas a la unidad, que indican una fuerte asociación entre elementos, y también negativas, que indican exclusión. Estos resultados se presentan en la figura 2, que es una matriz simétrica con respecto a la diagonal (de esquina derecha superior a esquina izquierda inferior). En la mitad superior derecha se presentan las correlaciones visualmente: los colores rojos representan correlaciones positivas, y los azules, negativas. A mayor tamaño del círculo, más alta es la correlación. En la mitad inferior izquierda aparecen las correlaciones numéricas, con el mismo criterio de color.

Se ha realizado también un análisis de componentes principales que no se muestra porque no aporta información relevante.

A modo de ejemplo, la correlación entre arsénico y los elementos vanadio, titanio, calcio y potasio es fuertemente negativa. Es decir, a mayor contenido del primero, menor concentración de los segundos, y viceversa (es decir, son mutuamente excluyentes). Por otro lado, no hay correlación entre azufre y aluminio. Otro caso es el de la alta



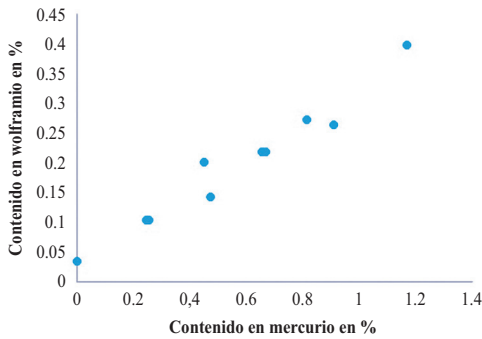


Figura 3a. Relación entre los contenidos de mercurio y wolframio.

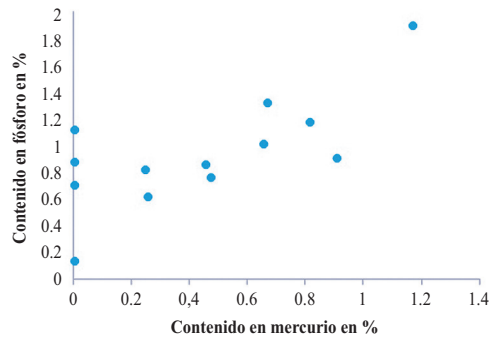


Figura 3b. Relación entre los contenidos de mercurio y fósforo.

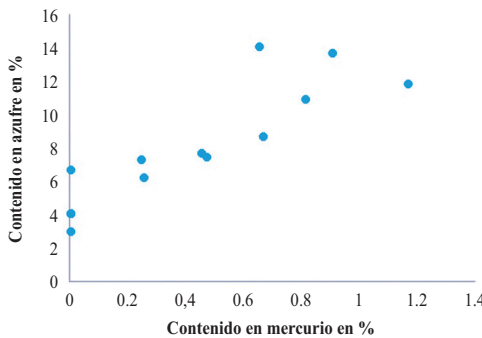


Figura 3c. Relación entre los contenidos de mercurio y azufre.

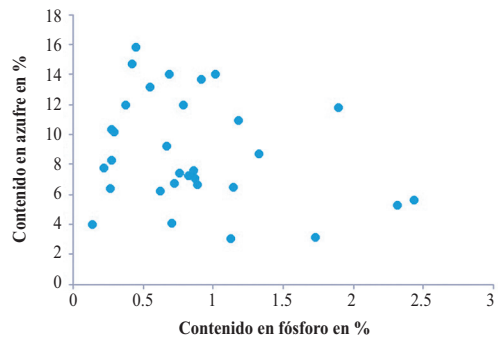


Figura 3d. Relación entre los contenidos de fósforo y azufre.

La asociación de los elementos hierro, manganeso, cromo, vanadio y titanio arriba mencionada es frecuente en algunos minerales. Para el caso particular de la asociación hierro-manganeso, mostrada en la figura 4, su grado de correlación es relativamente alto, salvo en lo que se refiere a la lectura obtenida sobre el color de la calavera.

Las figuras 5a y 5b señalan que existe una relación del azufre con el arsénico y el plomo, pero no es comparable con la información derivada de la figura 5c, que evidencia una muy clara relación entre el plomo y el arsénico, quizás debido a una procedencia común, pues es conocida la existencia de arsénico en las escombreras mineras de plomo (Oyarzun *et alii*, 2011). La relación entre calcio y azufre es inversa, como se ve en la figura 5d, un aspecto sobre el que se profundiza en la discusión.

