

Aplicaciones en ciencia de patrimonio cultural de técnicas no destructivas del CNA para obras de gran formato

Miguel Ángel Respaldiza, Javier Moreno-Soto, M.^a Ángeles Millán-Callado, Enrique García-Zamora, Simona Scrivano, Inés Ortega-Feliu, Francisco José Ager, Anabelle Kriznar, Blanca Gómez-Tubío | Centro Nacional de Aceleradores. Universidad de Sevilla-CSIC-Junta de Andalucía

URL de la contribución <www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/5409>

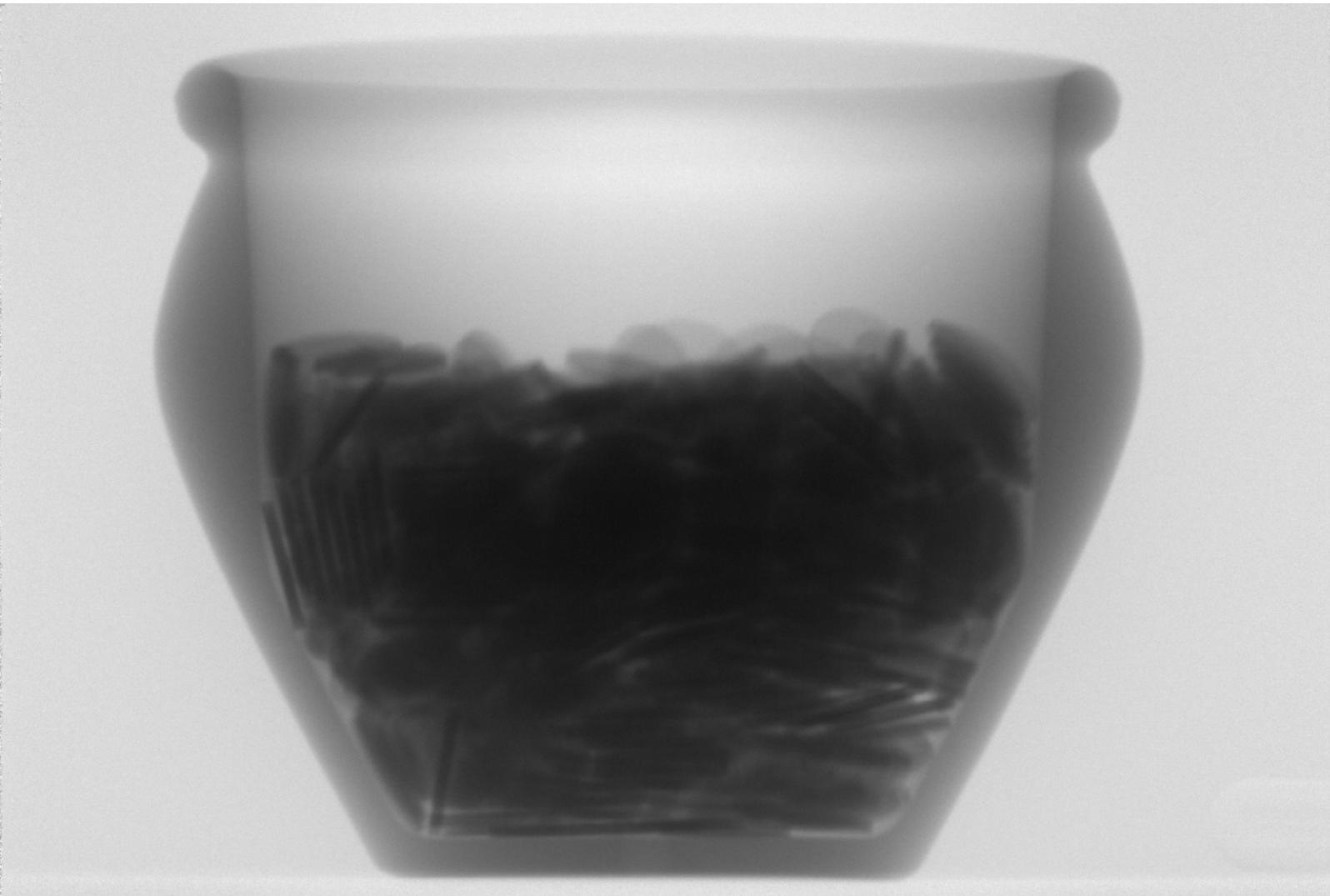
RESUMEN

El uso de técnicas analíticas y de imagen no invasivas/destructivas ha experimentado un crecimiento extraordinario en las últimas décadas en el ámbito del patrimonio cultural. En la actualidad, su uso en el estudio de los objetos de interés patrimonial podemos decir que se ha vuelto imprescindible. Desde los años 90 se ha realizado un importante esfuerzo por parte del grupo de investigación en Ciencia de Patrimonio Cultural del Centro Nacional de Aceleradores, CNA (Sevilla, España) para desarrollar diferentes técnicas analíticas y de imagen no destructivas para el estudio de objetos artísticos y arqueológicos. Estos esfuerzos se centraron inicialmente en el uso de técnicas de análisis con haces de iones (IBA) y últimamente en el desarrollo de equipos portátiles de Fluorescencia de Rayos X (XRF), incluyendo versiones de microhaz con la implementación de lentes policapilares (μ XRF, confocal XRF) y de mapeo (MA-XRF), y de distintas técnicas radiográficas usando no sólo rayos X sino también radiaciones más penetrantes (rayos gamma y neutrones). Recientemente se han comenzado a incorporar otras técnicas que complementen las actualmente disponibles, como el empleo de cámaras hiperespectrales y de TeraHercios, LIBS, Raman y FTIR portátiles.

En este trabajo se presentan los diferentes métodos e instrumentación desarrollados en los últimos años en el CNA y varias aplicaciones ilustrarán sus capacidades para el estudio de diferentes tipos de objetos, con especial atención a las obras de gran formato.

Palabras clave

Gammagrafía | Imagen Multiespectral | Neutrografía | Patrimonio cultural | Técnicas IBA | Tomografía computarizada | XRF portátil |



Gamma-CT de un conjunto de monedas en el interior de una vasija de cerámica como maniquí de las ánforas romanas aún selladas del tesoro de Tomares (Sevilla)
| fuente CND, de todas las imágenes si no se indica lo contrario

INTRODUCCIÓN¹

1

Las personas autoras del artículo pertenecen a los departamentos según se indica: Miguel Ángel Respaldiza*, Javier Moreno-Soto**, M.^a Ángeles Millán-Callado*, Enrique García-Zamora, Simona Scrivano*, Inés Ortega-Feliu***, Francisco José Ager**, Anabelle Kriznar**** y Blanca Gómez-Tubío*** (*Dpto. de Física Atómica, Molecular y Nuclear, **Dpto. de Física Aplicada I, ***Dpto. de Física Aplicada III, ****Dpto. de Escultura e Historia de las Artes Plásticas).

