

Document downloaded from:

<http://hdl.handle.net/10251/105636>

This paper must be cited as:

Domenech Carbo, MT.; Osete Cortina, L. (2016). Another beauty of analytical chemistry: chemical analysis of inorganic pigments of art and archaeological objects. *ChemTexts*. 2:1-50. doi:10.1007/s40828-016-0033-5



The final publication is available at

<https://doi.org/10.1007/s40828-016-0033-5>

Copyright Springer-Verlag

Additional Information

# ChemTexts

## Another Beauty of Analytical Chemistry: Chemical Analysis of Inorganic Pigments of Art and Archaeological Objects --Manuscript Draft--

<b>Manuscript Number:</b>	CHTX-D-16-00006R1
<b>Full Title:</b>	Another Beauty of Analytical Chemistry: Chemical Analysis of Inorganic Pigments of Art and Archaeological Objects
<b>Article Type:</b>	Lecture Text
<b>Funding Information:</b>	
<b>Abstract:</b>	<p>This lecture text shows what fascinating tasks analytical chemists face in Art Conservation and Archaeology, and it is hoped that students reading it will realize that passions for science, arts or history are by no means mutually exclusive. The paper describes the main analytical techniques used since the 18th century and, in particular, the instrumental techniques developed throughout the last century for analyzing pigments and inorganic materials, in general, which are found in cultural artefacts such as artworks and archaeological remains. The lecture starts with a historical review on the use of analytical methods for the analysis of pigments from archaeological and art objects. Three different periods can be distinguished in the history of the application of the Analytical Chemistry in Archaeometrical and Art Conservation studies: (a) the "Formation" period (18th century-1930), (b) the "Maturing" period (1930-1970), and (c) the "Expansion" period (1970-nowadays). A classification of analytical methods specifically established in the fields of Archaeometry and Conservation Science is also provided. After this, some sections are devoted to the description of a number of analytical techniques, which are most commonly used in routine analysis of pigments from cultural heritage. Each instrumental section gives the fundamentals of the instrumental technique, together with relevant analytical data and examples of applications.</p>
<b>Corresponding Author:</b>	María Teresa Doménech-Carbó Universitat Politècnica de València Valencia, Valencia SPAIN
<b>Corresponding Author Secondary Information:</b>	
<b>Corresponding Author's Institution:</b>	Universitat Politècnica de València
<b>Corresponding Author's Secondary Institution:</b>	
<b>First Author:</b>	María Teresa Doménech-Carbó
<b>First Author Secondary Information:</b>	
<b>Order of Authors:</b>	María Teresa Doménech-Carbó Laura Osete-Cortina, Dr
<b>Order of Authors Secondary Information:</b>	
<b>Author Comments:</b>	<p>Editor in chief ChemTexts</p> <p>Valencia, 14th July 2016</p> <p>Dear Prof. Dr. Scholz:</p> <p>Attached to this letter you will find an electronic copy of the revised manuscript entitled "Another Beauty of Analytical Chemistry: Chemical Analysis of Inorganic Pigments of Art and Archaeological Objects".</p>

	<p>I hope you to consider this work suitable for publishing in ChemTexts</p> <p>Yours sincerely,</p> <p>María Teresa Doménech-Carbó</p>
<b>Response to Reviewers:</b>	<p>Dear Prof. Scholz,</p> <p>Attached to this letter you will find the revised version of the manuscript according to your suggestions and comments.</p> <p>sincerely,</p> <p>María Teresa doménech-Carbó</p>

## Another Beauty of Analytical Chemistry:

### Chemical Analysis of Inorganic Pigments of Art and Archaeological Objects

María Teresa Doménech-Carbó\*, Laura Osete-Cortina

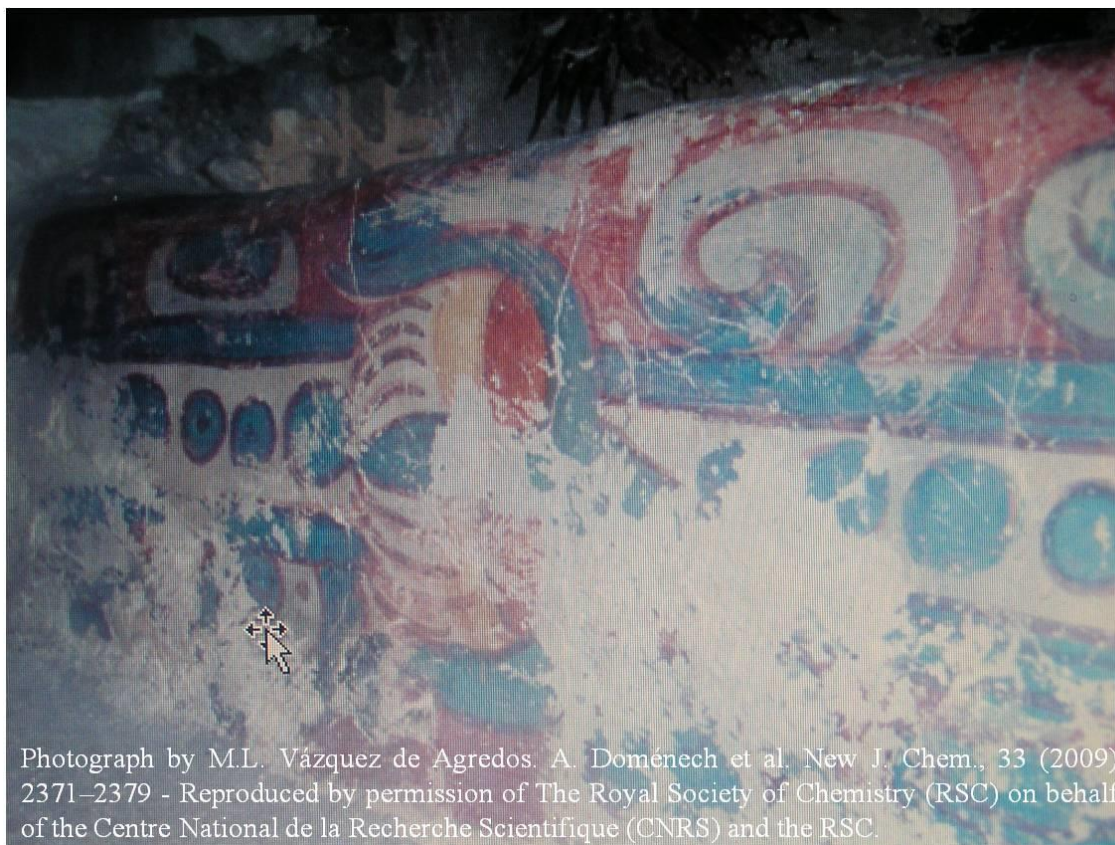
*Institut de Restauració del Patrimoni, Universitat Politècnica de València, Cami de Vera s/n, 46022 Valencia (Spain), email: tdomenec@crbc.upv.es, phone: +34963877835, FAX: +34963877836.*

\* *Corresponding author*

**Keywords:** artists' pigments, archaeometry, voltammetry of microparticles, microscopy techniques, spectroscopic techniques, spot tests

#### Abstract

This lecture text shows what fascinating tasks analytical chemists face in Art Conservation and Archaeology, and it is hoped that students reading it will realize that passions for science, arts or history are by no means mutually exclusive. The paper describes the main analytical techniques used since the 18<sup>th</sup> century and, in particular, the instrumental techniques developed throughout the last century for analyzing pigments and inorganic materials, in general, which are found in cultural artefacts such as artworks and archaeological remains. The lecture starts with a historical review on the use of analytical methods for the analysis of pigments from archaeological and art objects. Three different periods can be distinguished in the history of the application of the Analytical Chemistry in Archaeometrical and Art Conservation studies: (a) the "Formation" period (18<sup>th</sup> century-1930), (b) the "Maturing" period (1930-1970), and (c) the "Expansion" period (1970-nowadays). A classification of analytical methods specifically established in the fields of Archaeometry and Conservation Science is also provided. After this, some sections are devoted to the description of a number of analytical techniques, which are most commonly used in routine analysis of pigments from cultural heritage. Each instrumental section gives the fundamentals of the instrumental technique, together with relevant analytical data and examples of applications.



## 1. Introduction

Since the first reported technical examinations of cultural artefacts such as artworks and archaeological remains conducted in the late 18<sup>th</sup> century, the application of analytical techniques has been constantly widened in the heritage sector. Among the materials composing the art object, inorganic compounds used as colouring agents in paint layers or as grounds and supports have attracted the attention of archaeologists, art historians and the conservation professionals owing to the ability of such materials for undergoing morphological and chemical changes during ageing. The importance of knowing the chemical composition of cultural goods has been understood by the personnel responsible for elaborating the syllabus of graduate and postgraduate studies in Conservation of Heritage and Archaeology and, consequently, Chemistry and, in particular Analytical Chemistry has been progressively included in courses or as subject of seminars and workshops. In parallel, this topic has been increasingly considered in the curriculum of Analytical Chemistry matter included in Chemistry graduate studies.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

There is a small number of texts and reviews in literature devoted to the principles of Chemistry and Physics of interest in the cultural heritage sector [1-7] and instrumental techniques applied to the analysis of cultural artefacts [8-19]. In this context, this paper presents the contents that, in the opinion of the authors, should be included in a course of Analytical Chemistry applied to Archaeometry<sup>1</sup> and Conservation Science<sup>2</sup> as specific subject aimed to the analysis of inorganic pigments and related materials. After a summary of the historical development and a revision of the most common instrumentation currently used, relevant analytical data of interest and examples of application of these techniques are provided.

## 2. Historical background

Use of Chemistry and Physics for resolving questions related to Archaeology, Art History and Conservation Science dates back to 18<sup>th</sup> century as result of the dissemination of the new concepts and ideas of the German historian and archaeologist Johann Joachim Winckelmann (1717-1768) on the methodology applied in Art History and Archaeology studies. This new appraisal based the knowledge of the ancient civilizations not only on the study of old treatises and documents but also on the examination of the archaeological remains and artworks [23]. Since this early time until nowadays chemical analysis has notably progressed becoming an essential tool in Archaeometry and Conservation Science studies. Three periods can be distinguished in the development of the chemical analysis of cultural artefacts as summarized in Figure 1 [24,25].

### 2.1 Formation step

---

<sup>1</sup> This term is associated to the name of the Journal *Archaeometry*, set up in 1958 by the *Research Laboratory for Archaeology and the History of Art* of the Oxford University. Several definitions for this branch of the archaeology have been made. Among them, “measurements made on archaeological material”[20] or “application and interpretation of natural science data in archaeological and art historical studies” [21].

<sup>2</sup> The term ‘Conservation Science’, which is now widely accepted within the cultural heritage sector, came into use in the 1980s. It encompasses Archaeometry. The term has also been used in advertising for positions which involve fieldwork in nature and environmental conservation [22].

1 The first dated studies of archaeological and art objects were restricted to geological  
2 examination of the objects as in the case of the characterization of the prehistorical  
3 stone of the Stonehenge carried out by the English astronomer and scientist Edmond  
4 Halley (1656-1742) in 1720. The analysis of the pigments and binding medium of an  
5 Egyptian sarcophagus by the German physician and natural scientist Johann Friedrich  
6 Gmelin (1748-1804) in 1781 is the first account on an analytical study carried out by a  
7 physician/scientist [23]. Prior to that, a number of technical examinations of  
8 archaeological or art objects were carried out by art historians based on the application  
9 of wiping tests [23]. A quantitative analysis of a historical pigment was first published  
10 in 1826 by the French chemist Louis-Nicolas Vauquelin (1763-1829) [23]. In the 19<sup>th</sup>  
11 century relevant chemists are involved in analytical studies of heritage. In 1815 the  
12 English chemist Sir Humphry Davy (1778-1829) (Figure 2) analyzed the pigments of  
13 wall paintings from different sites (Pompeii and the Baths of Titus and Livia) [26], the  
14 English scientist Michael Faraday (1791-1867) (Figure 3) analyzed materials from the  
15 Propyleum of Athens in 1837 and in 1882 the Irish born US chemist John William  
16 Mallet (1832-1912), the seventh President of the American Chemical Society, carried  
17 out his PhD project on analytical characterization of prehistoric Celtic objects  
18 (including precious stones, glass beads, pigments, bronzes, and gold ornaments) at the  
19 University of Göttingen (Germany) [27]. Most of those studies were based on  
20 microchemical test<sup>3</sup>, tests based on the reaction to heat of a sample and wiping  
21 (solubility) tests. Although most of these analyses did not reach today's standards, the  
22 results were accurate enough to provide new insights into these artefacts.  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40

41 First reference to the use of a magnifying lenses for observing the reaction of a paint  
42 sample after application of a reagent is the study of Christopher Barber (1736–1810), an  
43 English miniature painter, of sculptures and paintings in 1786 [23]. In 1783, this artist  
44 also describes a procedure for embedding a paint sample from the medieval Crouchback  
45 Tomb in Westminster Abbey in a block of wax. But the preparation of a cross-section in  
46 the modern sense of the term was pioneered by the Scottish chemist Arthur Pillans  
47 Laurie (1861-1949) in 1914 [28]. Reference to the use of a microscope for the  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54

---

55 <sup>3</sup> The term microchemical analysis is not unambiguous, and it has been used historically with different  
56 meanings. Here it is used in a rather relaxed way to designate the analysis of samples of  $\mu\text{g}$  or  $\mu\text{L}$  size.  
57 Often it also refers to much smaller samples.  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 examination of paint samples is found in the research of the German architect and art  
2 critic Gottfried Semper (1803-1879) on the ceiling of *The Thesion of Athens* in 1834  
3 [23].  
4  
5

6 In 1888 was set up the first research laboratory attached to a Museum, the *Chemisches*  
7 *Labor der Königlichen Museen zu Berlin* (Chemical Laboratory of the Royal Museums  
8 in Berlin). Its first director, Friedrich Rathgen (1862-1942) (Figure 4), can be  
9 considered the first to adopt a scientific appraisal to the treatment of museum objects  
10 [29]. In the 20<sup>th</sup> century new scientific laboratories were set up. The Laboratory of the  
11 Fine Arts Museum of Boston was established in the 1920s. The *Centre de Recherche et*  
12 *de Restauration des Musées de France* and the Laboratory of the British Museum  
13 started in 1931.  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21