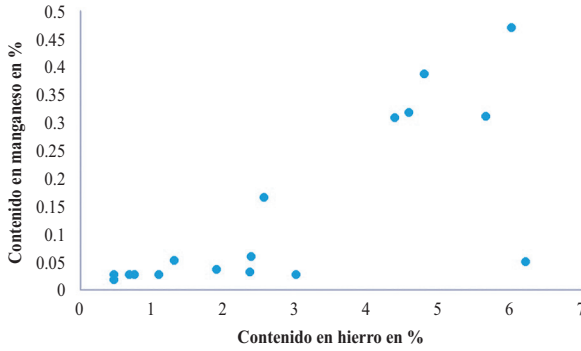


Figura 4. Relación entre los contenidos de hierro y manganeso.

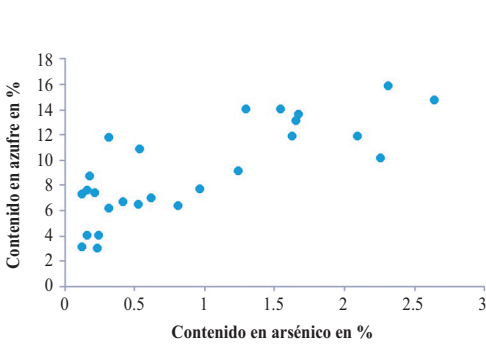


Figura 5a. Relación entre los contenidos de arsénico y azufre.

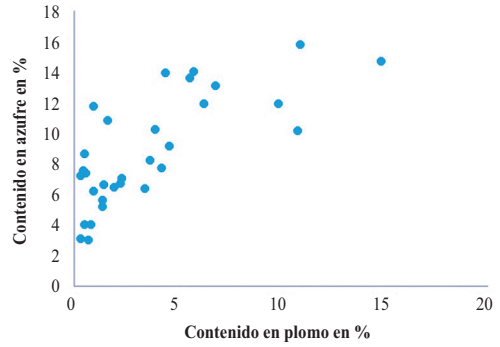


Figura 5b. Relación entre los contenidos de plomo y azufre.

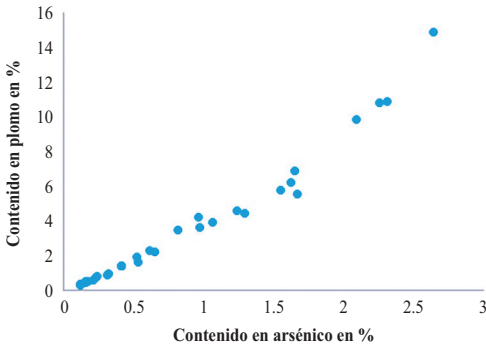


Figura 5c. Relación entre los contenidos de arsénico y plomo.

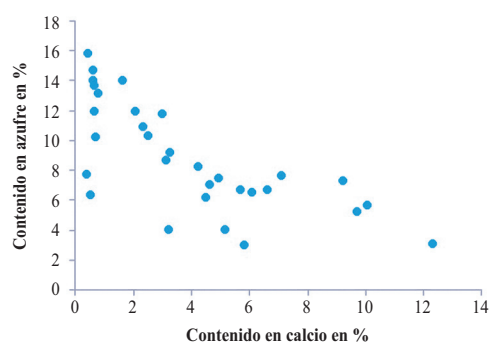


Figura 5d. Relación entre los contenidos de calcio y azufre.



## DISCUSIÓN

A partir de los análisis y de las relaciones entre diversos elementos se puede intentar realizar una asignación a pigmentos y otras aplicaciones.

En primer lugar, parece procedente descartar preparación del lienzo a base de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Este mineral, convenientemente cocido y rehidratado, se ha empleado en numerosas obras (Tarquini, Pifferi y Colapietro, 2019). También la presencia de estroncio ha sido señalada como prueba del uso de yeso natural (Franceschi y Locardi, 2014). En nuestro caso, es evidente que hay una distribución general de azufre y calcio, pero, como se observa en la figura 5d, la relación entre calcio y azufre es inversa (e incompatible con el uso del yeso). Quizás se trata de una imprimación en la que interviene el carbonato cálcico como carga, pero esta hipótesis no se puede verificar con la técnica utilizada en este estudio.