Bajo el nombre de ciencia de patrimonio cultural englobamos aquellas aplicaciones de técnicas o metodologías científicas en el estudio de todo tipo de objetos de interés para el patrimonio cultural. Podemos decir que es lo que durante algún tiempo se denominó arqueometría en un sentido amplio de la palabra, incluyendo no sólo los objetos arqueológicos sino también todo tipo de objetos de arte. En las últimas décadas este campo de estudio ha experimentado un crecimiento muy importante debido a la necesidad de complementar la información tipológica y estilística tradicional con datos objetivos sobre la composición, métodos de fabricación y/o procesos de deterioro de una determinada obra de arte. Y ello no solo por su evidente utilidad en las tareas de restauración o intervención a las que hoy en día suelen estar sujetos estos objetos de arte, sino que suele ser crucial en las tareas de autenticación o en el estudio comparativo de la obra de un determinado artista dentro de una determinada escuela o corriente artística, o su propia evolución personal a lo largo de los años.

Particularmente importantes para la ciencia de patrimonio cultural son las técnicas analíticas nucleares no destructivas por su carácter multielemental y sus altas sensibilidades, que en la mayoría de los casos permiten el análisis no solo de los elementos mayoritarios y minoritarios que componen un determinado objeto, sino también el análisis de elementos traza hasta niveles de algunas decenas de partes por millón (ppm). Además, los objetos a analizar, en la mayoría de los casos, pueden tener cualquier tamaño y forma, haciendo innecesaria la toma de muestras, e incluso algunas de estas técnicas permiten el análisis *in situ* de los objetos de arte, disminuyendo los costos y, en ocasiones, arriesgados traslados.

Desde hace algunas décadas, en el Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla contribuimos al desarrollo de instrumentos y metodologías para el estudio analítico de todo tipo de objetos y materiales de interés para el patrimonio cultural. Hemos puesto especial énfasis en la combinación de diferentes técnicas nucleares para superar algunas de las principales limitaciones que tienen estas técnicas, y que están relacionadas con su carácter cuasi-superficial y la baja sensibilidad de la mayoría de ellas para la detección de elementos ligeros. En efecto, la profundidad de análisis efectiva de la mayoría de estas técnicas no destructivas se limita a unos cientos de micras, lo que hace que en el análisis de aquellos objetos que presenten alteraciones superficiales en su composición (por corrosión, desgaste, fabricación, etc.) puedan obtenerse resultados no representativos de su composición en volumen. Además, algunas de estas técnicas son insensibles a los elementos más ligeros de la tabla periódica ($Z < 13$), por lo que es necesario complementar la información proporcionada por ellas con otras técnicas que sean sensibles a dichos elementos.

En este trabajo intentaremos sintetizar las principales técnicas que venimos utilizando en el campo de la ciencia de patrimonio cultural, mostrando algunos ejemplos con especial atención a las obras de gran formato.

Como todo trabajo interdisciplinar, el planteamiento de los objetivos a la hora de realizar el análisis de los diferentes objetos es un paso crucial y sólo puede realizarse en estrecha colaboración con especialistas de las distintas áreas humanísticas. Por ello, queremos aprovechar para agradecer a las instituciones culturales de nuestro entorno y, muy especialmente, a su personal (Departamento de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Sevilla, Museo Arqueológico de Sevilla, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Museo de Bellas Artes de Sevilla, Catedral y Palacio Arzobispal de Sevilla, entre otros) la colaboración que nos han brindado en todos estos años.

INSTRUMENTACIÓN

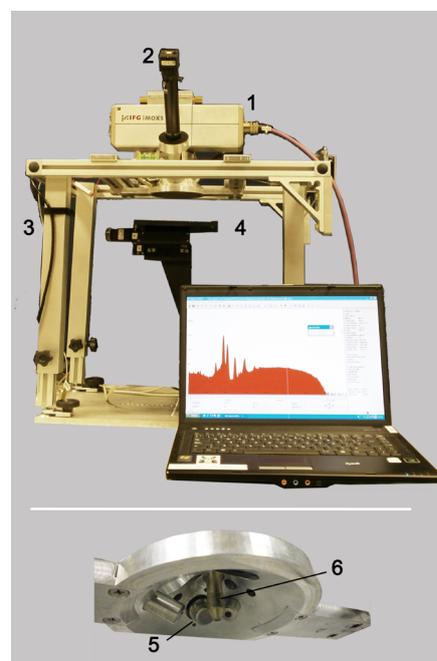
A continuación, describiremos de forma sucinta los principales equipos que utilizamos hoy en día en nuestras aplicaciones dentro del campo de la ciencia de patrimonio cultural.

Equipos XRF y μ XRF portátiles

Como es sabido, la XRF es una técnica de análisis multielemental no destructivo de gran sensibilidad consistente en la excitación mediante un haz primario de rayos X de los átomos de una muestra. Por efecto fotoeléctrico se produce la eyección de electrones de las capas más profundas de los átomos, y al ser rellenadas las vacantes así creadas por electrones de órbitas superiores se produce la emisión de rayos X característicos del átomo excitado.

A lo largo de los años, hemos ido desarrollando diferentes equipos XRF portátiles utilizando la tecnología más avanzada disponible en ese momento. Las primeras unidades XRF portátiles eran más pesadas y voluminosas e incluían detectores enfriados por nitrógeno líquido (LN_2). Posteriormente, fueron reemplazados por detectores enfriados por efecto Peltier, lo que, junto con la reducción del tamaño de los tubos de rayos X, propició el desarrollo de equipos muy livianos que hoy en día podemos incluso colocar en brazos robóticos que permiten su uso seguro y cómodo a grandes alturas (hasta 4 m) para el estudio de obras de gran formato.

En la imagen derecha se muestra la configuración de nuestro equipo de μ XRF y los detalles del cabezal de medición (Scrivano et ál. 2017). La configuración portátil de μ XRF consta de una plataforma motorizada de tres ejes de STANDA Ltd. (resolución de paso completo de $\sim 1 \mu m$) junto con una pla-