## 22 **2.2 Maturing step**

23  
24 Advances in the analysis and physical examination of cultural goods run in parallel to  
25 the time the instruments were first introduced into this field (Table 1). During the late  
26 19<sup>th</sup> century and the early 20<sup>th</sup> century dating techniques as well as microscopy,  
27 spectroscopy, diffraction, chromatographic, electroanalytical techniques and techniques  
28 based on mass-to-charge ratio determination were introduced (see Figure 1). Use of  
29 optical emission spectrography in the study of archaeological objects dates from 1931  
30 [30]. This technique was firstly applied to the examination of metal objects. One of the  
31 first scientists to use IR spectroscopy for the characterisation of materials present in  
32 paintings was the chemist Robert L. Feller, director of the National Gallery of Art  
33 Research Project and the Research Center on the Materials of the Artist and Conservator  
34 at Carnegie Mellon Research Institute in Pittsburgh [31]. First electron probe  
35 microanalyzers (EPMA) and scanning electron microscopes coupled with energy  
36 dispersive X-ray microanalysis systems (SEM-EDX), which started to be used in the  
37 1950s and 1960s, respectively, provided reliable qualitative and quantitative  
38 characterization of pigments with grain size in the range 2-5  $\mu\text{m}$  [32]. All these newly  
39 developed instrumental techniques notably contributed to the improvement of the  
40 analyses of artworks and archaeological remains and, consequently, the potential role of  
41 Analytical Chemistry in Archaeometry and Conservation Science studies increased.  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141  
142  
143  
144  
145  
146  
147  
148  
149  
150  
151  
152  
153  
154  
155  
156  
157  
158  
159  
160  
161  
162  
163  
164  
165  
166  
167  
168  
169  
170  
171  
172  
173  
174  
175  
176  
177  
178  
179  
180  
181  
182  
183  
184  
185  
186  
187  
188  
189  
190  
191  
192  
193  
194  
195  
196  
197  
198  
199  
200  
201  
202  
203  
204  
205  
206  
207  
208  
209  
210  
211  
212  
213  
214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225  
226  
227  
228  
229  
230  
231  
232  
233  
234  
235  
236  
237  
238  
239  
240  
241  
242  
243  
244  
245  
246  
247  
248  
249  
250  
251  
252  
253  
254  
255  
256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267  
268  
269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278  
279  
280  
281  
282  
283  
284  
285  
286  
287  
288  
289  
290  
291  
292  
293  
294  
295  
296  
297  
298  
299  
300  
301  
302  
303  
304  
305  
306  
307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339  
340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395  
396  
397  
398  
399  
400  
401  
402  
403  
404  
405  
406  
407  
408  
409  
410  
411  
412  
413  
414  
415  
416  
417  
418  
419  
420  
421  
422  
423  
424  
425  
426  
427  
428  
429  
430  
431  
432  
433  
434  
435  
436  
437  
438  
439  
440  
441  
442  
443  
444  
445  
446  
447  
448  
449  
450  
451  
452  
453  
454  
455  
456  
457  
458  
459  
460  
461  
462  
463  
464  
465  
466  
467  
468  
469  
470  
471  
472  
473  
474  
475  
476  
477  
478  
479  
480  
481  
482  
483  
484  
485  
486  
487  
488  
489  
490  
491  
492  
493  
494  
495  
496  
497  
498  
499  
500  
501  
502  
503  
504  
505  
506  
507  
508  
509  
510  
511  
512  
513  
514  
515  
516  
517  
518  
519  
520  
521  
522  
523  
524  
525  
526  
527  
528  
529  
530  
531  
532  
533  
534  
535  
536  
537  
538  
539  
540  
541  
542  
543  
544  
545  
546  
547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573  
574  
575  
576  
577  
578  
579  
580  
581  
582  
583  
584  
585  
586  
587  
588  
589  
590  
591  
592  
593  
594  
595  
596  
597  
598  
599  
600  
601  
602  
603  
604  
605  
606  
607  
608  
609  
610  
611  
612  
613  
614  
615  
616  
617  
618  
619  
620  
621  
622  
623  
624  
625  
626  
627  
628  
629  
630  
631  
632  
633  
634  
635  
636  
637  
638  
639  
640  
641  
642  
643  
644  
645  
646  
647  
648  
649  
650  
651  
652  
653  
654  
655  
656  
657  
658  
659  
660  
661  
662  
663  
664  
665  
666  
667  
668  
669  
670  
671  
672  
673  
674  
675  
676  
677  
678  
679  
680  
681  
682  
683  
684  
685  
686  
687  
688  
689  
690  
691  
692  
693  
694  
695  
696  
697  
698  
699  
700  
701  
702  
703  
704  
705  
706  
707  
708  
709  
710  
711  
712  
713  
714  
715  
716  
717  
718  
719  
720  
721  
722  
723  
724  
725  
726  
727  
728  
729  
730  
731  
732  
733  
734  
735  
736  
737  
738  
739  
740  
741  
742  
743  
744  
745  
746  
747  
748  
749  
750  
751  
752  
753  
754  
755  
756  
757  
758  
759  
760  
761  
762  
763  
764  
765  
766  
767  
768  
769  
770  
771  
772  
773  
774  
775  
776  
777  
778  
779  
780  
781  
782  
783  
784  
785  
786  
787  
788  
789  
790  
791  
792  
793  
794  
795  
796  
797  
798  
799  
800  
801  
802  
803  
804  
805  
806  
807  
808  
809  
810  
811  
812  
813  
814  
815  
816  
817  
818  
819  
820  
821  
822  
823  
824  
825  
826  
827  
828  
829  
830  
831  
832  
833  
834  
835  
836  
837  
838  
839  
840  
841  
842  
843  
844  
845  
846  
847  
848  
849  
850  
851  
852  
853  
854  
855  
856  
857  
858  
859  
860  
861  
862  
863  
864  
865  
866  
867  
868  
869  
870  
871  
872  
873  
874  
875  
876  
877  
878  
879  
880  
881  
882  
883  
884  
885  
886  
887  
888  
889  
890  
891  
892  
893  
894  
895  
896  
897  
898  
899  
900  
901  
902  
903  
904  
905  
906  
907  
908  
909  
910  
911  
912  
913  
914  
915  
916  
917  
918  
919  
920  
921  
922  
923  
924  
925  
926  
927  
928  
929  
930  
931  
932  
933  
934  
935  
936  
937  
938  
939  
940  
941  
942  
943  
944  
945  
946  
947  
948  
949  
950  
951  
952  
953  
954  
955  
956  
957  
958  
959  
960  
961  
962  
963  
964  
965  
966  
967  
968  
969  
970  
971  
972  
973  
974  
975  
976  
977  
978  
979  
980  
981  
982  
983  
984  
985  
986  
987  
988  
989  
990  
991  
992  
993  
994  
995  
996  
997  
998  
999  
1000



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

scientists not only to recognize materials (pigments, binding media, supports, etc.) but also to differentiate between artifacts. Spot tests<sup>4</sup> based on classical analytical procedures were also frequently used in this period in specialized laboratories in parallel to the instrumental techniques [28,33-35]. They not only could serve for calibrating instrumental methods but also provided a quick method for identifying materials and today they are still in use.

### 2.3 Expansion step

Since the 1970s the application of instrumental techniques for the analysis of cultural artefacts has notably increased. Instrumentation has been progressively improved owing to the standardization of computational platforms that support the analytical equipments. Earliest applications of Raman spectroscopy to the identification of inorganic pigments date back to the end of 1980s, for instance. In the middle of the 1990s a few researchers were using Raman spectroscopy for the analysis of art and historical works [36]. By the 1990s inductively coupled plasma spectroscopy (ICP-AES) replaced atomic absorption spectrometry (AAS) for multielement analysis [37]. On the other hand, the miniaturization of equipments enabled the development of portable instrumentation in techniques such as X-ray fluorescence, X-ray diffraction or Raman spectroscopy, among others. Scope of microscopy was enlarged with the development of new instrumentation such as atomic force microscopes or confocal microscopes. Techniques based on mass-to-charge ratio determination were improved with the development of new instrumental devices such as electrospray ionization and soft laser desorption. Ultra-performance liquid chromatography (UPLC) contributed to enlarge the applications of chromatographic techniques in the analysis of organic and inorganic-organic hybrid pigments [38].

Activation techniques such as neutron activation analysis (NAA) or proton activation analysis (PAA) [10,11] and new electrochemical methods such as voltammetry of

---

<sup>4</sup> Spot tests (in German ‘Tüpfelanalyse’, in French ‘analyse de tâche’ or ‘réaction à la touche’, in Portuguese ‘análise de toque’, in Spanish ‘ensayos a la gota’) are analytical tests in which usually a droplet of a sample solution and of a reagent are placed on the same spot of a filter paper or a spot plate, where a characteristic colour indicates the presence of a compound, ion, etc. Spot tests have been strongly developed and popularized by the Jewish Austrian-born chemist Fritz Feigl (1891-1971) who escaped from Nazi-occupied Austria and lived since 1940 in Brazil.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

microparticles [39] have widened the range of instrumental methodologies able to analyze pigments in the last decades. Microbeam analytical methods, also developed in late 20<sup>th</sup> century, have minimal or no impact in the integrity of the object and afford high spatial resolution that ranges from 10<sup>2</sup> to 10<sup>-2</sup> μm [15,40].

### 3. Classification of analytical techniques

According to Lahanier [16] methods currently available for scientific study of cultural artefacts are classified into three categories as shown in Figure 5:

1) *Examination based on recording images with the help of electromagnetic radiations or electrons.* This holistic approach includes images of the object as a whole visible to naked eye. The images can be acquired in the range of visible, ultraviolet and infrared light, X-rays, beta rays and gamma rays. They mainly provide qualitative and morphological information on the object that complement the analytical data supplied by dating and analytical methods [11].

2) *Dating methods.* They provide a chronological framework of a specific region or archaeological site. In general, dating methods follow a scheme based on a measurable time-dependent quantity or parameter with a well-known value associate to a determined event, which is used as “reference or starting point” in a time-scale relatable to the Archaeology of interest. It is interesting to note that dating techniques have limitations in applicability related to the type of materials, age range and state of preservation of the object [9,10,41].

3) *Analytical methods.* They enable the identification and characterisation of materials and elucidation of their deterioration processes [10-12,16]. Additionally, information on provenance, chronology and manufacture technique (most artefacts and artworks are the products of little-known, ill-documented technologies and past industries) is provided by such analytical techniques. The main characteristics and requirements of analytical methods are described thereafter.

Analytical methods, in general, are based in a reductionistic approach in which the material composition of a minute portion of the object is determined (point analysis). Analysis can be performed on the bulk or the object surface. Measurements are directly performed on the cultural artefact itself (noninvasive methods) or on a sample (invasive

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

methods). In invasive methods, the analysis can be considered destructive or nondestructive depending on the destruction or recovery of the sample during the analysis (see Figure 5).

Two basic requirements must be accomplished for the instrumental technique in the analysis of cultural artefacts (Figure 6): sensitivity, for obtaining data from small samples on nano, micro or mili (-gram, -meter) scale, and specificity, for unequivocally identifying and quantifying pigments and inorganic compounds from complex mixtures. Additionally, other requirements are desirable in an analytical method applied to cultural artefacts [16,37], as summarized in Figure 6.

In a similar way to the proposal of Mairinger and Schreiner [42], analytical methods in Archaeometry and Conservation Science can be classified in four categories depending on the type of information provided, as is shown in Figure 7. Analysis of pigments can be carried out by techniques included in any of these groups. Often multi-technique strategies are applied in order to obtain more information.

### *1) Chemical composition.*

Analytical techniques included in this group provide elemental composition and/or identification of ionic species and groups present in the pigment. According to the physical or chemical principia in which the method is based, it can be classified in five main groups as shown in Figure 8: a) classical chemical analysis [11,12,28,33,43], b) spectroscopic techniques [10,11,17,44,45], c) activation techniques [10,11,19], d) electrochemical methods [14,46-50] and e) thermoanalytical techniques [11,18,51].

### *2) Crystal and molecular structure*

Techniques used for analyzing pigments that are included in this category can be grouped in three classes as shown in Figure 9: a) spectroscopic techniques [11,13,15,17], b) diffraction techniques [10,11] and c) techniques based on mass-to-charge ratio determination [11].

### *3) Texture and strata structure*

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Microscopy techniques included in this category can be grouped in three classes as shown in Figure 10: a) light microscopy (LM) [11,52], b) electron microscopy [45,53] and c) atomic force microscopy (AFM) [54].

*4) Microbeam analysis of microdomains structure and surface structure and composition.*

These methods are based on the interaction of the incident energy provided by a microbeam of photons, electrons or particles with the atoms or molecules located in the subjacent matter of the pigment achieving a depth in the range of a few micrometers [40]. Secondary particles such as photons, electrons, ions or neutral particles are released as result of the interaction with the primary corpuscles of the microbeam. These released particles may be the primary microbeam particles after interaction, or they may be secondary particles ejected from the atoms or molecules as a result of the interaction with the primary particles. These emitted corpuscles are carrying analytical information which is registered by a detection device. These techniques provide high spatial resolution and low dimensions for the analyzed area. Table 2 summarizes the microbeam techniques most commonly used in the analysis of pigments.

## **4. Pigment analysis in practice**

### **4.1 Sampling and sample pretreatment**

Analysis of pigments from cultural artefacts is made conditional to the premise that the object is unique and irreplaceable. Therefore, the object must be maintained as intact as possible so that the complete process of analysis is subjected to this singular character inherent to heritage, in particular sampling. Not always it is possible to analyze pigments by means of a noninvasive technique and thus, the sampling required in invasive techniques is subjected to severe restrictions as described thereafter. Even though the analytical technique is noninvasive a sample may have to be taken because the object is too large to fit into the sample chamber of the instrument.

Sampling is the first step in the analysis of pigments or inorganic materials present in the object. The strategy of sampling involves making decisions about number and size of samples, sampling points and sampling method as summarized in Table 3.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Number of samples depends upon the painting or object that is analyzed, the type of information requested (identification of artist's palette, recognition of eventual alteration of a pigment) and the level of accuracy required for the estimate. In general, the larger the number of samples the higher accuracy is reached in the analysis. Nevertheless, the number of samples to be taken is restricted by the constraints within the field of Cultural Heritage. Therefore, a compromise between these requisites must be achieved.

Similarly to the number of samples, the sample size is severely restricted in the field of Cultural Heritage. Nevertheless, to guarantee an acceptable level of confidence in the analysis the sample must have a minimum size that assures that all the components of the studied material are analyzed (*vide infra*). In other words, the analyst must be sure that the size of the sample taken is over the heterogeneity pattern of the material. Figure 11 shows, as an example, the cross-section obtained from a fresco painting. Two possible volumes of sample can be excised. Volume of sample (a) contains all the pictorial strata but is under the heterogeneity pattern of the ground and, therefore, is not suitable for sampling. In contrast, volume of sample (b) is suitable for sampling because contains all the pictorial strata and is over the heterogeneity pattern of the ground.

According to Reedy and Reedy [55], six possible sampling strategies can be distinguished for the analysis of a single cultural artefact:

a) *Analysis of the entire object*. Despite it is the best method for obtaining an accurate result this method is not applied in the analysis of cultural artefacts.

b) *Homogenate the entire object and analyze a portion*. Similarly to the previous strategy this method of sampling is not applied for archaeometric and conservation studies.

c) *Take randomly located samples*. This strategy is statistically equivalent to strategy (b) since it provides an estimate of the composition of the entire object from a portion of the object. Nevertheless, this sampling method can be applied to cultural artefacts.

d) *Choose regularly patterned samples*. This strategy is based on taking samples to regular intervals across the object. Accuracy of the estimate is similar to strategy (c). Nevertheless, risk of obtaining a biased result is comported in this strategy when a spatial pattern is present in the object at the same scale that the sampling interval.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

e) *Haphazardly or arbitrarily select points.* This strategy imposes restrictions in sampling in particular positions for aesthetic or preservation reasons. Similarly to strategy (d) there is the risk of obtaining a biased estimate.

f) *Intentionally select or sample components not yet examined.* This strategy is frequently applied to the characterisation of the artist's palette or the identification of a specific alteration of a pigment.

Sampling method is also made conditional to the ethical premises for object preservation. In some instances, such as illustrated manuscripts, samples are taken from smudges of pigment that had transferred onto the opposite page thus allowing for procurement of a relatively large amount of sample without disturbing the miniature. When samples are excised directly from the painting, the analyst has to avoid the lacunae to be discernible at naked eye, even at low-magnification microscopy examination.