La asociación entre mercurio y azufre, observable en la figura 3c, y su presencia en el color rojo brillante son asignables a cinabrio o bermellón ( $\text{HgS}$ ). Como se ve en las figuras 2 y 3a, el mercurio se relaciona con el wolframio, algo que también se observó en el cuadro *Cena de Emaús*, para el que se especula sobre un posible origen del pigmento (Matas *et alii*, 2021). Por otro lado, el hecho de que haya plomo en estos rojos sugiere el posible uso de minio, una mezcla con blanco de plomo o la presencia de este mineral y de cinabrio. Con la técnica espectroscópica empleada no se puede diferenciar el azufre del yeso del azufre del sulfuro de mercurio, amén de la posibilidad de que se hubiera utilizado oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), pigmento amarillo naranja. Dada también la presencia general de fósforo, es posible que se añadiera negro de huesos al pigmento rojo. Por último, no es posible saber si se usó además algún colorante orgánico tipo cochinilla.

El blanco parece ser blanco de plomo, albayalde ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ). La preparación de este pigmento mediante ataque de plomo metálico con vinagre en un recipiente cerrado y parcialmente lleno de materia orgánica es conocida desde la antigüedad, y se describe por ejemplo en Canals y Martí (1796) y en Gettens, Kühn y Chase (1993). Está clara la relación entre plomo y arsénico (figura 5c). Es posible que el arsénico detectado estuviera en la galena origen del plomo metálico, base artificial empleada en la fabricación del pigmento.

El color oscuro parece de origen orgánico, tipo negro de hueso, dado el contenido en fósforo. Históricamente se han utilizado muchos pigmentos de color negro. En Palomino (1797) y Spring, Grout y White (2003) se describen diversos pigmentos

negros, como hollines de combustión de sustancias diversas, tierras negras, escorias e incluso pizarra machada, pirolusita o lignito. Es posible, por tanto, que haya otros compuestos en el fondo negro.

Para los marrones se puede pensar en ocre de oxihidróxidos de hierro, con un relativamente alto contenido en manganeso, tal vez *tierra de Umbría*. Carnaciones y barba son más complejas; parecen una mezcla de blanco de plomo y ocre, dada la presencia de hierro.

La existencia de cloruros es generalizada, al igual que sucedía en la ya mencionada *Cena de Emaús*. Dado que el cobre solo se ha detectado a nivel de trazas, parece difícil asociarlo a un pigmento con este elemento, bastante utilizado en el siglo XVII (Favaro *et alii*, 2005). Pudo haberse usado sal marina como secante o mordiente, aunque también se puede pensar en una contaminación por eflorescencias.

Es interesante también la ausencia de algunos elementos. No hay estaño, elemento frecuente en pigmentos amarillos en forma de estannatos de plomo, solos o en combinación con óxidos de antimonio. La ausencia de antimonio descarta la presencia de amarillo Nápoles (pirocloro,  $Pb_2Sb_2O_7$ ). El blanco de cinc artificial se comenzó a producir a finales del XVIII, aunque parece que se tomó antes de fuentes naturales. Los dos primeros ya se empleaban en los siglos XVI y XVII (Hahn, Oltrogge y Bevers, 2004). Finalmente, hay que señalar la ausencia de cromo, descubierto en 1797 a partir de la crocoíta (mineral de cromato de plomo que se descubrió unos años antes en los Urales). Solo a inicios del XIX se comienza a utilizar el amarillo de cromo.

## CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos, resulta evidente que la espectroscopía de fluorescencia de rayos-X resulta insuficiente para caracterizar inequívocamente la naturaleza de los pigmentos utilizados en una obra como la analizada. Sin embargo, y dado su carácter no destructivo, la información que proporciona puede considerarse valiosa como punto de partida a efectos de elucidación: de hecho, aporta evidencias sobre la presencia de bermellón en las zonas de color rojo brillante, de albayalde en los blancos y las carnaciones, de oxihidróxidos de hierro en los marrones y de negro de hueso en las tonalidades oscuras.

La composición de los pigmentos es compatible con la asignación de la obra a los siglos XVI-XVII.