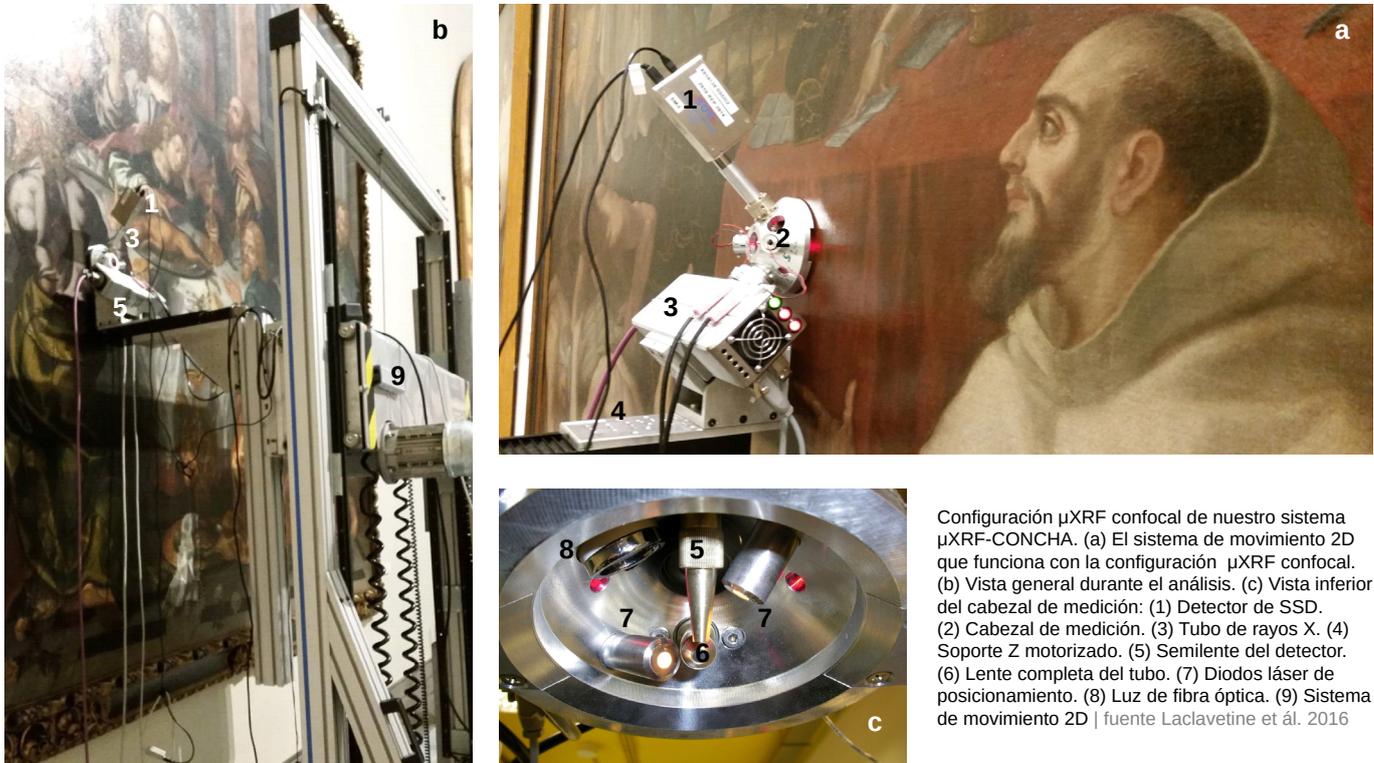
Espectrómetro portátil μ XRF del laboratorio del CNA. (1) Tubo de rayos X, (2) microscopio y cámara CCD, (3) trípode telescópico, (4) portamuestras motorizado de tres ejes, (5) detector SDD, (6) lente policapilar | fuente Scrivano et ál. 2017

taforma horizontal y un cabezal de medición fijo montado en una estructura de trípode telescópico horizontal. El cabezal de medición consta de un tubo de rayos X (iMOXS, IfG) de microfoco de baja potencia (30 W) refrigerado por aire con ánodo de Rh. El tamaño del microhaz es de 30 μm (FWHM) sobre la muestra. El detector de deriva de silicio es de la marca Amptek con un área activa de 25 mm^2 , un cristal de 500 μm de espesor y una resolución de aproximadamente 127 eV FWHM a 5,9 keV. Un microscopio óptico acoplado (2,5X - 10X) con una cámara CCD permite la inspección de áreas pequeñas mientras que una cámara HD puede usarse para tener una vista de toda la muestra manteniendo un buen nivel de detalle. La distancia de trabajo (10 mm) entre la salida del policapilar y la muestra está controlada por dos microdiodos láser. Todos los componentes del espectrómetro están montados en un marco para crear una geometría de excitación/detección XRF de 90°/45° que garantiza una buena estabilidad.

Equipo μXRF confocal portátil

La técnica XRF convencional obtiene un espectro donde se acumulan las señales procedentes del interior de la muestra desde su superficie hasta lo que suele denominarse “profundidad accesible de análisis”, es decir, la profundidad en la muestra desde la que puede obtenerse una señal detectable de los distintos rayos X característicos de cada elemento, siendo así una magnitud dependiente de la Z de dicho elemento. Esta falta de “resolución en profundidad” de la técnica XRF puede paliarse utilizando un sistema confocal, es decir, un sistema de medida que permita ir obteniendo por separado la contribución al espectro de “capas” a distintas profundidades en la muestra. Para ello se utiliza un equipo de μXRF , que permite focalizar el haz primario a decenas de micras como hemos visto en el apartado anterior, al que se le acopla una semilente policapilar frente al detector de manera que éste sólo recoja señal de un “microvolumen” formado por la intersección del fino cono de excitación del tubo formado por la acción del policapilar y el microcono de detección que define la semilente situada frente al detector.

En nuestro equipo “ μXRF -CONCHA” (Micro X-Ray Fluorescence Confocal for Cultural Heritage Analysis), el cabezal de medición de microfluorescencia de rayos X confocal (ver imagen de la página siguiente) (Laclavetine et ál. 2016) consta de una fuente de rayos X microfoco (iMOXS, IfG) de baja potencia (30 W), ánodo de W, haz de 50 μm de diámetro y detector de deriva de silicio (super SDD, modelo X123SDD de la marca Amptek), se completa con dos lentes de rayos X policapilares de IfG: una lente completa a la salida de la fuente de rayos X, y una semilente a la entrada del detector conectada mediante una pieza metálica que permite el movimiento XY respecto al soporte cónico. Las posiciones tanto de la semilente como del SDD se pueden optimizar para obtener la máxima resolución en profundidad.



Configuración μ XRF confocal de nuestro sistema μ XRF-CONCHA. (a) El sistema de movimiento 2D que funciona con la configuración μ XRF confocal. (b) Vista general durante el análisis. (c) Vista inferior del cabezal de medición: (1) Detector de SSD. (2) Cabezal de medición. (3) Tubo de rayos X. (4) Soporte Z motorizado. (5) Semilente del detector. (6) Lente completa del tubo. (7) Diodos láser de posicionamiento. (8) Luz de fibra óptica. (9) Sistema de movimiento 2D | fuente Laclavetine et ál. 2016

La fuente de rayos X y el detector de rayos X se colocan a 45° con respecto a la superficie de la muestra analizada. La distancia de trabajo desde el montaje hasta la muestra se fija mediante dos módulos de diodo láser con un tamaño de haz inferior a $50 \mu\text{m}$ en la posición de enfoque óptima. Una cámara a color CMOS acoplada a una lente de imagen con zoom (con un aumento primario de $2,5x$ a $10x$), ambas de Edmund Optics, se colocan frente a la muestra. Finalmente, una *webcam* permite una visión general de la muestra y un control de seguridad durante el estudio.