Method of sampling depends on the analytical technique chosen for performing the analysis. Mechanical excision of paint samples is frequently carried out for pigment analysis. Scalpels, lancets, needles are usually used. Less frequently, instruments specially designed for this purposes are employed. Samples lesser than 1mm<sup>3</sup> are commonly used for preparing cross-sections of canvas paintings for examination with light microscope. Nevertheless, panel and wall paintings with wider grounds can require larger samples in order to assure that the cross-section includes the complete strata distribution. SEM-EDX analysis and/or microchemical tests usually are performed on the same cross-section used for light microscopy examination. A few grains of pigment mechanically excised (ng or µg) are typical amount of sample for analysis by microscopical petrography, electron and atomic microscopies, FTIR spectroscopy, micro-XRD and MS. Other instrumental techniques such as XRD, Raman microscopy, UV spectrophotometry, thermoanalytical techniques, emission and absorption spectroscopies require samples in the range mg-µg. Sampling is, sometimes, performed by abrasive transferring a few grains (ng or µg) of the solid material from the object. The pigment grains are directly transferred to the paraffin-impregnated graphite electrodes that consist of cylindrical rods of diameter ranging between 0.25 and 1 mm in "one touch" voltammetry of microparticles. Small SiC disks, which do not interfere during direct analysis of the sample, are used with techniques such as attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR).

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Samples of soluble materials such as soluble salts or organic compounds can be taken by dissolving them with an appropriate solvent. In such instances, a cotton swab is impregnated with solvent (1 drop < 40  $\mu\text{L}$  is the volume usually used) and then it is rolled on the surface of the object until complete extraction of the soluble materials which are retained in the swab. The materials retained in the swab are re-dissolved (in the same volume of solvent at ca. 40  $\mu\text{L}$ ) and then the solution obtained is analysed. Less frequently, they are directly analyzed in the swab (i.e. by means of pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (Py-GC-MS)).

Most of the analytical techniques require the preparation of the sample prior to the analysis step. Although the procedures of preparation of samples vary in a wide range, three procedures are commonly used for analyzing pigments and inorganic materials: grinding, melting and embedding.

Samples are powdered or grinded in techniques such as XRD, DTA, TG or FTIR spectroscopy. The powdered sample is mixed with an inert binder (i.e. KBr in FTIR spectroscopy, cellulose or boric acid in XRF) and then pressed to form a disk which is exposed to the electromagnetic radiation. Control of the particle size during grinding enables more reliable results.

In XRF the samples of ceramics and glass are melted with a flux such as lithium tetraborate. A solid solution of the sample compounds in the binder is formed after cooling of the melt.

Microscopic examination of samples can be performed directly on the sample but often it requires preparation of samples as cross-sections and thin sections or mounting of sample on a glass slide by means a mounting medium. Cross-sections of the samples (see Fig. 11) are obtained by placing the sample in a silicone mould and then embedding that in a polymer solution (i.e. polyester, acrylic or epoxy). After curing of the polymer, the cross or thin section is obtained by polishing the embedded sample with SiC abrasive disks. Alumina suspension or diamond paste is, occasionally, employed to rend completely planar and uniform the section obtained in the sample.

## 4.2 Light microscopy

### 4.2.1 Description of instrumentation

1 Depending on the type of sample preparation different models of microscope and  
2 optical configurations are used. Figure 12 illustrates the schemes of the more common  
3 optical systems used for observing paint samples under a light microscope. Direct  
4 examination of the sample is commonly performed with low magnification-LM (X5-  
5 X80) operating with reflected (episcopic) specular illumination (Fig. 12-a) provided by  
6 external fiber optic light pipes. Cross-sections are seen under high magnification-LM  
7 (X100-X400) operating with coaxial reflected illumination (Fig. 12-b). Cross polarized  
8 light (XPL) is preferred for characterizing color and morphology of pigments whereas  
9 surface topology and metal laminas are better recognized using plane polarized light  
10 (PPL). Pigments dispersed in a mounting medium and thin sections of paint layers are  
11 observed using transmitted (diascopic) light (Fig 12-c). By varying the optical  
12 configuration of the microscope morphological and optical properties of pigments and  
13 minerals can be determined.  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23

#### 24 **4.2.2 Pigment properties**

25  
26 Morphological, crystallographic and mineralogical characteristics of pigments and  
27 inorganic materials can be recognized by examining them with a light microscope. As  
28 previously described, samples can be directly observed under the microscope, prepared  
29 as cross/thin sections or mounted the powdered samples with a mounting medium. Table  
30 4 summarizes the diverse applications depending on the optical system and the  
31 illumination used in the microscope and the type of information provided. Detailed  
32 description of optical properties of minerals from thin sections can be found in general  
33 treatises on microscopic petrography [52]. More specific description of morphological  
34 and optical properties of pigments dispersed in mounting media is also provided by  
35 specific treatises on historical pigments [56,57].  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45

#### 46 **4.2.3 Examination of paint samples**

47  
48 Examples of pigment examination are provided in this section for illustrating the  
49 methodology of examination of paint samples.  
50  
51  
52

53  
54 Figure 13 shows the image of the cross-section of a sample excised from an anonymous  
55 painting (Italy, 17<sup>th</sup> century). Average thickness of each stratum present in the sample  
56 can be easily determined from both photographs acquired at a 100-fold magnification.  
57  
58  
59



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Cross-polarized light enables a better characterization of the different strata found in the sample (paint layer and ground) (Fig. 13-a). White and red pigments present in the paint layer are clearly distinguishable providing an estimate of the color, shape, size, aggregation and relative content of both pigments in such layer. Low homogeneity, characteristic of earth pigments used in the ground, is also recognized with this optical configuration. Large features like columnar particles and holes are observed in the ground. Photograph acquired with plane-polarized light (Fig. 13-b) shows characteristic high reflectance of the red grains of vermilion in the paint layer. The features that appeared as holes with XPL illumination are clearly identified with PPL illumination as fragments of microfossils of the foraminiferida (or foraminera) phylum ascribed to the *Globigerinidae* family.

Figure 14 shows the image of particles of smalt dispersed in mounting medium. Figure 14-a shows the image obtained under plane-polarized light. Size of smalt grains is ranging from medium to very coarse (1 to 40  $\mu\text{m}$ ) [57]. This pigment has a glassy composition that determines the shape of the particles characterized by their angular habit with evident curved boundaries and concentric pressure ridges owing to the breaking with conchoidal fracture on manufacture crushing. This pigment is characterized by a moderate relief and a refractive index in the range 1.49-1.55 [56]. Inclusions due to the formation of bubbles of gas during the manufacture firing process are usually found in the grains of this pigment. They are clearly recognized in figure 14-b (partially cross polarized light configuration) as bright spots due to their strong birefringency.

Examination of cross-sections from paintings and glazed ceramics enables characterizing the artistic or manufacture technique used. Figure 15-a shows the cross-section of a blue-and-white ceramic ware produced in a workshop of Manises (Valencia, Spain). In the 15<sup>th</sup> century this village became an important center of production of blue-and-white and lustreware ceramics, which were very appreciated in Europe. The “under glaze” technique used for applying the pigment is recognized by the rests of cobalt blue pigment that remain in the interphase between the ceramic body and the white glaze. In contrast, “over glaze” technique is recognized in Fig. 15-b that shows the cross-section of a ceramic fragment dated back from the 18<sup>th</sup> century and produced in a workshop of Alcora (Valencia, Spain). Application of two different green and white

1 pigments over the glaze can be seen in the image. Since the 15<sup>th</sup> century the older  
2 “under glaze” technique was progressively replaced in Valencian workshops by the  
3 “over glaze” technique which is still being used in modern Valencian workshops.  
4  
5

### 6 **4.3 Microchemical tests**

7  
8 Since the earliest times of scientific study of cultural artefacts the chemical analysis was  
9 applied for identifying pigments and inorganic materials [23,26,28]. In parallel,  
10 solubility tests, histochemical tests or tests for determining some characteristic physical  
11 property of the medium such as the melting point were used for identifying organic  
12 components [23].  
13  
14  
15  
16  
17  
18

#### 19 **4.3.1 Experimental procedure**

20  
21 A few particles of pigment or a small sample of paint scrapped from the area of interest  
22 in the painting or artwork can be directly analyzed on spot plates (porcelain) or spot  
23 glass slides that can be placed on the stage of the microscope so that the development of  
24 the reaction can be properly observed. Reagents in the order of a few  $\mu\text{L}$  are added to  
25 the sample or cross-section with the help of micropipettes. Strips of filter paper or thin  
26 cotton fibres impregnated with the reagent can also be used. In the latter the change of  
27 colour is observed directly on the strip or fibre (Figure 16-a). This method reduces the  
28 volume of reagent solution and the changes in the reactant system are better observed.  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36

37 The main advantage of spot tests is the feasibility of identifying the pigment within the  
38 paint layer as these tests can be directly performed on the cross-sections (Figure 16-b).  
39 The same procedure above described for pigment particles and paint samples can be  
40 used with cross-sections. As the reaction volume is low, successive spot tests for  
41 different pigments can be carried out on a same cross-section by washing off the excess  
42 of reagent. If necessary the cross-section can be polished a few  $\mu\text{m}$  after each trial.  
43  
44  
45  
46  
47  
48

#### 49 **4.3.2 Analysis of paint samples with microchemical methods**

50  
51 Table 5 gives a survey of the most common chemical reactions used for identifying  
52 inorganic pigments from solid samples using a few milligrams. More information can be  
53 obtained in specific works [12,26,28,34,35,58-61] and analytical chemistry treatises  
54 [33,43]. In general, a preliminary treatment is required for solubilising the ionic species  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 that are subjected to identification. Concentrated acidic solutions and, less frequently,  
2 alkaline solutions are used. Sometimes, the reaction of the pigment in acidic or alkaline  
3 medium results in developing gas bubbles or forming a coloured precipitate, which  
4 enables the identification of the marker ion. Nevertheless, there are some pigments that  
5 can not be got into solution with acidic or alkaline solutions. This restricts the  
6 microchemical tests that can be carried out on cross-sections. If the microchemical test  
7 is performed directly on pigment particles or paint samples excised from the painting,  
8 solubilisation of the pigment can be made by heating the sample in a platinum spoon  
9 with sodium persulphate, sodium fluoride/sulphuric acid and sodium carbonate/sodium  
10 peroxide mixtures.  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17

18 Different type of reactions can be used for identifying pigments: a) formation of  
19 insoluble precipitates, b) complexation reactions with formation of coloured complexes,  
20 c) redox reactions as in Mn(III)-containing pigments such as manganese phosphate  
21 ( $\text{MnPO}_4$ ) or permanent violet ( $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ) in which the oxidation of  $\text{Mn}^{3+}$  to  
22  $\text{Mn}^{4+}$  and the subsequent formation of brown  $\text{MnO}_2$  enables the identification of the  
23 pigment and d) flame tests can also be used for identifying pigments containing  
24 elements such as Ca, Ba, Sr, etc.  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31

32 Prior examination under a microscope of the sample/cross-section and consideration of  
33 the color and morphology of the pigment is essential for selecting the microchemical  
34 test to be carried out. Historical blue pigments, for instance, are composed of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  
35  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and S marker species, therefore, the tests to be carried out should be  
36 restricted to those specific for these species. Alterations of pigments can cause false  
37 results. Thus, smalt bound with a drying oil is able to lixiviate  $\text{Co}^{2+}$  ions with fading of  
38 the pigment by loss of the colouring agent and formation of cobalt carboxylates from  
39 the free fatty acids released in the hydrolysis of the oil (*vide infra*). As consequence of  
40 these alteration processes the test for  $\text{Co}^{2+}$  is disturbed.  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49

50 In some cases more than one test is necessary for unambiguously identify the pigment.  
51 The yellow pigments chrome yellow, barium yellow and strontium yellow have a  
52 positive result in the  $\text{CrO}_4^{2-}$  test. Therefore, a successive test for  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  or  $\text{Sr}^{2+}$   
53 should be performed for an accurate identification. A white pigment with positive test  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

for  $\text{Ca}^{2+}$  can be assigned to both calcium carbonate white and gypsum. A second test for  $\text{CO}_3^{2-}$  or  $\text{SO}_4^{2-}$  should be performed for completing the identification.

#### 4.4 X-ray fluorescence

##### 4.4.1 Fundamentals of the technique

Atomic properties of the matter are the basis for this instrumental technique. Each element has a characteristic distribution of electrons in shells and orbitals around the nucleus so that each electron has a specific energy. As shown in Figure 17, when the atom is irradiated with high-energy electromagnetic radiation (X-ray) or accelerated particles (electrons, light ions), an electron located in the inner shells ( $K, L$ ) is ejected resulting in a vacancy in this shell. Further, a second electron located in an orbital placed in outer shells ( $N, M, L$ ) falls into the vacancy and releases the absorbed energy as a photon (fluorescent X-ray) with a frequency ( $\nu$ ) proportional to the energy ( $E$ ) released according to the Planck's equation:

$$E = h\nu$$

where Planck's constant  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  Js.

X-ray spectroscopy is based on the measurement of high-energy transitions between electrons located in deeper orbitals of an atom ( $K, L, M, N$ ). Due to the characteristic distribution of electrons around the nucleus, each element has a specific pattern of emission lines whose intensities are proportional to the number of atoms emitting. That enables the identification and quantification of each element. Thus, the characteristic elements of an inorganic pigment may be identified by X-ray fluorescence analysis on the surface of an object. The pattern of emission lines obtained from a pigment is the combination of the characteristic emission line patterns of each element that composes the pigment, which are like fingerprints that enable their identification.

##### 4.4.2 Instrumentation

Several methods can be used to excite the atoms of the pigment analyzed including photons from X-ray tubes (XRF) (Figure 18-a) and synchrotrons ( $\mu\text{SRXRF}$ ), electrons (EPMA, SEM-EDX) (Figure 18-b), and protons (PIXE, PIGE) (Figure 18-c). These excitation beams interact with the atoms at different depths within 200  $\mu\text{m}$  of the

1 surface of the sample. The exciting beam can be scanned across the sample surface to  
2 produce elemental concentration maps. Energy-dispersive systems (EDX) are the most  
3 common methods of detection of the X-ray emission. Here the energy ( $E$ ) is measured  
4 using a known crystal angle. EDX system enables fast identification and quantitative  
5 determination of most of the elements that compose pigments. This method is, in  
6 principle, applicable to all elements of the periodic system except the first two (H and  
7 He). Elements of relatively low atomic number can be better recognized using wave-  
8 length-dispersive system (WDS). Wavelength ( $\lambda$ ) is measured in WDS at different  
9 angles from the sample. Pigments that exhibit emission lines at the same energy value,  
10 i.e.  $K_{\alpha}$  (S) and  $M_{\alpha}$  (Hg) in vermilion, can be better discriminated by this detection  
11 system. Quantification of elements is carried out by applying a number of mathematical  
12 methods for correcting interelemental/matrix effects in the samples [44].  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22

23 Conventional XRF equipments are not the most suitable method for the identification of  
24 pigments. The use of vacuum chambers in older instruments barely enabled the  
25 detection of elements below  $z = 12$  (Mg). Even though newer instrumentation is  
26 provided of special filters that allow analysis for almost all elements, this methodology  
27 would only be used when there is disposal of detached samples that are entirely ruled  
28 out and preferably where the pigment is suspected to have been used unmixed with any  
29 other in a single layer applied on an organic support that does not interfere the analysis  
30 (i.e. illustrated manuscripts).  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37

38 Modern portable X-ray spectrometers are capable of *in situ* detecting pigments from  
39 paintings due to the great sensitivity and separation of peaks achieved. The main  
40 disadvantage is that they are limited in the elements than can be analyzed in air.  
41 Shielding effect due to the presence of coatings (varnishes), roughness and particles  
42 deposited on the surface due to pollution may also affect the result of analyses [45]. In  
43 addition, the elements detected can arise from any component of the paint where a  
44 layered structure is present so that penetration of X-ray beam and excitation of  
45 constituents of the underlayers may serve to confuse the results of identification. For  
46 this reason this instrumentation has been applied predominantly for the analysis of  
47 works of art where a single paint layer covers a support such as frescoes and ceramics  
48 and, therefore, the observed X-ray features can straightforwardly be ascribed to  
49 constituents of the external paint layer.  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Synchrotrons allow for microbeam analysis with high sensitivity due to their extremely intense X-ray sources. In PIXE, a particle accelerator generates an intense proton beam that causes the initial electron vacancies in the sample atoms. The main advantage of this technique is its capability for analyzing pigments directly in air without sample removal.