## BIBLIOGRAFÍA

- ALFELD, Matthias, *et alii* (2011), “Optimization of mobile scanning macro-XRF systems for the *in situ* investigation of historical paintings”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (5), pp. 899-909.
- y Koen JANSSENS (2015), “Strategies for processing mega-pixel X-ray fluorescence hyperspectral data: a case study on a version of Caravaggio’s painting *Supper at Emmaus*”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30 (3), pp. 777-789.
- BUISÁN CHAVES, Antonia, y Susana VILLACAMPA SANVICENTE (2005), “Reflexiones tras la renovación del inventario del Museo Diocesano de Huesca”, *Argensola*, 115, pp. 221-244.
- CANALS Y MARTÍ, Juan Pablo (1796), *Memorias [...] sobre el albayalde, sal de Saturno, géluli, minio y litargirio: preparaciones e ingredientes de mucho uso en varias artes y manufacturas, y que por medio de algunas operaciones químicas se sacan del plomo*, Madrid, Imp. de la Viuda de Eliseo Sánchez.
- DIANA, Maurizio, Pietro MOIOLI y Claudio SECCARONI (1998), “Replicas in Caravaggio’s paintings: the correct use of scientific analysis”, *Scientific Detection of Fakery in Art*, 3315 (mayo), pp. 42-55.
- FAVARO, Monica, *et alii* (2005), “*La Medusa* by Caravaggio: characterisation of the painting technique and evaluation of the state of conservation”, *Journal of Cultural Heritage*, 6 (4), pp. 295-305.
- FERRERO CALABUIG, José Lorenzo, *et alii* (1999), “Estudio mediante fluorescencia de rayos X de pigmentos amarillos en retablos valencianos de los siglos XV y XVI”, *Caesaraugusta*, 73, pp. 257-262.
- FRANCESCHI, Enrico, y Federico LOCARDI (2014), “Strontium, a new marker of the origin of gypsum in cultural heritage?”, *Journal of Cultural Heritage*, 15 (5), pp. 522-527.
- GETTENS, Rutherford J., Hermann KÜHN y W. T. CHASE (1993), “Lead white”, en Ashok ROY (ed.), *Artists’ Pigments: A Handbook on Their History and Characteristics*, vol. 2, pp. 67-81.
- GUTIÉRREZ PASTOR, Ismael (1994), “San Gregorio Magno”, en *Signos II: arte y cultura en Huesca. De Forment a Lastanosa, siglos XVI-XVII*, catálogo de exposición (comisaria, Carmen Morte García), Huesca / Zaragoza, DPH / DGA, pp. 256-257.
- HAHN, Oliver, Doris OLTROGGE y Holm BEVERS (2004), “Coloured prints of the 16<sup>th</sup> century: non-destructive analyses on coloured engravings from Albrecht Dürer and contemporary artists”, *Archaeometry*, 46 (2), pp. 273-282.
- KRIŽNAR, Anabelle, *et alii* (2011), “Portable XRF study of pigments applied in Juan Hispalense’s 15<sup>th</sup> century panel painting”, *X-Ray Spectrometry*, 40 (2), pp. 96-100.
- MACCULLOCH, Diarmaid (2010), *Christianity: The First Three Thousand Years*, Londres, Penguin.
- MARTINO ALBA, Pilar (2008), “San Jerónimo, traductor y traductólogo”, en Fernando NAVARRO DOMÍNGUEZ *et alii* (coords.), *La traducción: balance del pasado y retos del futuro*, Alicante, Universidad de Alicante / Aguaclara, pp. 453-466.
- MATAS SERRANO, Blas, *et alii* (2021), “Composición de los pigmentos utilizados en el cuadro *Cena de Emaús* del Museo Diocesano de Huesca”, *Argensola*, 130, pp. 121-138.
- NEELMEIJER, C., *et alii* (2000), “Paintings: a challenge for XRF and PIXE analysis”, *X-Ray Spectrometry*, 29 (1), pp. 101-110.

- OYARZUN, Roberto, *et alii* (2011), “The Mazarrón Pb-(Ag)-Zn mining district (SE Spain) as a source of heavy metal contamination in a semiarid realm: Geochemical data from mine wastes, soils, and stream sediments”, *Journal of Geochemical Exploration*, 109 (1-3), pp. 113-124.
- PALOMINO DE CASTRO Y VELASCO, Antonio (1797), *El museo pictórico y escala óptica*, Madrid, Imp. de Sancha.
- SARRAZIN, Philippe, Giacomo CHIARI y M. GAILHANOU (2008), “A portable non-invasive XRD-XRF instrument for the study of art objects”, *Advances in X-Ray Analysis*, 52, pp. 175-186.
- SCIUTTO, Giorgia, *et alii* (2018), “From macro to micro: An advanced macro X-ray fluorescence (MA-XRF) imaging approach for the study of painted surfaces”, *Microchemical Journal*, 137, pp. 277-284.
- SPRING, Marika, Rachel GROUT y Raymond WHITE (2003). “‘Black Earths’: A study of unusual black and dark grey pigments used by artists in the sixteenth century”, *National Gallery Technical Bulletin*, 24, pp. 96-114.
- TARQUINI, Ombretta, Augusto PIFFERI y Marcello COLAPIETRO (2019), “Radiografia X, Fluorescenza X su opere pittoriche custodite presso il Museo di Palazzo Chigi ad Ariccia (Rm). Risultati delle analisi”, Progetto Adamo, Raporto técnico IC-RM 2013/03.