Todos estos componentes están fijados a un soporte cónico de aluminio fabricado por IfG y fijados a un motor lineal de una sola etapa de OWIS con una capacidad de carga de 150 N (unos 15 kg) con una precisión de posicionamiento inferior a $1 \mu\text{m}$.

El dispositivo “ μ XRF-CONCHA” se puede montar en un trípode pero, en el caso de objetos de gran formato como pinturas de grandes dimensiones, se puede montar en un sistema de movimiento 2D controlado por computadora. Este dispositivo puede mover diferentes configuraciones científicas paralelas a la superficie de la obra de arte. Permite llegar a un punto de análisis en cualquier parte de la pintura y posibilita el estudio 1D, 2D y 3D para técnicas CXRF, IRR y XRF.

En el caso del μ XRF-CONCHA, el dispositivo se configura con el motor de movimiento OWIS Z fijado al soporte de la cabeza.

Técnicas basadas en haces de iones

Las técnicas basadas en haces de iones utilizan partículas cargadas (es decir, iones) aceleradas a altas energías, las cuales, tras impactar sobre una sustancia, producen un conjunto de señales que pueden ser detectadas y estudiadas para proporcionar información relevante sobre la sustancia que las produjeron. Así, las diferentes técnicas, también conocidas bajo el término Técnicas IBA (Ion Beam Analysis), se diferencian entre ellas por la naturaleza de la señal que registran. En el ámbito del patrimonio cultural podemos destacar PIXE (Particle Induced X-Ray Emission), en la cual se registran los rayos-X característicos inducidos en la muestra tras la interacción de los iones sobre ella, PIGE (Particle Induced Gamma-Ray Emission), se miden los rayos gamma inducidos en lugar de los rayos-X, y RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), en la cual la señal registrada son las propias partículas que impactan en la muestra en su retroceso tras la interacción.

Estas técnicas son complementarias entre sí, e incluso pueden realizarse de forma simultánea en algunos casos concretos. Además, son técnicas que mantienen la integridad de la muestra, por lo que pueden llevarse a cabo en sucesivos experimentos sobre los mismos puntos de análisis y obtener así información más relevante sobre el objeto estudiado. Resumimos a continuación cada una de estas tres técnicas de análisis.

PIXE es una técnica en la que se utilizan protones, y a veces partículas alfa, para producir la emisión de rayos-X en los átomos sobre los que impactan. De esta manera serán característicos de los átomos que los produjeron por lo que se utiliza para llevar a cabo estudios de composición elemental, es decir para determinar la concentración de los elementos químicos presentes en la muestra. Se caracteriza por permitir el estudio de prácticamente toda la tabla periódica, al menos en cuanto a la técnica en sí, de forma simultánea, e independientemente de que en la muestra sea un elemento mayoritario o sea una traza. Obviamente, existirán dificultades para determinar algunos elementos concretos en determinadas matrices por la posibilidad de solapamientos en las señales producidas.

En la técnica PIGE se busca la detección de elementos muy concretos, normalmente de número atómico bajo, a partir de la producción de reacciones nucleares entre la partícula incidente y el blanco en la muestra. Se utilizan reacciones que producen la emisión de rayos gamma, los cuales son emitidos con energías muy características. Esto permite que, al detectar los rayos gamma inducidos en la reacción nuclear, se pueda determinar la concentra-

ción del elemento estudiado en capas más profundas de la muestra que en el caso de PIXE o RBS. Normalmente se utiliza para el estudio de elementos muy ligeros difíciles de estudiar por PIXE o que se encuentran en capas más internas de la muestra. Algunos ejemplos utilizados en patrimonio son el sodio en el estudio de vidrios, consiguiendo la determinación de la concentración de este elemento identificativo del fundente en capas más internas, evitando la superficie típicamente alterada. En cualquier caso, la utilidad de esta técnica depende de la composición mayoritaria de la muestra, así como del elemento concreto analizado, ya que no todos los elementos presentan reacciones nucleares útiles para la técnica y en ocasiones varios elementos producen las mismas emisiones gamma, dificultando las conclusiones del estudio si pueden estar presentes a la vez.

Por último, existen técnicas capaces de dar cierta información sobre elementos ligeros como el carbono, el oxígeno o el nitrógeno, que no pueden detectarse con la técnica PIXE. Sería el caso de RBS, la cual usa la dispersión de las partículas incidentes para determinar estructuras y concentraciones. Después del impacto, la energía de las partículas que inciden en la muestra dependerá del átomo con el que hayan interactuado y de la profundidad en la que se produjo la interacción por lo que es una técnica sensible a los cambios en profundidad de la concentración de los elementos. En el campo del patrimonio cultural tiene una serie de aplicaciones muy concretas en las que puede dar buenos resultados, como la estimación del espesor de dorados y grisallas, pero la interpretación de los espectros puede complicarse en el caso de muestras con gran número de compuestos.

Para llevar a cabo todas estas técnicas el Centro Nacional de Aceleradores dispone de varios aceleradores:

Acelerador Tandem de 3 MV de la empresa NEC, con el que acelerar protones de hasta 6 MeV, principalmente utilizado para el desarrollo de las técnicas IBA en el ámbito del patrimonio cultural. Este acelerador dispone de diferentes líneas de trabajo para adaptarse a la muestra concreta que se pretende estudiar. Así, dispone de una línea llamada microsonda en la cual es posible focalizar el haz a unos pocos micrómetros de diámetro y adquirir mapas de composición, pudiendo conocer la distribución de los distintos elementos detectados en superficies de hasta $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$. Esta cámara está orientada al estudio de objetos de muy pequeño tamaño, debido a las dimensiones de la cámara de irradiación. Sin embargo, es posible analizar muestras completas sin necesidad de realizar toma de muestras, en la cámara universal del acelerador, en la cual es posible introducir objetos de tamaño mediano para llevar a cabo las técnicas anteriormente mencionadas con un haz de 0,5 mm de diámetro y con una intensidad de varios nanoamperios (nA) o más. Esta sería la cámara de irradiación más versátil de la instala-



Línea del haz externo del acelerador tándem

ción. Cuando el objeto a estudiar excede de las dimensiones de la cámara se utiliza la línea de haz externo, la cual, como su nombre indica, carece de cámara de irradiación, y extrae el haz de partículas cargadas incidente al exterior, directamente a la muestra que se pretende estudiar. Esta línea (ver imagen de la izquierda) es muy apreciada en los casos de grandes objetos del patrimonio cultural, pues permite llevar a cabo la gran mayoría de técnicas IBA en todo tipo de muestras y estudiando múltiples puntos de análisis con haces de alrededor de 100 micrómetros de diámetro y cerca de 1nA de intensidad. Es posible, además, incluir una atmósfera de helio, para evitar la atenuación de los elementos más ligeros en el aire.