The composition of pigments in a sample and, specially, in the cross section of a paint can be accurately established using energy-dispersive X-ray microanalysis in the scanning electron microscope (SEM-EDX). These equipments have great sensitivity and spatial resolution (typically focused on spots 1 to 40  $\mu\text{m}$ ). For this reason they have become preferred instrumentation for routine analysis of pigments. Secondary electrons released from atoms in the sample surface enable topographical maps of the sample whereas backscattered electrons from interactions of primary electrons with the atomic nucleus reflect atomic number/mass. Elemental composition of individual grains of pigment can be obtained with a high level of confidence with this technique. Quantification is usually carried out by applying the ZAF method based on the atomic number (Z), absorption (A) and fluorescence (F) correction of the X-ray intensity value observed for an element present in a sample with an unknown matrix. Additionally, lineal variation of chemical composition and 2D distribution of pigments in a sample or cross section can be accurately mapped [53].

#### 4.4.3 Spectral features and identification of pigments

##### 4.4.3.1. Qualitative analysis

Identification of a pigment is carried out by recognizing the emission lines of the elements that compose it (see Figure 19-e). Energy values for the emission lines of elements of analytical interest used in EDX instruments are provided in the software of the X-ray microanalysis systems and are also available in the CRC Handbook for Physics and Chemistry [62].  $K_{\alpha}$  and  $K_{\beta}$  lines are used for most elements present in pigments (C, O, N, F, Cl, S, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, etc.). A number of pigments such as Sb or Sn are identified by their intense emission lines in the L series ( $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ). Heavy elements present in some pigments such as Pb, Hg and some metals (Au) exhibit intense  $M_{\alpha}$  emission lines accompanied by the L series ( $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $L_{\gamma}$ ).

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

In practice, identification of a pigment is mainly carried out by recognizing the heaviest element as it has the highest concentration in the pigment, nevertheless, selection or recognition of two elements is required for discriminating among pigments that contain the same element [45]. For example, yellow pigments litharge and Naples yellow can be easily discriminated by the presence of Sb together with Pb in the latter.

Figure 20 shows the X-ray spectrum of lead tin yellow type II pigment. This pigment is a variety of lead-tin oxide with an approximate formula  $Pb(Si_xSn_{1-x})O_3$ , that may contain free tin oxide and additional silicon. The X-ray spectrum is dominated by the  $M_\alpha(Pb)$  line that appears at 2.34 keV. Weak  $L_\alpha(Pb)$ ,  $L_\beta(Pb)$  and  $L_\gamma(Pb)$  emission lines are also seen at 10.45, 12.30 and 14.76 keV, respectively. Weak peaks in the range 3-4 keV that correspond to the L(Sn) series are also recognized. Intense  $K_\alpha(Si)$  line and weak  $K_\beta(Si)$  line at 1.74 and 1.83 keV, respectively, appear overlapped together with the weak  $M_{22}(Pb)$  line at 1.84 keV.  $K_\alpha(Al)$  line at 1.49 keV is also identified. This last element probably is associated with raw materials of aluminosilicate type used in the preparation of this pigment. Emission line of C is due to the support used for placing the sample in the vacuum chamber of the electron microscope.

Figure 21 shows the X-ray spectrum of cadmium orange pigment. This pigment is a cadmium sulphide-selenide. This compound results from the replacement of part of the sulfur atoms by selenium in the CdS lattice. Characteristic emission lines of this pigment, namely,  $K_\alpha(S)$  at 2.31 keV,  $L_\alpha(Se)$  at 1.38 keV and  $L_\alpha(Cd)$ ,  $L_\beta(Cd)$  and  $L_\gamma(Cd)$  emission lines at 3.13, 3.32 and 3.72 keV, respectively, are easily recognized. Interestingly,  $K_\alpha$  and  $K_\beta$  emission lines of Zn are also identified at 8.64 and 9.57 keV. It has been reported that many cadmium sulphide pigments consist of zinc sulphide in solid solution with the cadmium [63]. The X-ray spectrum of this commercial cadmium sulphide-selenide suggests that, similarly to the pure cadmium sulphide pigments, zinc sulphide can be present in the sulphide-selenide type. Nevertheless, presence of zinc could be due to some adulteration of this pigment with zinc oxide or zinc carbonate, similarly to that reported for cadmium pigments [63].

#### 4.4.3.2. Quantitative analysis

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
Table 6 shows the chemical composition of the pigment raw umber (Kremer K40610) obtained using SEM-EDX and applying the ZAF method for correcting interelemental effects. Chemical composition is presented as element weight percentage and as atomic percentage. The latter allows calculating the stoichiometry of the compound in the case of pigments composed of pure chemical compounds (*vide infra*). Composition of earth pigments is commonly expressed as oxide percentage, which is provided in the last column of the table 6.

#### 13 14 15 **4.4.3.3. Line scan and mapping of elements**

16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
Combination of scanning electron microscopy and X-ray microanalysis enables determining the distribution of pigments in the surface of a sample or in a cross-section by scanning the X-ray signal in a line or by mapping the X-ray signal in a restricted area. In the *line scan* mode a graph X-ray intensity vs position is obtained by scanning of the X-ray detector throughout a line. This method is used for studying the composition of the paint sample over the interface of the paint layers and thus detecting possible migration of ions. Although the X-ray detector simultaneously acquires X-ray photons emitted by all the elements present in the sample, practically, the analyst selects the elements of interest. The result is a graph that shows the variation of the X-ray emission on distance. Figure 22 shows the backscattered electron image (Fig. 22-a) and the graphs obtained by X-ray scanning the signals of  $K_{\alpha}$  (Zn) (Fig. 22-b) and  $K_{\alpha}$  (Fe) (Fig. 22-c) throughout a line 130  $\mu\text{m}$  long perpendicular to the cross-section of a pictorial sample in the interface between a zinc white paint layer and a burnt umber ground. X-ray intensity of Zn abruptly decreases up to 75  $\mu\text{m}$  thus providing a measure of the thickness of the paint layer and confirming that migration of  $\text{Zn}^{2+}$  ions has not taken place in the ground. Similar information can be obtained from the ground. Noticeable fluctuations in the X-ray intensity of  $K_{\alpha}$  (Fe) emission line are observed in Fig. 22-c, that are associated with the aggregates of iron oxide-rich grains. Burnt umber is an earth pigment composed of abundant grains of iron oxide together with clayey minerals, and other accessory minerals. *Line scan* method provides a picture of the spatial distribution and size of these iron oxide grains, which are the main minerals responsible for the color of this pigment.

56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
*Mapping* of X-ray lines of different elements present in the sample can also be made in selected areas of the sample surface or cross-section as that shown in Figure 23 that



1 corresponds to an oil paint layer of bone black. This pigment, obtained from the  
2 calcination of bones, contains appreciable amount of the materials resulting from the  
3 partial combustion of calcium hydroxylapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), the main component of  
4 the inorganic matrix of animal bones and teeth. Backscattered electron image of Fig. 23-a  
5 and X-ray maps for P and Ca in Fig. 23-b and Fig. 23-c, respectively, perfectly fit, thus  
6 showing the shape and size of the Ca and P-rich grains conforming this black pigment.  
7  
8  
9

#### 10 11 **4.4.4 Examination of paint samples**

##### 12 13 **4.4.4.1. Identification of pigments**

14  
15  
16  
17 Study of colors'palette of painters is frequently carried out by multi-technique approaches  
18 that include SEM-EDX among other advanced instrumental techniques. Elemental  
19 analysis provided by the X-ray microanalysis system is combined with characterization of  
20 morphological properties such as homogeneity, particle size, shape and aggregation that  
21 makes available the SEM. Figure 24 shows the cross-section of a sample of a commercial  
22 green oil paint excised of the colors'palette of the Spanish painter José Benlliure (1855-  
23 1937). The backscattered electron image depicted in Figure 24-a enables morphological  
24 characterization of this pigment with heterometrical particle size distribution ranging from  
25 coarse to fine according to the Feller's and Bayard classification [57] and shape ranging  
26 from subangular to rounded plates. X-ray microanalysis performed in the majority of  
27 grains (Fig. 24-b) shows  $\text{K}_\alpha(\text{Cr})$  and  $\text{K}_\beta(\text{Cr})$  characteristic emission lines that are  
28 associated to a chrome oxide pigment, namely, chromium oxide green ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) or  
29 viridian ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Further analysis by FTIR spectroscopy confirmed that the  
30 sample analyzed corresponded to viridian. In addition to the chromium oxide hydrate  
31 particles, some grain of silicon (Fig. 24-c) and iron oxide (Fig. 24-d) are identified, that  
32 are associated to impurities, adulteration or sophistication of the manufacturer.  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46

47  
48 Figure 25 shows the X-ray spectrum corresponding to the analysis of a yellow Pre-  
49 Columbian pigment. The intense emission lines  $\text{K}_\alpha(\text{S})$ ,  $\text{K}_\alpha(\text{K})$  and  $\text{K}_\alpha(\text{Fe})$ , accompanied  
50 of weak  $\text{K}_\beta(\text{K})$  and  $\text{K}_\beta(\text{Fe})$  lines, suggest that this pigment has a chemical composition  
51 mainly involved with these elements. Atomic percentage values provided by the point  
52 analysis performed in several individual crystals enable the estimate of the chemistry of  
53 this mineral used as pigment. The atomic percentage values obtained, S(12.5-12.6%),  
54 K(6.3%) and Fe(19.8-20.2%) provide a measured chemistry in the range  $(\text{K}_{1.00})(\text{Fe}_{0.99-}$   
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1.05)<sub>3</sub>(S<sub>1.07-1.10</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, which satisfactorily approaches to the ideal chemistry of the mineral jarosite given by KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> [64].

Alterations of pigments can also be identified by SEM-EDX. Figure 26-a shows the photograph of the cross-section of a blue paint sample from an anonymous Italian oil painting from the 17<sup>th</sup> century. This painting exhibited a repaint in a blue area (layer 1) that was applied in a prior restoration due to the notable discoloration exhibited by the smalt pigment originally used (layer 2). The backscattered electron image in Figure 26-b shows the original blue layer (2) in which the smalt grains are well recognized by their characteristic large size and subangular shape. Interestingly, the core of the smalt grain (bright grey color) in the frame exhibits more intense X-ray fluorescence for Co if it is compared with the external zone of the grain (dark grey color) that exhibits less X-ray fluorescence for Co. This variation is put in evidence by performing a linescan of the X-ray emission of Co. As it can be seen in Figure 27 a significant reduction in the intensity of the K<sub>α</sub>(Co) emission line takes place in the periphery of the grain. Smalt bound with oil medium is often observed to have discolored. A number of combined factors have been pointed out as the cause of the discoloration of this pigment in oil painting. Among them, loss of cobalt ion by migration from the grain and subsequent interaction with the oil medium with the consequent diminution of the color of the pigment has been proposed as cause of this alteration [65].

Figure 28 shows a second example of 2D mapping obtained in a pictorial sample from a painting dated back to the 20<sup>th</sup> century, composed of a zinc white paint layer and a burnt umber ground. Whereas X-ray emission of Zn is only present in the upper paint layer (Fig. 28-c), Fe X-ray emission is restricted to the ground (Fig. 28-e). X-ray graphs of Si (Fig. 28-d) and Al (Fig. 28-f) enable the recognition of some silicon and feldspar grains that accompany to the iron oxide and clays that mainly compose this earth pigment.

#### 4.4.4.2. Quantification of pigments

Quantitative X-ray microanalysis can be used for discriminating earth pigments from their chemical composition. This type of studies can provide interesting information relative to the provenance and/or dating of the painting. Table 7 summarizes the chemical composition of several Spanish earth pigments traditionally used as bole in gilding techniques. Discrimination among pigments can be better obtained by applying

1 chemometrics. Among the statistical methods applicable, Principal Component Analysis  
2 (PCA) has become one of the most used tools for resolving a number of problems in  
3 Conservation Science such as painted plasters acid soluble components, aggregate  
4 granulometric distributions and multivariate characterization of the mass spectral and  
5 amino acid ‘fingerprints’ of proteinaceous binding media [66]. PCA shown in Figure  
6 29-a enables the discrimination among earth pigments used as bole in gildings. All  
7 oxide weight percentages have been considered as variables. Thus, two principal  
8 components that account for the 92 % of the variance have been considered. It can be  
9 seen that the samples analysed can be grouped in four different types of earth pigments  
10 according to their composition. A first group that includes boles A, B and C is  
11 characterized by a high content in FeO and MgO over 12% and 11%, respectively. A  
12 second group integrated by pigments D, E and F is characterized by high content in  
13 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over 34% that suggests that notable amounts of bauxite or iron aluminum silicate  
14 could compose this natural earth. The third group, that includes pigments G and H, is  
15 characterized by moderate content in iron oxide, aluminum oxide and silicon and finally  
16 pigment J exhibits the highest content in SiO<sub>2</sub> and FeO. Figure 29-b shows that iron  
17 oxide, magnesium oxide, aluminum oxide and silicon are main contributors to the  
18 principal component (PC1) whereas magnesium oxide, aluminum oxide and silicon are  
19 main contributors to the principal component (PC2).

## 34 **4.5 X-ray diffraction**

### 37 **4.5.1 Fundamentals of the technique**

40 X-ray diffraction is an analytical technique widely used since the 1920s for determining  
41 the crystallographic structure of materials in chemistry, geology and biology fields,  
42 among others. X-ray diffraction occurs when a beam of primary X-rays is scattered,  
43 without change in wavelength (elastic scattering), by the electrons of the atoms in a  
44 crystal in which such atoms are arranged in a periodic array with long-range order. As  
45 result of such scattering a diffracted beam is produced only when certain geometrical  
46 conditions are satisfied (*vide infra*). Diffraction takes place as the wavelength of X-rays  
47 is similar to the distance between atoms. Moreover, the strength with which the  
48 electrons of the atoms scatter the radiation is proportional to the atomic number.

1 Parallel planes occupied with atoms that intersect the unit cell define directions and  
2 distances in the crystal (Figure 30-a) so that a single crystal is characterized by the  
3 values exhibited by the  $d_{hkl}$  spacing of its pattern of planes of atoms. The  $d_{hkl}$  is a  
4 parameter defined as the vector drawn from the origin of the unit cell to intersect a  
5 crystallographic plane (hkl) at a  $90^\circ$  angle, where the Miller indices  $h$ ,  $k$  and  $l$  are three  
6 parameters defined as the reciprocals of the parameters of each crystal face. The  
7 magnitude of the vector  $d_{hkl}$  is the distance between parallel planes of atoms in the  
8 family (hkl).  $d_{hkl}$  can be considered a geometric function of the size and shape of the  
9 unit cell that conforms the macroscopic crystal.  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16

17 The British Australian-born physicist William Lawrence Bragg (1890-1971) explained  
18 the X-ray diffraction effects in terms of "reflection" from a stack of parallel atomic  
19 planes. Bragg's law calculates the angle  $\theta$  where constructive interference from X-rays  
20 scattered by parallel planes of atoms takes place resulting in a diffraction peak.  
21 According to Bragg's law, wavelength is directly related to the angle  $\theta$  and the  $d_{hkl}$   
22 spacing of the crystal (see Figure 30-b):  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30

$$31 \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

32  
33  
34 Usually, X-ray wavelength  $\lambda$  is a fix parameter determined by the X-ray source of the  
35 diffractometer. Consequently, the angle  $\theta$  formed by the scattered X-rays and each  
36 specific family of planes in the crystal, which is characterized by its  $d_{hkl}$  spacing, are  
37 univocally related and produce a diffraction peak. Thus, the scattering of X-rays from  
38 atoms in a crystalline material produces a diffraction pattern, which contains  
39 information about the atomic arrangement within the crystal. The position and intensity  
40 of peaks in a diffraction pattern are determined by the crystal structure: the position is  
41 determined by the lattice of the crystal structure (geometry of diffraction) whereas the  
42 intensity of diffraction is determined by the arrangement of all atoms in the unit cell  
43 (where the atoms are on the lattice planes and what atoms are on the lattice planes) (*vide*  
44 *infra*).  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55

#### 56 **4.5.2 Instrumentation**

57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 X-ray powder diffraction (XRPD) equipment is one of the most common type of  
2 instrumentation based on elastic X-ray scattering that is applied for the analysis of  
3 crystalline materials. In a powder diffractometer, the X-rays produced by the tube pass  
4 through primary optical components, irradiate the sample, are diffracted by the sample  
5 phases, pass secondary optical components and enter the detector (Figure 31). By  
6 varying the diffraction angle ( $2\theta$ , the angle between the incident and the diffracted  
7 beam) by movements of tube or sample and detector, the intensities are recorded as a  
8 function of diffraction angle, i.e., as a diffractogram (see Figure 32). The majority of  
9 commercial XRPD instruments use parafocusing geometry such as the Bragg-Brentano  
10 geometry (Figure 31) since it gives a suitable compromise between mechanical  
11 simplicity and performance. This focusing arrangement is not really focusing because of  
12 the finite width of the source and the specimen and, for this reason, is called  
13 parafocusing. In the Bragg-Brentano geometry the focal spot of the tube, the sample  
14 surface and the detector slit are positioned on the so-called focusing circle (see Figure  
15 31) so that the diffraction vector is always normal to the surface of the sample, which is  
16 normally flat. As mentioned above, a diffracted beam is produced by scattering only  
17 when certain geometrical conditions are satisfied. These conditions are fulfilled when  
18 the diffraction vector is perpendicular on reflective lattice planes. Therefore, only a  
19 small part of the randomly oriented crystallites forming the powdered sample with  
20 lattice planes  $d(hkl)$  parallel to the sample surface fulfills the Bragg equation and  
21 contributes to the constructive interference. This is one of the disadvantages of the  
22 parafocusing geometry in which a comparatively large sample area is irradiated, that  
23 means the sample volume itself.

24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43 Different X-ray sources are used in current diffractometers. Conventional XRPD  
44 instruments use an X-ray tube in which wavelength of X-rays produced is determined  
45 by the anode material, usually copper. Synchrotron radiation is used in synchrotron  
46 radiation X-ray diffraction (SR-XRD). The use of SR improves the experimental  
47 conditions of the analysis due to the availability of very intense microbeams.

48  
49  
50  
51  
52  
53 It is difficult to carry out noninvasive XRD because it requires a large and flat painted  
54 area. Quasi-noninvasive analysis of microsamples typically excised from cultural  
55 artefacts has become possible with the development of micro-XRD devices as an  
56 alternative to conventional XRPD instruments. Microdiffraction experiments require a

1 small irradiated area. Special optics like mono-capillaries is used, together with e.g. a  
2 linear or 2D detector. This technique allows the investigation of sample areas less than 1  
3 mm<sup>2</sup>. However, the analysis of low quantities usually leads to problems with limits of  
4 detection (LOD) or limits of quantification (LOQ). In these equipments the sample is  
5 scanned beneath the incident X-ray microbeam within the focal plane. At each step in  
6 the scan, diffraction data can be collected via a CCD detector. In most cases, the micro-  
7 diffraction measurements have been performed using synchrotron radiation (SR) [67].  
8 Micro-XRD can be used for quantification of phases in mixtures. Other disadvantage of  
9 this technique is that instrumentation is not commonly available for the routine analyses  
10 [68].

11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19 New portable X-ray diffraction equipments have been designed and constructed  
20 recently, some of them combining two different techniques in the same system such as  
21 XRD/XRF [69]. These instruments have been tested for paintings analysis.

#### 22 23 24 25 **4.5.3 Pigment characterization**

26  
27  
28 In XRPD, X-rays from the source are scattered in a sphere around the sample. The  
29 randomly oriented crystallites in a sample produce Debye diffraction cones along the  
30 sphere that correspond to single Bragg angles  $2\theta$ . The linear diffraction pattern,  
31 commonly presented as a diagram including a number of discrete diffraction peaks, is  
32 obtained because the detector scans through an arc that intersects each Debye cone at a  
33 single point. Diffraction patterns are commonly collected as diagrams in which the  
34 integral intensity is depicted vs detector angle  $2\theta$  (Figures 19-f and 32-a). Nevertheless,  
35  $2\theta$  angle depends on instrumental characteristics such as the wavelength  $\lambda$  of the source,  
36 therefore, correlation between  $d$ -spacing vs relative peak intensity is more suitable. In  
37 any case, diffraction data can be reduced to a list of peak positions and intensities (Fig.  
38 32-b).

39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
The diffraction pattern of a crystal comprising the positions, intensities and line profiles  
of the diffraction effects, is a fundamental physical property of the substance and thus, it  
can provide useful information on lattice parameters and Bravais lattice symmetry,  
residual strain, crystal structure, epitaxy/texture/orientation and crystallite size and  
microstrain.

1 From an analytical point of view, qualitative analysis based on the identification of the  
2 phase composition of a paint sample and quantitative phase analysis that determines the  
3 relative amounts of phases in a mixture, by referencing the relative peak intensities, are  
4 the two main applications of this technique to the analysis of pictorial artworks.  
5  
6

7  
8 The position of the set of peaks that compose the diffractogram of a paint sample  
9 together with their relative intensities enables the identification of the different phases  
10 (crystalline structures) present in the paint sample. Phase identification is based on the  
11 assumption that:  
12  
13

14  
15  
16 A) The diffraction pattern for every phase is unique (can be considered as your  
17 fingerprint). Here, it is of worth to mention that phases with the same chemical  
18 composition (i.e. the polymorphs anatase and rutile ( $\text{TiO}_2$ )) can have drastically  
19 different diffraction patterns.  
20  
21  
22

23  
24 B) The diffraction pattern of a mixture is the sum of the scattering from each component  
25 phase.  
26  
27

28  
29 Thus, identification is carried out by matching the experimental data of position and  
30 relative intensity of peaks appearing in the diffractogram to the reference patterns  
31 contained in a database. In the last decades huge databases including more than 300,000  
32 compounds are available with the instrumentation. Some tentative of building  
33 artists' pigments database has also been carried out [70].  
34  
35  
36  
37  
38

#### 39 **4.5.4 Examination of paint samples**

##### 40 **4.5.4.1 Pure pigment**

41  
42  
43  
44 Figure 33-a shows the diffraction rings obtained from a pre-Columbian yellow pigment  
45 from microdiffraction scan with a monochromatic beam. The diagram intensity vs  $2\theta$   
46 angle is the result of the processing of the former (Fig. 33-b). Comparison of diffraction  
47 pattern obtained from the sample with those stored in X-ray diffraction databases  
48 enables the unambiguous identification of jarosite in this sample. More intense peaks  
49 that appears in the diagram at  $2\theta$  values of 29.01, 28.73 and 39.32 correspond to intense  
50 and moderate peaks in the diffractogram of the mineral jarosite stored in databases,  
51 whose  $d$ -spacing values are 3.109(71), 3.080(100) and 2.292(31).  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59

#### 4.5.4.2 Mixtures of pigments or minerals

Figure 34 shows the diffractogram obtained by conventional XRPD from a rare greenish pigment found in a Pre-Columbian archaeological site. Consecutive matching of *d*-spacing values of the sample with those of mineral stored in databases enables the identification of the main components of this pigment: quartz, illite, kaolinite and, at lesser extent, chrome oxide, mica and strontium sulphate.

### 4.6 FTIR and Raman spectroscopy

#### 4.6.1 Fundamentals of FTIR spectroscopy

The Infrared (IR) spectral region of the electromagnetic spectrum extends from the red end of the visible spectrum to the microwave region (wavenumbers from 14,000.0 to 20  $\text{cm}^{-1}$  or wavelengths in the range 0.7 to 500  $\mu\text{m}$ ). Most analytical applications of this technique use the middle region that extends from 4000 to 500  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 to 20  $\mu\text{m}$ ).

In infrared spectroscopy techniques transitions between different energy states of vibration and rotation of molecules are measured (cf. Figure 35-a). Rotations can be observed only for small gas molecules, i.e., they play no role for the analysis of condensed phases. A fundamental transition occurs when the absorbed photon increases the energy level from the ground state to the first excited state. An overtone occurs when the transition covers other two vibrational energy states.

As the molecule's vibrations are unique to its structure, the measurement of these vibrational bands makes IR radiation able for compound characterization. The most common modes of vibration are stretching, torsional, and bending (Fig. 35-a). Stretching vibrations modify (increase or decrease) the length of the bonds between the atoms whereas twisting of the backbone of the molecule takes place in torsional (skeletal) vibrations. In bending vibrations (scissoring, rocking, wagging, and twisting) the bond angles of the atoms, relative to one another, change. On the other hand, vibrations can be classed according to their symmetry in symmetric or asymmetric.

Functional groups, which consist of combinations of atoms such as a carbonate group or a carbonyl group, are responsible for IR absorptions or bands appearing in the IR spectrum at specific frequencies, regardless of the rest of the molecule. These



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

characteristic IR bands can be used for the identification of materials and for the characterization of structure in an unknown pure compound. The position of the IR band of a functional group, the so-called group frequency, depends on the mass of the atoms as well as on the strength and angles of the connecting bonds. Nevertheless, the energy of a vibration and therefore, the group frequency, can be sometimes influenced by the atoms surrounding the functional group.

Although any vibrational transition produces energy absorptions only those that are active in the IR region will be seen as an absorption band in the IR spectrum. Selection rules, which are based on the symmetry of the molecule, determine whether a given vibration will be seen in the spectrum. The primary selection rule is that only vibrations are IR-active when the dipole moment of the molecule changes.

IR absorption bands are displayed in the IR spectrum as the percentage of transmitted IR radiation ( $T$ ) or the related magnitude absorbance ( $A$ )

$$A = \log \frac{1}{T}$$

vs the reciprocal wavelength (spatial frequency), called wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ ).

#### 4.6.2 FTIR spectroscopy instrumentation

Infrared and Raman spectroscopy are instrumental techniques widely used in the fields of Archaeology, Archaeometry and Conservation Science due to their versatility and ability for providing structural information of both inorganic and organic materials together with the minimum requirement of sample preparation. Since the 80's of the last century, a number of FTIR techniques have been used in Archaeometry and Conservation Science fields in addition to the conventional FTIR instrumentation (Figure 36-a): diffuse reflection Fourier-transform Infrared spectroscopy (DRIFT), attenuated total reflection (ATR) (Figure 36-b), FTIR photoacoustic spectroscopy (FTIR-PAS) and FTIR microspectroscopy in either the transmission or reflected mode [13]. In this instrumentation the IR signal is detected as an interferogram so that the IR spectrum is obtained from the interferogram by the mathematical process of Fourier transformation (FTIR).

### 4.6.3 Fundamentals of Raman spectroscopy

Scattering of monochromatic radiation incident to a material (Rayleigh scattering) was described by the English physicist John William Strutt (3<sup>rd</sup> Baron Rayleigh) (1842-1919) in 1871. After several decades, in 1928, the Indian physicist Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) described a new type of scattering of radiation with change in the wavenumber, which was termed Raman scattering. As shown in Figure 35-b, Rayleigh scattering is an elastic scattering that involves a net change of energy between the radiation and the molecule, which is smaller than the wavelength of the incident radiation, without a change of wavenumber. In contrast, Raman scattering takes place as result of the inelastic interaction between radiation (in current instrumentation invariably monochromatic) and molecule. Nevertheless, the energy of the incident photon does not correspond to any transition of energy of the scattering molecule as this photon is not absorbed in the strict sense owing to the inelastic character of the interaction between incident photon and molecule. Instead, the incident radiation perturbs the molecule opening the possibility of spectroscopic transitions other than pure absorptions as shown in the energy level diagram of Fig. 35-b, where broken horizontal lines represent virtual energy states of the molecule whereas unbroken lines represent vibrational energy states of the molecule, the arrows pointing upwards represent photon annihilation whereas the arrow pointing downwards represent photon creation. Absorption without energy conservation is termed virtual absorption and the resulting state is considered a virtual state.

The radiation scattered by a specific molecule includes radiation with the same wavenumber  $\tilde{\nu}_0$  than the incident radiation together with pairs of new wavenumbers of type  $\tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_M$ . The wavenumber  $\tilde{\nu}_M$  is in the ranges associated with transitions between rotational, vibrational and electronic energy levels specific of the molecule involved in the scattering. Stokes Raman bands have wavenumber less than  $\tilde{\nu}_0$  given by  $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M$  whereas anti-Stokes Raman bands have wavenumbers greater than  $\tilde{\nu}_0$  given by  $\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M$ . The intensity of Raman scattered radiation follows from the Rayleigh fourth power law so that the Stokes Raman scattering is proportional to  $(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4$  and the intensity of the anti-Stokes Raman scattering to  $(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)^4$ . Therefore, a Raman spectrum consists of a pattern of bands that are characteristic of the molecule involved in the scattering as a fingerprint that can be used for identification purposes.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

In Raman spectroscopy only those transitions in which the polarizability of the molecule changes are active. Thus, this technique is complementary to FTIR spectroscopy.

#### 4.6.4 Raman spectroscopy instrumentation

Advances in the identification and determination of the constituents of materials of cultural artefacts by means of Raman spectroscopy can be mainly attributed to improvements in instrument technology. The selection of wavelength of excitation is of fundamental importance in Raman spectroscopy of cultural goods, in particular, of biomaterials for which longer wavelengths into the near-infrared (Nd<sup>3+</sup>:YAG laser, 1064 nm) provide advantages such as the suppression of their intense fluorescence emission. Nowadays most of the commercial instruments are provided of this laser source (Figure 37-a). For inorganic pigments several lines can cover a wide range of case studies: Ar<sup>+</sup> laser, 488nm or 514 nm, Kr<sup>+</sup> laser, 647 nm, He/Ne 632.8 nm, diode laser, 780-800 nm [71]. Further improvements in Raman spectrometers are related to the use of alternative irradiating sources based on the non-thermal photoablation phenomenon. Laser power levels have to be controlled even though it is assumed that inorganic materials are immune to the effects of this radiation. Results obtained by analyzing coloured materials with conventional dispersive Raman can be improved by using Fourier transform Raman spectroscopy (FT-RS) with infrared excitation. Coupling of an optical microscope to a Raman spectrometer results in the micro-Raman spectroscopy (Figure 37-b). The high axial spatial resolution due to the confocality in the micro-Raman spectrometers enables the analysis of samples smaller than (5x5)µm, thus reducing interferences from adjacent pigment particles. In surface-enhanced Raman scattering (SERS) the Raman signal together with fluorescence quenching is greatly enhanced (e.g. by Au nanoparticles). Solid-state lasers and fibre optic devices have enabled the development of mobile instrumentation.