Además de esta línea externa en el acelerador de 3 MV, en el CNA existe otro acelerador de tipo ciclotrón que puede acelerar protones hasta 18 MeV y utilizarlos para realizar PIXE de alta energía. Esta modalidad de la técnica se utiliza principalmente para analizar elementos a mayor profundidad, por ejemplo, puede ser útil en el estudio de materiales plateados que se desea saber si el interior está realizado en alguna aleación de cobre, o bien estudiar objetos de bronce sin tener que pulir la superficie para evitar su degradación.

Finalmente es interesante nombrar otros aceleradores disponibles en el CNA y que tienen aplicaciones directas en el campo del patrimonio cultural. Por ejemplo, el acelerador compacto MiCaDaS (Mini radioCarbon Dating System) dedicado exclusivamente a la datación por ^{14}C . Su funcionamiento se basa en la técnica de espectrometría de masas con aceleradores, que se vale de la determinación del cociente isotópico $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ para el cálculo de la edad en lugar de recurrir a técnicas radiométricas. Con esta metodología es posible fechar muestras de hasta 50.000 años de antigüedad, y es un sistema de datación totalmente afianzado en la comunidad científica. El CNA cuenta además con el laboratorio de preparación de muestras y grafitización imprescindible para la realización de la técnica. Es especialmente útil en el fechado de elementos procedentes de materia orgánica: madera, textil, papel, restos óseos, sedimentos, carbón, cuero, microfósiles, turba, carbonatos, conchas, corales, foraminíferas... En ocasiones es posible fechar materiales inorgánicos como el mortero y presenta ventajas respecto a otras técnicas de datación por radiocarbono, como son la disminución de la cantidad de muestra necesaria (del orden de las decenas de miligramos) y la reducción del tiempo de medida (típicamente 45 minutos).

Equipo de transmisión de rayos gamma

Cuando se necesita obtener información analítica volumétrica de una muestra, y dado que XRF o las técnicas IBA son técnicas cuasi-superficiales, podemos recurrir a la técnica de transmisión gamma (GRT, Gamma-Ray Transmission), consistente en medir la atenuación de rayos gamma de varias energías al atravesar de parte a parte una muestra. Conociendo los elemen-

tos mayoritarios y minoritarios (es una técnica insensible a los elementos traza) mediante un análisis previo, por ejemplo por XRF o PIXE, podemos encontrar las concentraciones “en volumen” de esos elementos gracias al conocimiento de los coeficientes de atenuación en elementos puros y a la ley de Lambert, que nos dice que el coeficiente de atenuación de un compuesto es la suma, pesada por las distintas concentraciones, de los coeficientes de atenuación de los elementos constituyentes.

El montaje experimental de GRT portátil que hemos diseñado y fabricado (ver imagen de la derecha) consta de un sistema blindado mediante plomo que permite alojar hasta tres fuentes puntuales radiactivas simultáneamente: ^{133}Ba (con emisiones gamma de 276,40 keV, 302,85 keV, 356,07 keV y 383,85 keV), ^{241}Am (59,54 keV) y ^{57}Co (122,06 keV). La combinación de estas fuentes con sus emisiones gamma de distintas energías permite calcular el coeficiente de atenuación para cada una de dichas emisiones y resolver el sistema de ecuaciones de atenuación sin necesidad de medir la densidad y el espesor de la muestra. De esta manera, se puede obtener información sobre el interior del objeto analizado y no sólo sobre la composición en superficie, que es lo que se obtiene con la sola aplicación de XRF o PIXE.

El equipo se completa con un detector de CdTe que recoge el espectro de las emisiones gamma generadas por las fuentes radiactivas y atenuadas por la muestra cuya composición en volumen se pretende medir.

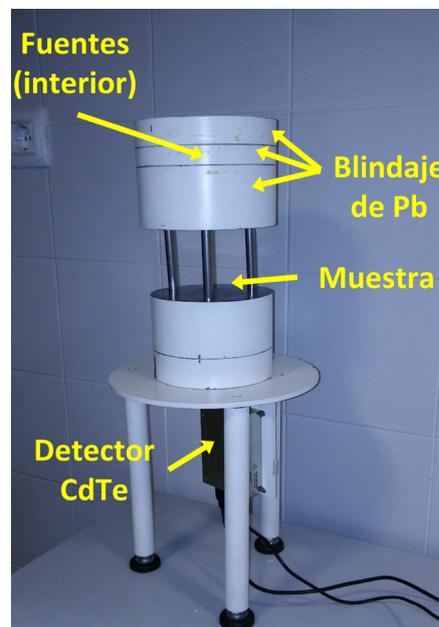
Equipo de reflectografía infrarroja y fluorescencia ultravioleta

Habitualmente, como protocolo previo al estudio con las técnicas analíticas, en las obras pictóricas y esculturas, solemos realizar un estudio multiespectral no invasivo con distintas técnicas de imagen: fotografía visible (incidencia normal y rasante), fluorescencia con luz Ultravioleta (UVF) y reflectografía infrarroja (IRR).

El estudio de la fluorescencia en el visible producida al iluminar las obras con luz ultravioleta (UVF) nos permite identificar posibles zonas de intervenciones anteriores no documentadas, gracias al diferente grado de polimerización que pueden presentar con el tiempo los compuestos orgánicos de barnices y aglutinantes.

Para la fluorescencia UV utilizamos cuatro lámparas de Wood UVGL-55 de doble banda intercambiable (254nm/365nm), con las que iluminamos la superficie de la obra de forma homogénea, trabajándose en este caso en un espacio totalmente oscuro.

Por otra parte, IRR es una técnica consistente en el estudio del espectro infrarrojo reflejado sobre una muestra. Para ello la muestra es iluminada



Configuración del equipo para el análisis por transmisión de rayos gamma



Sistema de IRR, con la cámara montada en el soporte lineal motorizado y conectada al sistema de movimiento 2D

con luz halógena, rica en infrarrojos, y con una cámara especial se recoge el espectro en el infrarrojo cercano. Ello nos permite en determinados casos visualizar los posibles dibujos subyacentes en las obras pictóricas, evidenciándose también posibles arrepentimientos y modificaciones realizadas por el autor durante la propia ejecución de la obra.

El dispositivo portátil de IRR consta de una cámara InGaAs acoplada al mismo dispositivo de movimiento 2D y el mismo motor de etapa lineal de OWIS utilizado con el μ XRF confocal.

El sistema está programado para escanear automáticamente la superficie de la pintura y guarda la matriz de imágenes IRR. Esta configuración tiene la ventaja de producir un ensamblaje de mosaico sin deformación significativa. Alcanza más de 4 metros de altura, alcanzando la parte más alta de la mayoría de las pinturas. Se suelen utilizar dos lámparas halógenas SDI-800 W para asegurar la iluminación IR de los cuadros (ver imagen superior).