#### 4.6.5 Spectral features of pigments

In the application of Raman spectroscopy to Archaeology and Conservation Science, Raman spectra are used simply for identification of compounds. A characteristic pattern of bands, which are involved in the scattering of the incident monochromatic radiation, is composing the vibrational Raman spectrum of a pigment. This set of anti-Stokes and

1 Stokes Raman bands that composes the spectrum is unique and serve to identify the  
2 chemical compounds present in the pigment. Identification of pigments is carried out by  
3 comparing the experimental spectrum of a paint sample with those obtained from  
4 reference minerals and historical pigments [15].  
5  
6

7  
8 Identification of an unknown pigment by FTIR spectroscopy, similarly to Raman  
9 spectroscopy, is carried out by matching the spectrum of the unknown with that of the  
10 reference pigment from databases. Apart from sulphide type pigments, inorganic  
11 pigments can be identified by FTIR spectroscopy owing to the spectral signatures  
12 characteristic of them, similarly to Raman spectroscopy. Sulphide pigments do not  
13 absorb in the mid infrared region (MIR) and cause extensive scattering which results in  
14 the decrease of the intensity of the transmitted light on decreasing of the wavelength in  
15 the IR spectrum.  
16  
17  
18  
19  
20  
21

22  
23 Identification of pigments by FTIR spectroscopy can also be carried out by ascription of  
24 IR bands appearing in the IR spectrum of the unknown to vibrational modes of specific  
25 groups of atoms. The first step in the interpretation of an IR spectrum (Figure 38) is the  
26 ascription of the band that dominates the spectrum to a group of compounds  
27 characterized by a specific anion (carbonate, sulphate, etc.) as most of the artists'  
28 inorganic pigments are crystalline compounds formed by an anion (sometimes  
29 accompanied by hydroxyl or other anion) that is alternated with a metallic cation to  
30 form an ionic pattern. Table 8 and Figure 39 summarize the wavenumber ranges of the  
31 main IR bands of common anions that compose pigments. Recognition of this band in  
32 the IR spectrum of a sample enables the identification of the prevalent anion present in  
33 the sample. In a second step the rest of bands that appear in the IR spectrum (see Fig.  
34 38) are examined and compared with the spectra stored in databases thus enabling the  
35 complete identification of compounds present in the sample (see examples in section  
36 4.6.7).  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48

49 Sometimes the pigment includes other compounds, apart from the coloring compound,  
50 such as accessory minerals or materials added as adulterations and sophistications. This  
51 is the case of earth pigments. Natural earth pigments and their synthetic analogues are  
52 colored principally by the oxides (hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and, at lesser extent, magnetite  
53 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )) and oxide hydroxides of iron (goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ),  
54  
55  
56  
57  
58  
59

1 lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH), akaganeite ( $\beta$ -FeOOH) and ferrihydrite), which are  
2 occasionally hydrated. Nevertheless, the IR spectra of earth pigments are dominated by  
3 absorptions due to accessory minerals rather than absorptions from the iron oxides or  
4 iron oxide hydroxides. Presence of clay minerals such as kaolin or quartz that masks the  
5 goethite signatures is common in yellow earths (see examples in section 4.6.7). In  
6 addition to those, manganese oxide and organic matter are commonly found in raw  
7 sienna pigments along with the iron oxide. Manganese oxides, calcite, dolomite, mica  
8 and quartz accompany to the oxide hydroxides of iron in umber pigments [72]. Water  
9 absorbed onto the surface of mineral particles or differences in crystallinity and particle  
10 size are also factors that modify the position of the iron oxide bands.  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18

19 In the last decades some effort has been made for collecting Raman and FTIR analytical  
20 data. Silva et al. [73] have developed a diffuse reflection FTIR spectral database of  
21 pigments and dyes that contains sixty diffuse reflectance spectra. IR spectra of pigments  
22 used for art and industrial applications are also available in encyclopedias of industrial  
23 chemistry [74]. A complete database of FTIR and Raman spectra of historical pigments  
24 has been developed by the Infrared and Raman Users Group (IRUG) [75]. e-VISART is  
25 also a complete database developed by K. Castro and M. Pérez-Alonso [76] that  
26 contains more than 229 FTIR, FT-Raman and Raman spectra of historical pigments.  
27 Other IR and Raman spectral libraries of pigments and minerals are also available in  
28 literature and internet [15,77,78]. Abundant case studies focused on the application of  
29 FTIR and Raman spectroscopy to the analysis of pigments can be found in literature  
30 [15,79]. In particular, the series of monographs on artists' pigments edited by the  
31 National Gallery of Washington provides abundant analytical IR and Raman data on  
32 historical pigments [58-61]. IR spectra of a wide range of minerals used as pigments  
33 since ancient times can be found in the Caltech database [80]. Raman spectra of the  
34 Caltech database are now part of the RRUFF project [81]. The latter is a large  
35 composite database that combines the American Mineralogist Crystal Structure  
36 Database with Raman spectra obtained at Arizona State University and Caltech. This  
37 database has chemical analyses, X-ray diffraction parameters, Raman spectra, and,  
38 infrared spectra among other types of data.  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56

57 Figure 19-a,b shows the Raman and IR spectra of the historical pigment malachite  
58  
59

(CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>), as an example [82]. List of the main IR and Raman bands found in the spectra is also provided (Figure 19-c).

## 4.6.6 Quantitative analysis and other analytical strategies

### 4.6.6.1 Quantitative analysis

Quantitative ( $\pm 1\%$ ) or semiquantitative ( $\pm 10\%$ ) analysis of pigments is based on the comparison of the intensity or area in absorbance unities of a specific band of the pigment in the unknown sample and the same band in a reference material of known concentration. Quantitative analysis is not frequently carried out in the field of Archaeometry and Conservation Science due to the variety of materials used by artists and the complex mixtures of pigments that often are present in the paint layers that makes difficult the calibration of the paint system. Nevertheless, an estimate of the relative content of pigments and minerals in a material can be easily performed when the composition of the sample can be approximate to that of an ideal binary system using the absorbance ratio method [13]. This is the case of a natural earth pigment mainly composed of a clay with calcite also present in low amounts as accessory mineral or in a *fresco* ground composed of a microcrystalline matrix of calcium carbonate in which quartz and siliceous minerals are included (common dosages of slaked lime:sand are 1:3 and 1:2, v/v). In such instances, calculation of the relative amount of both components can be of great interest for establishing the purity of the pigment or for knowing the original dose lime:sand used by the artist for working with the *fresco* technique.

Figure 40 shows the IR spectra of two laboratory specimens prepared by mechanically mixing of calcium carbonate and kaolinite at different proportions. In order to build the calibration curve, the ratio of the measured area bands for kaolinite and calcium carbonate has been used. Dependence of the calculated quotients on the concentration of kaolinite is illustrated in the diagram shown in Figure 41. It can be seen that a satisfactory linear dependence is obtained in a wide range of concentrations from 7-80 wt% kaolinite.

Similarly to FTIR spectroscopy, quantitative and/or semiquantitative analysis using Raman spectroscopy involves the calibration of the absolute intensity (determined from

1 the measurement of the integrated area) of a specific band and its proportionality to the  
2 concentration of the pigment. A few works are found in literature in which  
3 semiquantitative study of binary or ternary mineral systems such as jadeite-diopside or  
4 pyrope-almandine-grossular is reported [83].  
5  
6

#### 7 **4.6.6.2 Resolution-enhancement methods**

8  
9  
10 Several iterative optimization processes performed on the interferogram are of interest  
11 in the analysis of materials from cultural artefacts. The second derivative is the most  
12 commonly used method of derivative spectroscopy. In this technique, the resultant  
13 spectrum has sharper bands than those of the original spectrum so that the identification  
14 of the bands is carried out more accurately.  
15  
16  
17  
18  
19

20  
21 Fourier-Self Deconvolution (FSD) and Curve Fitting (CF) are mathematical data  
22 strategies which, used separately or combined, have become popular among FTIR  
23 spectroscopists due to their ability for discriminating bands that are overlapped in the  
24 original spectrum. Although these methods are commonly used in the study of the  
25 secondary structure of proteins, these treatments can also be applied to the study of  
26 inorganic materials used in Art such as bones, tooth and ivory and, eventually, in earth  
27 pigments for better discriminating overlapped bands corresponding to two different  
28 minerals. Figure 42 shows the original and the deconvolved band obtained by applying  
29 the FSD treatment. It can be seen that a better resolution of individual bands is achieved  
30 using this mathematical treatment.  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39

40  
41 Curve fitting allows calculating single components in a system of overlapping bands. A  
42 model consisting of an estimated number of bands with a characteristic shape have to be  
43 established before the fitting iterative calculation is started. The result of this calculation  
44 highly depends on the model selected. Number of bands is established by the analyst in  
45 coherence with the chemical structure presumed for the material. Band shapes usually  
46 are defined by Lorentzian and Gaussian functions or by a mixture of both functions.  
47 Different algorithms are used for the curve fit that are based on the least squares method  
48 (i.e. Levenberg-Marquardt, Local Least Squares, etc.). In these algorithms the difference  
49 between the original and the calculated curve is kept as small as possible. Figure 43  
50 shows a simple example of curve fit. The original band is supposed to be formed by  
51 overlapping of two individual bands A and B. The calculated curve is a combination of  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1 two single gaussian bands, which account for the 85% and 15% of the total calculated  
2 band area, and satisfactorily approaches the original curve.  
3

#### 4 **4.6.6.3 Estimate of structural properties**

5

6  
7 FTIR spectroscopy can also provide information on the extent of atomic order of the  
8 mineral phases of pigments and inorganic materials. A good example of this interesting  
9 application is provided by the Fourier transform splitting factor (FTSF) or Crystallinity  
10 Index [84]. This parameter is defined from a number of selected bands in the IR spectra  
11 of bone and tooth samples to qualify the degree of maturation/deterioration of the  
12 inorganic bioapatite. Bioapatite is mainly composed of crystalline grains of a calcium  
13 phosphate phase (apatite) with similar structure as hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) in  
14 which carbonate ions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) are replacing to some extent both  $\text{OH}^-$  groups (type A  
15 apatites) or  $\text{PO}_4^{3-}$  ions (type-B apatites). The bioapatite ensures the rigidity of bone and  
16 teeth in the form of mineral crystallites, which are intimately joined at nanoscale with  
17 fibrous proteinaceous material, mainly collagen type I. A bone in a recent *post-mortem*  
18 state contains, in general, a high concentration of non-stoichiometric apatite that adopts  
19 the form of nanometric needle and plate-like grains, denoting a low degree of  
20 crystallization. Diagenetic processes that take place in burial or underwater conditions  
21 over the time result in the decomposition of the organic matter and the recrystallisation  
22 of apatites. In parallel, other phenomena can take place such as precipitation of calcium  
23 carbonate or increase of fluorine concentration in the residual material, which modify  
24 the crystallinity of the bioapatite.  
25  
26

27  
28 The degree of crystallinity of bioapatite can be quantified in terms of the degree of  
29 individualization of the IR bands that form the main doublet of the stretching vibration  
30  $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$  at 565 and 600  $\text{cm}^{-1}$  (see Figure 44). This stretching vibration is particularly  
31 sensitive to the crystallinity degree of the bioapatite. Thus, the FTSF is defined by the  
32 mathematical expression:  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40

$$41 \text{FTSF} = \frac{(a+b)}{c}$$

42  
43 Where  $a$  and  $b$  are the heights of the IR bands at 600 and 565  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the  
44  $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ . The value  $c$  is the height in the valley that separates both IR bands. The  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



1 baseline was drawn between the closest minima on either side of the measured peaks.  
2 Recent *post-mortem* bones have a poorly crystallized bioapatite structure and therefore,  
3 their IR spectra exhibit low separation between the two above IR bands, which provides  
4 low FTSF values that correspond to small crystalline domains and higher structural  
5 disorder. Typical values of FTSF in such instances are in the 2.0-3.0 range. Diagenesis  
6 processes that take place in burial or waterlogged conditions result in mineralised bones  
7 with higher FTSF values, FTSF >3.0.  
8  
9  
10  
11  
12

#### 13 **4.6.6.4. Discriminating between minerals formed in different conditions**

14  
15  
16 In calcite, the three representative infrared absorption bands correspond to the  
17 symmetric stretching ( $\nu_3$ ) at  $1394\text{ cm}^{-1}$ , out of- plane bending at  $872\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) and in-  
18 plane bending ( $\nu_4$ ) at  $712\text{ cm}^{-1}$  vibrations of the carbonate ions, respectively (see Figure  
19 45) [85]. It has been observed that there is a correspondence between structural  
20 characteristics such as crystallinity and the  $\nu_2/\nu_4$  band intensities ratio as the  $\nu_4$  band is  
21 more influenced by atomic disorder than  $\nu_2$  band [85-87]. Thus, this parameter can be  
22 used for discriminating between calcites with different structural characteristics as result  
23 of being formed in different conditions.  $\nu_2/\nu_4$  band intensity ratio is calculated from the  
24 measurement of the height of the  $\nu_2$  and  $\nu_4$  bands. Baselines are drawn between the  
25 closest minima on either side of the measured band. In order to avoid the effect of  
26 grinding of samples on the measured bands,  $\nu_2/\nu_4$  ratios are considered only in the IR  
27 spectra where the full width at half maximum (FWHM) of the  $\nu_3$  band is in the range  
28  $110\text{-}130\text{ cm}^{-1}$ [86]. In Figure 46 is shown the diagram  $\nu_2$  band height vs  $\nu_4$  band height  
29 and the values of  $\nu_2/\nu_4$  band height ratio for calcite samples of geogenic (*Barxeta*  
30 limestone) and anthropogenic origin (archaeological and modern plasters). Values of  $\nu_2$   
31 and  $\nu_4$  band height for each calcite in the diagram are normalized to a  $\nu_3$  band height of  
32 1000, corresponding to 1.0 absorbance unit. Interestingly, points corresponding to all  
33 plasters (anthropogenic calcite) are aligned whereas the point corresponding to the  
34 geogenic *Barxeta* calcite is depicted apart and is closer to the archaeological plaster.  
35 These results are coherent with the values calculated for  $\nu_2/\nu_4$  band height ratio. Modern  
36 plasters exhibit  $\nu_2/\nu_4$  band height ratio values in the range (3.96-3.83), which are higher  
37 than the archaeological plaster (3.65) and the geogenic calcite, which shows the lowest  
38  $\nu_2/\nu_4$  band height ratio value (2.22). The higher  $\nu_2/\nu_4$  value found in plasters can be  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 associated to the small sizes of the anthropogenic calcite crystals produced during the  
2 reaction of the slaked lime with atmospheric carbon dioxide thus increasing the  
3 proportion of disordered atoms close to the surface of the crystal. Larger crystals that  
4 form the geogenic *Barxeta* calcite result in lower  $\nu_2/\nu_4$  band height ratio value.  
5 Interestingly, the archaeological plaster exhibits a  $\nu_2/\nu_4$  band height ratio value closer to  
6 that of geogenic calcite than the modern plasters. This difference has diverse causes.  
7 The original limestone precursor of the slaked lime used in the plaster may not have  
8 been completely calcinated so that the plaster finally formed should be a mix of  
9 geogenic and anthropogenic calcite. Secondly, aggregates of limestone may have been  
10 added to the plaster for improving its mechanical properties. Finally, processes of  
11 reprecipitation of the small and disordered crystals of calcite could take place in the  
12 plaster over time due to their lesser stability, thus resulting in larger and more ordered  
13 crystals.  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23

#### 24 **4.6.7 Examination of paint samples**

##### 25 **4.6.7.1 Pure pigments**

26  
27  
28  
29  
30 Figure 47 shows the IR spectrum of a sienna pigment. This natural pigment is mainly  
31 composed of iron oxide hydroxide and clay accompanied of calcite. The iron oxide  
32 hydroxide (goethite,  $\alpha$ -FeOOH), which is the compound mainly responsible for the  
33 yellowish color, is identified by bands at  $3189\text{ cm}^{-1}$  ascribed to stretching vibrations of  
34 surface OH groups, band at  $797\text{ cm}^{-1}$  assigned to bending vibrations of OH groups and  
35 shoulder at  $630\text{ cm}^{-1}$  associated to stretching vibrations of Fe-O bonds. Band at  $889$   
36  $\text{cm}^{-1}$  ascribed to bending vibrations of OH groups, which is also characteristic of  
37 goethite, has been identified after applying FSD treatment as shown in Figure 47.  
38 Noticeable amount of clay [88,89] is present in the pigment that is clearly recognized in  
39 the IR spectrum by the sharp weak bands at  $3696$  and  $3680\text{ cm}^{-1}$  ascribed to the  
40 stretching vibrations of surface hydroxyl groups and band at  $3626\text{ cm}^{-1}$  assigned to  
41 inner hydroxyl groups. The band at  $3397\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the stretching vibrations of  
42 water whereas the band at  $1640\text{ cm}^{-1}$ , with shoulder at  $1680\text{ cm}^{-1}$ , is assigned to the  
43 bending vibrations of hydroxyl groups. Strong bands at  $1027$  and  $1008\text{ cm}^{-1}$  are  
44 attributed to Si-O stretching vibrations. Band at  $909\text{ cm}^{-1}$  is assigned to deformation  
45 vibrations of inner hydroxyl groups. Band at  $797\text{ cm}^{-1}$  indicates the presence of  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 amorphous silica accompanying to the clay [90]. Calcite is also easily recognized by  
2 characteristic vibrations of the carbonate ions, respectively, symmetric stretching ( $\nu_3$ ) at  
3 1423  $\text{cm}^{-1}$ , out of- plane bending at 876  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) and in-plane bending ( $\nu_4$ ) at 712  $\text{cm}^{-1}$ .  
4 The content of the accessory mineral calcite, at ca. 8%, in the sienna pigment has been  
5 determined by using the calibration curve obtained from a series of mixtures of calcium  
6 carbonate-kaolin.  
7  
8  
9

#### 10 **4.6.7.2 Fresco painting**

##### 11 ***FTIR spectroscopy***

12 *Fresco* technique has been applied for decorating walls and ceilings since the antiquity.  
13 In *fresco* painting pigments are applied on a ground layer (*intonaco*) of slaked lime and  
14 sand or other particulated inert material whereas this plaster is not still completely  
15 hardened (*fresco* means fresh) so that the pigment grains are trapped in the more  
16 external part of the plaster ground providing to that of color simultaneously to the  
17 carbonation reaction of slaked lime to form calcium carbonate. This particular structure  
18 adds complexity to the analysis of pigments in *fresco* paintings as IR bands of the  
19 pigment appear in the IR spectrum together with IR bands of silica and calcium  
20 carbonate of the plaster. Figure 48 shows the IR spectrum of a sample of Egyptian blue  
21 excised from the Roman wall paintings of Cástulo (Jaen, Spain) [91]. This pigment is  
22 recognized by its intense IR bands at 1046 and 996  $\text{cm}^{-1}$  and moderate bands at 755,  
23 664 and 593  $\text{cm}^{-1}$  ascribed to the stretching and bending vibrations of the Si-O bond.  
24 Although the former are overlapped with IR bands at 1028 and 983  $\text{cm}^{-1}$  ascribed to  
25 clayey materials, the latter are clearly discernible in the spectrum. Shoulder at 1082  
26  $\text{cm}^{-1}$  and bands at 1414, 871 and 711  $\text{cm}^{-1}$  are assigned, respectively, to the stretching  
27 vibrations of Si-O bonds of quartz from the sand and the stretching and bending  
28 vibrations of the  $\text{CO}_3$  group of microcrystalline calcium carbonate formed during the  
29 hardening of the *intonaco*.  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49

##### 50 ***Raman spectroscopy***

51 Figure 49 shows the Raman spectrum of a sample of carbon black pigment from the  
52 *frescoes* of the *Sant Joan del Mercat* church (18<sup>th</sup> century, Valencia, Spain) [92]. This  
53 pigment, used since Prehistoric times, has a problematic identification and often its  
54  
55  
56  
57  
58  
59

1 presence is deduced from the failure to identify other type of black pigments.  
2 Nevertheless, carbon black pigment is easily recognized by means of Raman  
3 spectroscopy by its characteristic D and G bands of amorphous  $sp^3$  and  $sp^2$  carbon that  
4 can be seen at 1590 and 1320  $cm^{-1}$ , respectively. In addition, the Raman spectrum does  
5 confirm the vegetable origin of this carbon pigment by the absence of phosphate signal  
6 in the Raman spectrum at 960  $cm^{-1}$  characteristic of bone black pigment obtained from  
7 the calcination of bones.  
8  
9

### 10 11 12 13 **4.6.7.3 Oil painting** 14 15

16 Oil painting is an artistic technique widely used in Europe since late 15<sup>th</sup> century when  
17 canvas painting became popular. Similarly to that observed for *fresco* painting, the IR  
18 spectra of samples of an oil paint are a combination of IR bands belonging to both  
19 pigment and drying oil used as binding medium. Figure 50 shows the IR spectrum of  
20 the white oil paint used by the Spanish painter José Benlliure (1855-1937) together with  
21 lead white and linseed oil used as reference materials. This pigment is recognized by its  
22 characteristic bands at 3536  $cm^{-1}$  (OH stretch), 1385, 1045, 855, 769 and 679  $cm^{-1}$  ( $CO_3$   
23 stretch and bend). Linseed oil is also recognized by bands at 2924 and 2854  $cm^{-1}$  (-CH  
24 stretch and bend). Linseed oil is also recognized by bands at 2924 and 2854  $cm^{-1}$  (-CH  
25 stretch), 1738 and 1708  $cm^{-1}$  (-C=O stretch of esterified and free fatty acids hydrolysed  
26 from the polymerized oil) and 1168 and 1095  $cm^{-1}$  (-C-O stretch). Interestingly, band at  
27 1515  $cm^{-1}$  ascribed to the stretching vibrations of the Pb-carboxylate group is an  
28 evidence of the formation of lead soaps from the hydrolysed fatty acids and  $Pb^{2+}$  ions  
29 from the pigment. This reaction takes place together with the hydrolysis of  
30 triacylglycerols that form the network of polymerized oil. These reactions are typically  
31 taking place during ageing of the oil paint contributing to its loss of chemical and  
32 physical properties.  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45

## 46 **4.7 Voltammetry of microparticles** 47 48

### 49 **4.7.1 Fundamentals of the technique** 50 51

52 This instrumental technique is based on the electrochemical identification of the  
53 electroactive components of a powdered solid sample ( $10^{-6}$  to  $10^{-11}$  mol) that is attached  
54 to an inert graphite electrode by abrasion and then immersed in a suitable electrolyte so  
55 that the response of this sample-modified electrode becomes phase-characteristic  
56 [14,46]. This instrumental technique is based on the theoretical model developed by  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 Lovrić and Scholz [39,93] and Oldham [94] for the redox reactivity of nonconducting  
2 solids able to be permeated by cations and anions. According to this model, the reactive  
3 process is initiated at the three-phase junction between the electrode, the electrolyte and  
4 the solid particle and then expanded via charge diffusion across the solid particle.  
5 Fluxes of electrons and electrolyte ions across the electrolyte/particle interface take  
6 place, in parallel (Figure 51).  
7  
8  
9

#### 10 11 **4.7.2 Instrumentation**

12 VMP is performed on conventional voltammetric instruments in which a three-electrode  
13 arrangement is performed (Figure 52). Here a voltage is applied between a working  
14 electrode and an auxiliary electrode. The potential of the former is controlled by the  
15 reference electrode, which is maintained at a constant known potential. During the  
16 analysis the current  $I$ , which flows across the electrochemical cell as consequence of the  
17 application of a time-depending potential  $E$ , is measured. The obtained graphs  $I$  vs  $E$   
18 enable a rapid recognition of the oxidative and reductive processes that take place at the  
19 working electrode, which involve the pigment particles. Routine computer-assisted data  
20 processing treatments such as integration of peak areas, deconvolution and convolution  
21 are also included as part of the instrumentation.  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31

32 Different types of voltammetry can be performed depending on the form in which the  
33 applied potential varies on time. In cyclic and linear voltammetry the excitation  
34 potential is linearly swept between two extreme values in a single direction (linear  
35 voltammetry) and sweping up and down in cyclic voltammetry (Figure 53). In  
36 differential pulse voltammetry (DPV) the excitation signal is applied as a combination  
37 of pulses superimposed to a linear potential scan whereas in square wave voltammetry  
38 (SQWV) a square wave signal is used. This signal comprises the sum of a symmetrical  
39 square wave of half peak-to-peak amplitude and a staircase of the same period.  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48

49 The electrolyte used can contribute to improve the result of the analysis. Acetic  
50 acid/sodium acetate buffer (total acetone conc. 0.50 M, pH 4.85), phosphate buffer (0.10  
51 M, pH 7.0) or 0.10 M HCl solutions are commonly used.  
52  
53  
54

55 Different types of working electrodes can be used in VMP. Carbon paste electrodes  
56 (PEs), which consist of a conducting paste formed by graphite powder and a binder such  
57 as nujol or paraffin oil, have the disadvantage of generating large background currents.  
58  
59  
60

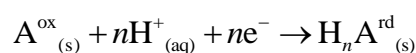
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Pigments transferred by abrasion to the surface of a paraffin impregnated graphite electrodes (PIGEs) result in large signal-to-background responses and excellent repeatability. Less frequently are used electrodes prepared with graphite-polymer composites [95] or conventional graphite electrodes in which the pigment is deposited on the surface of the electrode by evaporation of a suspension of the pigment in a diluted polymer solution (polymer film electrodes, PFEs) [96].

### 4.7.3 Analytical strategies

#### 4.7.3.1 Identification of individual species

Identification of individual species from artists' pigments can be easily carried out using VMP. Each pigment, according to its composition, develops a specific reaction when is abrasively deposited on an inert electrode in contact with an electrolyte. Pigments such as lead white, minium, litharge, Naples yellow, cadmium yellow, vermilion, zinc oxide, cobalt blue or smalt, among others, undergo a reaction of reduction of the metal oxide or salt to the corresponding metal in the cathodic scan and a subsequent oxidation of the metallic deposit to the corresponding ion in solution in the anodic scan, the so-called oxidative stripping. Metal particles of bronze or tin, which are sometimes applied as pigment in altarpieces or wall paintings, display highly sensitive oxidative dissolution processes with characteristic stripping peaks. Natural earth pigments iron oxide-rich exhibit electrochemical processes involving their reductive dissolution of the solid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{FeO}(\text{OH})$  to  $\text{Fe}^{2+}$  ions in solution. In these cases the shape of the voltammetric curves depends on the mineralogical composition and the shape and size distribution of the particles so that the voltammograms of different pigments have different profiles. The oxidative dissolution process of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  to  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  is used for identifying viridian and chrome oxide green. Finally, Prussian blue or Turnbull's blue (iron(III) hexacyanoferrate(II) or potassium-iron(III) hexacyanoferrate(II)) is an example of solid state redox process involving transformation of one solid compound in another. Solid state processes are exhibited by a number of organic pigments. The electrochemical process can be described as:



Where  $\text{A}^{\text{ox}}$  is the oxidated form of the pigment and  $\text{H}_n\text{A}^{\text{rd}}$  is the  $n$ -protonated reduced

form.

Figure 19-d shows the voltammogram of the historical pigment malachite, as an example. A database containing voltammograms from up to 75 historical pigments has recently been published by Doménech *et al.* [97,98]. This database also includes UV-VIS, IR and X-ray spectra as well as electron images of most of the pigments. Case studies concerning analysis of historical pigments are also available in special features of scientific journals devoted to the solid state electrochemistry [99].

#### 4.7.3.2 Multicomponent systems

Analysis of paintings and polychromed objects often involves the characterization of multicomponent systems as the painter could use several pigments in a same paint layer or owing to the difficulty of mechanically separate the different strata that compose the sample excised from the painting. Resolution of multicomponent systems using VMP enables the simultaneous identification of the electroactive species present in the sample [14]. That can be achieved by applying different methods: a) chemical methods based on the selective election of experimental conditions and parameters (pH, electrolyte, electrode type), b) electrochemical methods based on the variation of electrochemical parameters and further processing of data. Among the latter strategies are included the Tafel analysis and cluster analysis.

##### *Tafel analysis*

Tafel analysis is based on the assumption that the rising portion of the voltammogram can be approached by an exponential dependence of the current ( $i$ ) on the potential ( $E$ ) irrespectively of the electrochemical mechanism (Figure 54-a). Thus, a linear dependence between  $\ln I$  and  $E$  can be established for pigments A and B in a binary sample containing both so that the slope (SL) and the ordinate at the origin (OO) of the curve obtained from experimental data are intermediate between those from individual plots of A and B. Diagram depicting Tafel SL vs OO (Figure 54-b) enables a satisfactory discrimination between pure pigment A, pure pigment B and paints prepared as mixtures of A plus B.

##### *Hierarchical cluster analysis*

1 Analytical strategies based on multivariate methods can also be applied in VMP. In  
2 particular, earth pigments can be satisfactorily discriminated using multivariate  
3 methods. As previously mentioned, earth pigments exhibit varied mineralogical  
4 composition, shape and size distribution of the particles, which hamper a satisfactory  
5 discrimination of those pigments when the analysis is performed with analytical  
6 techniques such as XRD. In contrast, application of VMP enables the identification of  
7 different holotypes based on the different values exhibited by the normalized peak  
8 current intensity [100]. Figure 55 illustrates the hierarchical cluster diagram that shows  
9 the Euclidean distances of the autoscaled variables applied to voltammetric parameters  
10 recorded for earth pigments. Four main holotypes can be discriminated according to  
11 their degree of similarity: holotype A is formed by pigments mainly composed of highly  
12 crystalline anhydrous iron oxide, holotype B includes pigments that contain amorphous  
13 highly hydrated iron oxide forms, holotypes C and D include pigments composed of  
14 iron oxides with different degree of hydration and crystallinity accompanied of clays  
15 and manganese oxides as accessory minerals, respectively.