Radiografía de objetos de gran formato

Para el radiografiado con Rayos X de objetos de gran formato hemos diseñado y construido un sistema motorizado de barrido que utiliza un equipo de radiografía consistente en un tubo de Rayos X de alta potencia (150W) refrigerado por aceite, con ánodo de Mo y/o W, y potencial de hasta 60 kV, y un detector/cámara de centelleo X-ray/neutron camera FS60 de NeutronOptics compuesta por lámina convertora de radiación intercambiable para distintos tipos de radiación (Rayos X, rayos gamma y neutrones rápidos y térmicos) mezclada con un material centelleador, espejo y un objetivo junto a un CCD de alta resolución Sony ICX694ALG EXview HAD CCD II con refrigeración

Peltier. La obra para radiografiar se inserta en una posición entre ambos equipos, posicionada lo más cerca posible de la cámara para mejorar la resolución de la imagen, y los equipos de mueven síncronamente barriendo en el plano X-Y el objeto a radiografiar. Se obtiene así un mosaico de imágenes de 25x20 cm² que se pueden montar/solapar digitalmente para obtener la imagen completa del objeto radiografiado.

Para garantizar una irradiación homogénea y completa del objeto en el plano X-Y, un software propio controla el movimiento de los motores que desplazan los equipos de forma completamente paralela, dejando unos bordes de solapamiento para las imágenes de 1,5 cm en cada lado. El barrido se realiza siempre en forma de columnas para minimizar los desplazamientos de los cabezales de irradiación y medida delante del objeto.

Tomografía computarizada (con rayos X, gammas y neutrones) de objetos de gran tamaño

En el CNA disponemos de dos equipos de tomografía independientes. Un equipo PET-CT Siemens Biograph mCT, con detectores PET con un campo de vista axial de 162 mm, y detectores para TAC que permiten obtener imágenes de hasta 64 cortes, para estudios médicos en pacientes que es utilizado también para el estudio tomográfico de objetos de interés en patrimonio cultural, principalmente esculturas en madera. En la imagen de la página siguiente puede apreciarse la tomografía realizada sobre una de las esculturas de Martínez Montañés del retablo de Santa Clara de Sevilla realizada en colaboración con el taller de restauración de la archidiócesis de Sevilla, y utilizada para el estudio del ensamblaje y ejecución de las esculturas realizado por los restauradores de dicho taller y que será publicado en breve. Sin embargo, en el caso de piezas metálicas con paredes de gran espesor es imposible el uso práctico de la tomografía convencional con rayos X debido al limitado poder de penetración de los mismos. Por ello, hemos desarrollado un sistema de tomografía computarizada (CT) utilizando radiación más penetrante como son los rayos gamma y los neutrones. Así pues, para la obtención de tomografías de objetos de gran tamaño que por sus características no puedan ser estudiadas con el tomógrafo PET-CT, hemos diseñado y construido con la empresa Lasing S.A. una mesa rotatoria de alta precisión que puede mover con gran precisión objetos de hasta 100 kg de peso.

En efecto, un motor Standat controlado por software propio permite el giro de 360° de objetos hasta en tres posibles sistemas de irradiación: a) rayos X utilizando el tubo y la cámara descritos en la sección anterior; b) rayos gamma utilizando el irradiador de ⁶⁰Co Gammabeam X200 de Best Theratronics que utiliza una fuente radiactiva de 357TBq (9651Ci) a fecha de 02/12/2013; c) fuente de neutrones HiSPANoS (Fernández et ál. 2020; Macías, Fernández y Praena 2020) en el que mediante reacciones nucleares producidas mediante



Detalles de una de las cámaras de imagen (100 x 80 mm NeutronOptics compact neutron/gamma) utilizadas en los sistemas de radiografiado y tomografía



CT (sistema de tomografía computarizada) de una escultura realizado en el equipo de tomografía computarizada (PEC-CT) del CNA

haces de iones del acelerador tándem de 3 MV del CNA sobre blancos de Be se obtienen flujos de neutrones con intensidad y energías apropiadas para producir radiografías con neutrones rápidos. Estos haces pueden moderarse posteriormente haciendo uso de un moderador de polietileno para obtener radiografías con neutrones térmicos.

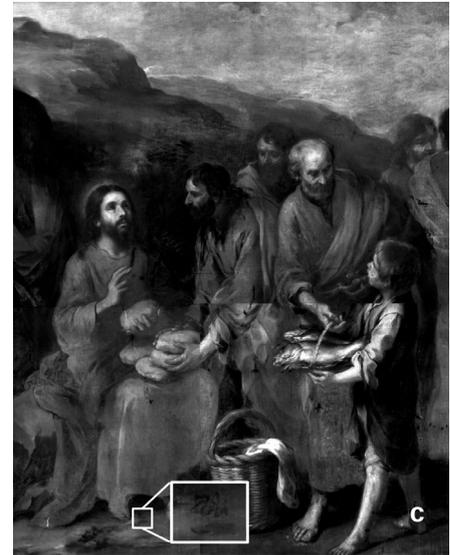
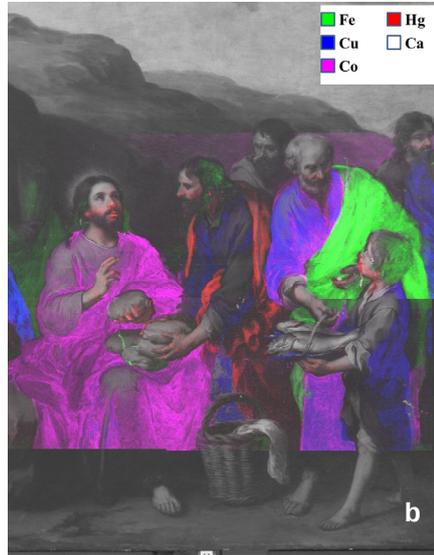
En los tres casos la imagen se obtiene con la misma cámara de centelleo, utilizando láminas conversoras con un material adecuado a cada tipo de radiación.

Con el software libre MuhRec (desarrollado por el PSI [Kaestner 2011]) procedemos al procesado de las imágenes obtenidas en distintas posiciones durante la rotación (con la resolución angular elegida en cada caso en función de la resolución deseada para la reconstrucción 3D). Se realiza la reconstrucción 3D y se obtienen imágenes planares axiales y sagitales del objeto para su estudio.

EJEMPLOS DE APLICACIONES

Caracterización no destructiva de pinturas

El análisis de las pinturas artísticas proporciona información sobre los materiales empleados (soportes, pigmentos, aglutinantes), las técnicas pictóricas, el proceso pictórico, el estado de conservación o las intervenciones posteriores y puede dar indicios sobre autenticidad y atribución. Para ello, cada vez se desarrollan más técnicas no invasivas y no destructivas por-



Detalle del Milagro de los panes y los peces de Murillo: (a) imagen visible después de la restauración, (b) imagen MA-XRF de áreas escaneadas, mostrando la distribución de Fe, Cu, Co, Hg y Ca, y (c) la correspondiente composición de reflectografía infrarroja que muestra un detalle de una posible inscripción oculta

tátiles, que se aplican *in situ* especialmente a las pinturas de valor histórico-artístico que no permiten su traslado. La colaboración de nuestro grupo con el Museo de Bellas Artes de Sevilla, la segunda galería de arte más grande de España, el Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH), la institución central para la conservación del patrimonio cultural en Andalucía y la Catedral y Palacio Arzobispal de Sevilla, la segunda pinacoteca más importante de la ciudad, nos ha proporcionado para su estudio a lo largo de los últimos años una gran colección de pinturas y otras obras de arte de la mayor importancia cultural.

Por ejemplo, durante la última restauración de dos grandes cuadros de Murillo (3,2 x 5,3 m²) en el IAPH, se realizaron varios estudios mediante una gran variedad de técnicas analíticas (Kiznar et ál. 2019, 2020): estudio por luz visible y UVF, IRR, escaneo macro-XRF (MA-XRF), XRF, SEM-EDX y GC-MS. La combinación de estas técnicas permite identificar los diferentes componentes de ambos lienzos (capa de preparación, pigmentos, aglutinantes) y también la posible presencia de cambios o *pentimenti* en las pinturas y dibujos subyacentes (imagen superior). Los análisis MA-XRF se realizaron utilizando el escáner desarrollado en el laboratorio LANDIS del CNR-IBAM e INFN-LNS en Catania (Italia) (Dos Santos et ál. 2018; Romano et ál. 2017). El equipo se compone de un tubo de rayos X con un ánodo de rodio focalizado mediante policapilares hasta un diámetro de haz de 50µm y dos detectores SDD. El dispositivo permite realizar un barrido continuo de un área de 110x70 cm² a una velocidad máxima de 100 mm/s.

Según los análisis, las paletas utilizadas en ambas pinturas eran similares e incluían blanco de plomo (Pb), ocre amarillo (Fe), amarillo de plomo-estaño

(Pb, Sn), ocre rojo (Fe), bermellón (Hg), azul esmalte (Co, Ni, As) azurita, laca roja, sombra y negro de huesos. Como verde se utilizó una mezcla de azurita con ocre amarillo y amarillo de plomo-estaño. La tonalidad gris verdosa del cielo y del fondo es el resultado de la degradación del azul intenso original del esmalte debido a su probable reacción con el aglutinante (Spring, Higgitt y Saunders 2005). También se encontraron pigmentos modernos de intervenciones posteriores: azul de Prusia y blanco de zinc y titanio. No se puede hablar de una preparación e imprimación en un estricto significado de palabra, sino más bien de un aparejo grueso, aplicado en dos capas de composición similar de calcita, tierra roja, blanco de plomo y negro de carbón en lugar de una fina capa de imprimación. Estos resultados muestran la misma paleta de pigmentos y técnica de pintura encontrada en otras obras realizadas por Murillo (Bruquetas 2002; Durán et ál. 2010; Gayo y Jover de Celis 2010). También están de acuerdo con las recomendaciones técnicas que se encuentran en los tratados de pintura del siglo XVII.

Tomografías de objetos de gran densidad

La intervención por parte del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico de dos esculturas romanas de bronce de la época Alto Imperial (siglo I-II d. de C.), procedentes de Pedro Abad (Córdoba), requirió de un estudio detallado sobre el estado material de los bronces empleados, así como del posible método de fabricación seguido para su ejecución (Gómez Morón et ál. 2022).

Dado el espesor de las paredes del bronce, la radiografía convencional con rayos X ofrece muy poco contraste debido a la fuerte atenuación de los mismos. Por ello se decidió utilizar gammagrafías, dado el mayor poder de penetración de esta radiación. Se han realizado por parte de la empresa SGS gammagrafías con equipo portátil usando una fuente radiactiva de ¹⁹²Ir a las dos esculturas completas. En el CNA, con la fuente de ⁶⁰Co y el sistema rotador descritos más arriba, se obtuvieron dos tomografías de la cabeza del Efebo Dionisiaco y la mano del Efebo Apolíneo, respectivamente. Aunque el diseño de la mesa rotatoria se hizo para poder tomografiar si fuese necesario la escultura completa, el frágil estado de las mismas nos hizo renunciar a esa posibilidad, centrándonos en las dos piezas señaladas.

Estos estudios con gammagrafías permiten avanzar en el conocimiento sobre la materialidad, técnica de ejecución y estado de conservación de las esculturas. Muestran numerosos detalles de la fundición de ambas, permitiendo localizar zonas de soldadura, bebederos, fracturas, etc., que presentan ambas esculturas y que serán objeto de una futura publicación específica. Los dos equipos experimentales utilizados son complementarios entre sí, ya que, en zonas de menor densidad, las gammagrafías realizadas con ¹⁹²Ir permiten observar la porosidad del metal, mientras que con ⁶⁰Co se observan zonas de mayor densidad y espesor, pudiendo, por ejemplo,



Gamma-CT de la cabeza del Efebo Dionisiaco mostrando el equipo de rotación de la misma

atravesar las zonas de fijación del vástago realizadas con plomo. Además, con la tomografía es posible medir los espesores del material en la pared, facilita la localización exacta de elementos encontrados en la gammagrafía estática, y permite observar aspectos de la técnica de fabricación al hacer la reconstrucción 3D y los cortes axiales y sagitales asociados, como ejemplo, el hueco que se sitúa entre el recogido del peinado y la cabeza del Efebo dionisiaco, o el relleno de plomo para sujetar el vástago en la mano derecha del Efebo apolíneo.

Otro ejemplo de los beneficios del uso de radiación gamma en tomografía lo constituye el estudio no invasivo de las ánforas aún selladas del Tesoro de Tomares. Como es conocido, en 2016 se encontró durante la ejecución de unas obras públicas un conjunto de 19 ánforas repletas de monedas romanas de bronce (*nummi*) en Tomares (Sevilla) (Scrivano et ál. 2022). Nueve de estas ánforas permanecen intactas y selladas, mientras que las otras 10

fueron rotas por la acción de la pala mecánica que realizaba la excavación. Mientras se completa el estudio de las monedas de las ánforas ya abiertas, se ha decidido mantener selladas las nueve intactas, si bien es conveniente asegurarse de que sólo contienen monedas similares. Por ello, se pensó en la posibilidad de realizar tomografías de las ánforas intactas, que dado el grosor y densidad de las mismas es necesario hacerse mediante gammagrafías, ya que son opacas para los rayos X convencionales. Con el auxilio del sistema rotador descrito más arriba, se han realizado distintas pruebas con un maniquí consistente en un recipiente cerámico de grosor similar a las ánforas relleno con monedas de cincuenta céntimos, que tienen un tamaño y densidad parecidos a los *nummi*. En la imagen de portada puede apreciarse los resultados obtenidos, que permiten apreciar el contenido y disposición de las monedas en el interior del recipiente de forma no invasiva. El cierre del Museo Arqueológico de Sevilla para su reforma integral y las dificultades de traslado que se produjeron durante la pandemia no han posibilitado hasta el momento este estudio con las ánforas selladas, que se llevará a cabo cuando las circunstancias lo permitan.

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos presentado de forma resumida las principales técnicas y metodologías que venimos utilizando en el CNA desde hace varias décadas en las aplicaciones dentro del campo de la ciencia de patrimonio cultural. Se muestra cómo el uso de técnicas nucleares de análisis es especialmente interesante por su carácter no destructivo, su alta sensibilidad y su gran intercomplementariedad, lo que permite obtener en muchos casos una información analítica completa de los objetos objeto de estudio sin necesidad de realizar ningún tipo de toma de muestras en ellos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Ángel Parrado Gallego y Javier Santos su colaboración y asesoramiento, así como a David Pascual y Fernando Castaño Castaño su inestimable ayuda en el diseño y montaje de nuestro sistema de radiografiado. Este trabajo ha sido financiado parcialmente por los proyectos Protocolo de caracterización *in situ* de obras pictóricas mediante técnicas nucleares no destructivas y otras técnicas no invasivas: aplicación a las colecciones del Arzobispado y Catedral de Sevilla, así como a otras obras de alto valor artístico y patrimonial (P18-RT-1877) de la Junta de Andalucía y Moneda y metal en la Bética tardorromana. Estudio científico del tesoro de Tomares (PGC2018-093511-B-I00) del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades.

BIBLIOGRAFÍA

- Bruquetas Galán, R. (2002) *Técnicas y materiales de la Pintura Española en los Siglos de Oro*. Madrid: Fundación de apoyo a la Historia del Arte Hispánico
- Dos Santos, H.C., Caliri, C., Pappalardo, L., Catalano, R., Orlando, A., Rizzo, F. y Romano, F.P. (2018) Real-time MA-XRF imaging spectroscopy of the Virgin with the Child painted by Antonello de Saliba in 1497. *Microchemical Journal*, vol. 140, pp. 96-104. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X17310147> [Consulta: 03/07/2023]
- Durán, A., Sigüenza, M.B., Franquelo, M.L., Jiménez de Haro, M.C., Justo, A. y Pérez-Rodríguez, J.L. (2010) Murillo's paintings revealed by spectroscopic techniques and dedicated laboratory-made micro X-ray diffraction. *Analytica Chimica Acta*, vol. 671(1-2), pp. 1-8
- Fernández, B., Macías, M., Guerrero, C., Millán-Callado, M.A., Rodríguez-González, T., Quesada, J.M., Gómez-Camacho, J. y Praena, J. (2020) HiSPANoS facility and the new neutron beam line for TOF measurements at the Spanish National Accelerator Lab (CNA). *Journal of Physics: Conference Series*, 1643:012033. Disponible en: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1643/1/012033> [Consulta: 03/07/2023]
- Gayo García, M.D. y Jover de Celis, M. (2010) Evolución de las preparaciones en la pintura sobre lienzo de los siglos XVI y XVII en España. *Boletín del Museo del Prado*, tomo XXVIII, n.º 46, pp. 39-59
- Gómez Morón, A., Millán-Callado, M.A., García-Zamora E. M., Sánchez Canseco, A., Respaldiza, M.A., Ager, F.J., Asín Lozoya, S.I., Rodríguez Segovia, C. y Ojeda Calvo, R. (2022) *Estudios no invasivos mediante gammagrafías y CT aplicados a la intervención de los dos efebos romanos de Pedro Abad (Córdoba)*, XIV Congreso Ibérico de Arqueología, Tarragona, 26-29 octubre 2022
- Kaestner, A.P. (2011) MuhRec-A new tomography reconstructor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 651, n.º 1, pp. 156-160. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900211002312> [Consulta: 3/7/2023]
- Kriznar, A., Ager, F. J., Caliri, C., Romano, F. P., Respaldiza M.A., Gómez-Morón, M. A., Nuñez, L. and Magdaleno, R. (2019) Study of two large-dimension Murillo's paintings by means of macro X-ray fluorescence imaging, point X-ray fluorescence analysis, and stratigraphic studies. *X-Ray Spectrometry*, vol. 48, pp. 482-489
- Kriznar, A., Ager, F.J., Caliri, C., Respaldiza, M.A., Romano, F.P., Gómez-Morón, M.A. y Magdaleno, R. (2020) Scientific study of the bozzetto of Murillo's painting "Moses and the water from the rock of Horeb". *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, vol. 31, pp. 795-805. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s12210-020-00939-1> [Consulta: 30/07/2023]
- Laclavetine, K., Ager, F.J., Arquillo, J., Respaldiza, M.A., y Scrivano, S. (2016) Characterization of the new mobile confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) system for in situ non-destructive cultural heritage analysis at the CNA: μ XRF-CONCHA. *Microchemical Journal*, vol. 125, pp. 62-68
- Macías, M., Fernández, B. y Praena, J. (2020) Neutron beam line for TOF measurements at the Spanish National Accelerator Lab (CNA). *EPJ Web of Conferences*, vol. 239, 17014. Disponible en: <https://doi.org/10.1051/epjconf/202023917014> [Consulta: 03/07/2023]
- Romano, F.P., Caliri, C., Nicotra, P., Di Martino, S., Pappalardo, L., Rizzo, F. y Santos, H.C. (2017) Real-time elemental imaging of large dimension paintings with a novel mobile macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 32, n.º 4, pp. 773-781. Disponible en: <https://doi.org/10.1039/c6ja00439c> [Consulta: 03/07/2023]
- Scrivano, S., Ruberto, C., Gómez-Tubío, B., Mazzinghi, A., Ortega-Feliu, I., Ager, F.J., Laclavetine, K., Giuntini, L. y Respaldiza, M.A. (2017) In-situ non-destructive analysis of Etruscan gold jewels with the micro-XRF transportable spectrometer from CAN. *Journal of Archaeological Science: Reports*, vol. 16, pp. 185-193. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352409X17305333> [Consulta: 03/07/2023]
- Scrivano, S., Pliego, R., Gómez-Tubío, B., Moreno, J., García Vargas, E., Respaldiza, M.A. and Chaves Tristán, F. (2022) An approach to the metallic composition of the Carthage mint coins from the Tetrarchic hoard of Tomares (CA. 312 CE). *Journal of Archaeological Sciences: Reports*, 44, 103509. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352409X22001729> [Consulta: 03/07/2023]
- Spring, M., Higgitt, C. y Saunders, D. (2005) Investigation of Pigment-Medium Interaction Processes in Oil Paint containing Degraded Smalt. *National Gallery Technical Bulletin*, vol. 26, pp. 56-70. Disponible en: http://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/spring_higgitt_saunders2005 [Consulta: 03/07/2023]