#### 27 **4.7.4 Examination of paint samples**

##### 28 **4.7.4.1 Fresco painting**

29 Identification of pigment from fresco paintings is properly carried out by VMP because  
30 the calcium carbonate, which acts as the inorganic binding medium in the *intonaco*,  
31 scarcely interferes the electroanalysis. Figure 56 shows the SWVs of a graphite  
32 electrode modified with: a) azurite ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ); b) ploss blue  
33 ( $((\text{CuCa})(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ); c) Han blue ( $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) and d) Egyptian blue  
34 ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) in contact with 0.10 M aqueous phosphate buffer. These reference  
35 materials enabled the unambiguous identification of Egyptian blue from the Roman wall  
36 paintings of Cástulo (Jaen) by recognition of main cathodic peak at  $-0.15$  V vs Ag/AgCl  
37 followed by a shoulder at ca.  $-0.75$  V (Fig. 56-d) and an anodic stripping peak at  $+0.15$   
38 V in the reverse scan [91].

##### 39 **4.7.4.2 Maya blue**

40 Maya Blue is an outstanding indigo-based pigment produced by the ancient Mayas that  
41 has attracted attention of scientists over the years. Maya blue has a peculiar color and  
42 significant stability because of its inorganic-organic hybrid nanostructure whose



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

elucidation is being a challenge for chemists and conservators. There exists a general agreement in which the association of indigo to a local clay, palygorskite determines the stability of the pigment. Despite the procedure of preparation of Maya Blue is unknown, it is assumed that this pigment was prepared by crushing indigo (obtained from *Indigofera* species) and palygorskite with a moderate thermal treatment. However, the nature of the indigo-palygorskite association has been in the past controversial because the studies performed on samples and laboratory paint reconstructions of this pigment did not provide satisfactory structural data for justifying the characteristic hue and notable stability of the pigment.

In this context, application of VMP, further confirmed by application of a multi-technique methodology that included UV-vis spectrophotometry, FTIR and Raman spectroscopy, MNR, SEM-EDX, TEM, AFM, GC-MS, Py-GC-MS, UTLC-MS and HPLC-DAD, has provided experimental evidences of the existence of redox tuning in Maya blue-type materials and, in particular, of the presence not only of indigo but also of dehydroindigo attached to palygorskite [101-106]. The co-existence of different organic molecules attached to the palygorskite in variable concentration depending on the thermal treatment applied during the preparation of the pigment justify the different hue found in Maya wall paintings, which ranges from yellow to blue and green.

Figure 57 shows the SQWVs of indigo microparticles (a) and samples from Calakmul, Substructure II-C, Late Preclassical period (b), Dzibilnocac, Late Classical period (c) and Mayapán, Early Postclassical period (d). It can be seen that SQWVs of Maya Blue samples exhibit significant differences with those of indigo microparticles, namely, small but consistent differences in peak potentials, peak broadening and remarkably different peak current ratio for processes I and II ascribed, respectively, to the oxidation of indigo to dehydroindigo and the reduction of indigo to leucoindigo. These results fit well with current models on the electrochemistry of ion insertion solids and indicate that a significant amount of dehydroindigo accompanies indigo in Maya Blue samples.

## 5. Acknowledgements

Financial support is gratefully acknowledged from Spanish “I+D+I MINECO” projects CTQ2011-28079-CO3-01 and CTQ2014-53736-C3-1-P supported by ERDEF funds. The authors also wish to thank Mr. Manuel Planes and Dr. José Luis Moya, technical

1 supervisors of the Electron Microscopy Service of the Universitat Politècnica de  
2 València.  
3  
4  
5

## 6. References

7  
8  
9 [1] Wilks H (ed) (1987) Science for Conservators: A Conservation Science Teaching  
10 Series, The Conservation Unit Museums & Galleries Commission, London.  
11

12  
13 [2] San Andrés Moya M, Viña Ferrer S (2004) Fundamentos de química y física para la  
14 conservación y restauración, Síntesis, Madrid.  
15

16  
17 [3] Doménech-Carbó MT (2013) Principios físico-químicos de los materiales integrantes  
18 de los bienes culturales, Universitat Politècnica de València.  
19

20  
21 [4] Mills JS, White R (1987) The Organic Chemistry of Museum Objects, Butterworths,  
22 London pp 141–159.  
23

24  
25 [5] Matteini M, Moles A (1991) La Química nel Restauro. I materiali dell'arte pittorica,  
26 Nardini, Firenze.  
27

28  
29 [6] Gomez MA (1998) La Restauración. Examen científico aplicado a la conservación de  
30 obras de arte, Cátedra, Madrid.  
31

32  
33 [7] Taft WS Jr, Mayer JW (2000) The Science of Paintings, Springer Verlag, New  
34 York.  
35

36  
37 [8] Allen RO (ed) (1989) Archaeological Chemistry IV; Advances in Chemistry;  
38 American Chemical Society, Washington, DC.  
39

40  
41 [9] Aitken MJ (1990) Science-based Dating in Archaeology, Longman Archaeology  
42 Series, New York.  
43

44  
45 [10] Ciliberto E, Spoto G (ed) (2000) Modern Analytical Methods in Art and  
46 Archaeology, John Wiley & Sons, Inc., New York.  
47

48  
49 [11] Matteini M, Moles A (1986) Scienza e Restauro. Metodi di Indagine (2<sup>nd</sup> ed),  
50 Nardini, Firenze.  
51

- 1  
2 [12] Odegaard N, Carroll S, Zimmt W (2000) Material characterization tests for objects  
3 of art and archaeology, Archetype Publications, London.  
4  
5 [13] Derrick MR, Stulik DC, Landry MJ (1999) Infrared Spectroscopy in Conservation  
6 Science, Getty Conservation Institute, Los Angeles.  
7  
8  
9 [14] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Costa V (2009) Electrochemical  
10 methods in Archaeometry, Conservation and Restoration, Series: Monographs in  
11 Electrochemistry. Scholz F (ed.), Springer, Berlin.  
12  
13  
14 [15] Edwards HGM, Chalmers JM (eds) (2005) Raman Spectroscopy in Archaeology  
15 and Art History, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.  
16  
17  
18 [16] Lahanier C (1991) Scientific methods applied to the study of art objects,  
19 Mikrochim Acta II: 245-254.  
20  
21  
22 [17] Bitossi G, Giorgi R, Salvadori BM, Dei L (2005) Spectroscopic Techniques in  
23 Cultural Heritage Conservation: A Survey, Appl Spectrosc Rev 40: 187–228.  
24  
25  
26 [18] Odlyha M (ed) (2000) Special feature: Preservation of Cultural Heritage. The  
27 application of thermal analysis and other advanced analytical techniques to cultural  
28 objects, Thermochim Acta 365.  
29  
30  
31 [19] Special Feature (2003) Archaeometry, Measurement Science and Technology 14:  
32 1487-1630.  
33  
34  
35 [20] Aitken MJ (1961) Physics and Archaeology, Interscience, New York.  
36  
37  
38 [21] Olin JS (ed) (1982) Future Directions in Archaeometry. A Round Table.  
39 Smithsonian Institution Press, Washington D.C.  
40  
41  
42 [22] Townsend JH (2006) What is Conservation Science? Macromol.Symp 238: 1–10.  
43  
44  
45 [23] Nadolny J (2003) The first century of published scientific analyses of the materials  
46 of historical painting and polychromy, *circa* 1780-1880, Rev Conserv 4: 39-51.  
47  
48  
49 [24] Montero Ruiz I, Garcia Heras M, López-Romero E (2007) Arqueometría: cambios  
50 y tendencias actuales, Trabajos de Prehistoria 64: 23-40.  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 [25] Fernandes Vieira G, Sias Coelho LJ (2011) Arqueometría: Mirada histórica de una  
2 ciencia en desarrollo, Revista CPC, 13: 107-133.

3  
4 [26] Rees-Jones SG (1990) Early experiments in pigment analysis, Stud Conserv 35:  
5 93-101.

6  
7  
8  
9 [27] Allen RO (1989) The Role of the Chemists in Archaeological Studies in: Allen RO  
10 (ed), Archaeological Chemistry IV, Advances in Chemistry, American Chemical  
11 Society, Washington DC pp 1-17.

12  
13  
14  
15 [28] Plesters J (1956) Cross-sections and Chemical Analysis of Paint Samples, Stud  
16 Conserv 2: 110-157 and references therein.

17  
18  
19  
20 [29] Gilberg M (1987) Friedrich Rathgen: the father of modern archaeological  
21 conservation, J Am Inst Conserv 26: 105-120.

22  
23  
24  
25 [30] Olin JS, Salmon M E, Olin CH (1969) Investigations of historical objects utilizing  
26 spectroscopy and other optical methods, App Optics 8: 29-39

27  
28  
29 [31] Feller RL (1954) Dammar and Mastic Infrared Analysis, Science 120: 1069-1070.

30  
31  
32 [32] Hall ET (1963) Methods of Analysis (Physical and Microchemical) Applied to  
33 Paintings and Antiquities, in: Recent Advances in Conservation, Thomson G (ed.),  
34 London pp 29-32.

35  
36  
37 [33] Feigl F, Anger V (1972) Spot tests in inorganic analysis, (6<sup>th</sup> English edition),  
38 translated by Oesper RE, Elsevier Amsterdam.

39  
40  
41 [34] Locke DC, Riley OH (1970) Chemical analysis of paint samples using the weisz  
42 ring oven technique, Stud Conserv 15: 94-101.

43  
44  
45 [35] Mairinger F, Schreiner M (1986) Analysis of supports, grounds and pigments in:  
46 PACT 13, Xth Anniversary Meeting of PACT Group, R. van Schoute, H.  
47 Verougstracte-Marcq (eds), Louvain-la Neuve, 171-183, and references therein.

48  
49  
50 [36] Vandenabeele P, Edwards HGM (2005) Overview: Raman Spectrometry of  
51 Artefacts in: Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, Edwards HGM,  
52 Chalmers JM (eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 169-178.

- 1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65
- [37] Tykot RH (2004) Scientific methods and applications to archaeological provenance studies, Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi” IOS Press, Amsterdam, 407-432.
- [38] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Valle-Algarra FM, Domine ME, Osete-Cortina L (2013) On the dehydroindigo contribution to Maya Blue, *J Mat Sci* 48: 7171–7183.
- [39] Lovric M, Scholz F (1997) A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals, *J Solid State Electrochem* 1: 108-113.
- [40] Fitzgerald AG, Storey BE, Fabian D (1993) Quantitative Microbeam Analysis, Scottish Universities Sumer School in Physics and Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.
- [41] Doménech-Carbó A (2015) Dating: an analytical task, *ChemTexts* 1:5.
- [42] Mairinger F, Schreiner M (1982) New methods of chemical analysis-a tool for the conservator, *Science and Technology in the service of conservation*, IIC, London pp 5-13.
- [43] Malissa H, Benedetti-Pichler AA (1958) *Anorganische qualitative Mikroanalyse*, Vienna-New-York.
- [44] Tertian R, Claisse F (1982) *Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*, Heyden, London.
- [45] Mantler M, Schreiner M (2000) X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology, *X-ray Spectrom* 29: 3-17.
- [46] Scholz F (2015) Voltammetric techniques of analysis: the essentials, *ChemTexts* 1:17.
- [47] Inzelt G (2014) Crossing the bridge between thermodynamics and electrochemistry. From the potential of the cell reaction to the electrode potential, *ChemTexts* 1:2.
- [48] Milchev A (2016) Nucleation phenomena in electrochemical systems: thermodynamic concepts, *ChemTexts* 2:2.

- 1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65
- [49] Milchev A (2016) Nucleation phenomena in electrochemical systems: kinetic models, ChemTexts 2:4.
- [50] Seeber R, Zanardi C, Inzelt G (2015) Links between electrochemical thermodynamics and kinetics, ChemTexts 1:18.
- [51] Feist M (2015) Thermal analysis: basics, applications, and benefit, ChemTexts 1:8.
- [52] Stoiber RE, Morse SA (1994) Crystal Identification with the Polarizing Microscope, Springer.
- [53] Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Lyman CE, C, Echlin P, Lifshin E, Sawyer L, Michael JR (2003) Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum Press, New York.
- [54] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Más-Barberá X (2007) Identification of lead pigments in nanosamples from ancient paintings and polychromed sculptures using voltammetry of nanoparticles/atomic force microscopy, Talanta 71: 1569-1579.
- [55] Reedy TJ, Reedy ChL (1988) Statistical Analysis in Art Conservation Research, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- [56] Eastaugh N, Walsh V, Chaplin T, Siddall R (2004) Pigment Compendium, Optical Microscopy of Historical Pigments, Elsevier, Oxford.
- [57] Feller RL, Bayard M (1986) Terminology and Procedures Used in the Systematic Examination of Pigment Particles with Polarizing Microscope, in: Artists' Pigment. A Handbook of their History and Characteristics, Vol 1, Feller RL (ed) National Gallery of Art, Washington pp 285-298.
- [58] Feller RL (ed) (1986) Artists' Pigment. A Handbook of their History and Characteristics, Vol 1, National Gallery of Art, Washington.
- [59] Roy A (ed) (1993) Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics Vol 2, National Gallery of Art, Washington.
- [60] FitzHugh EW (ed.) (1997) Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics Vol 3, National Gallery of Art, Washington.

1 [61] Berrie BH (ed.) (2007) Artists' Pigment. A Handbook of their History and  
2 Characteristics, Vol 4, National Gallery of Art, Washington.

3  
4 [62] W.N. Haynes (ed) (2015) CRC Handbook for Physics and Chemistry, 96<sup>th</sup>  
5 edition, Taylor and Francis Group.

6  
7  
8  
9 [63] Fiedler I, Bayard MA (1986) Cadmium yellows, Oranges and Reds in:  
10 Artists' Pigment. A Handbook of their History and Characteristics, Vol 1, Feller RL (ed)  
11 National Gallery of Art, Washington, pp 65-108.

12  
13  
14  
15 [64] Domenech-Carbó, MT, Vazquez de Agredos Pascual ML, Osete-Cortina L,  
16 Domenech A, Guasch-Ferré N, Manzanilla LR, Vidal C (2012) Characterization of Pre-  
17 hispanic cosmetics found in a burial of the ancient city of Teotihuacan (Mexico), J  
18 Archaeol Sci 39: 1043-1062.

19  
20  
21  
22 [65] Mühlethaler B, Thissen J (1993) Smalt in: Artists' Pigments. A Handbook of Their  
23 History and Characteristics Vol 2, Roy A (ed), National Gallery of Art, Washington pp  
24 113-130.

25  
26 [66] Musumarra G, Fichera M (1998) Chemometrics and cultural heritage,  
27 Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 44: 363–372.

28  
29  
30 [67] Hochleitner B, Schreiner M, Drakopoulos M, Snigireva I, Snigirev A (2005)  
31 Analysis of paint layers by light microscopy, scanning electron microscopy and  
32 synchrotron induced X-ray micro-diffraction in: Cultural Heritage Conservation and  
33 Environment Impact Assessment by Non-Destructive Testing and Micro-analysis Van  
34 Grieken R, Janssens K (eds) AA Balkema Publishers, London, pp 171-182.

35  
36 [68] Švarcová S, Kočí E, Bezdička P, Hradil D, Hradilová J (2010) Evaluation of  
37 laboratory powder X-ray micro-diffraction for applications in the fields of cultural  
38 heritage and forensic science, Anal Bioanal Chem 398:1061–1076.

39  
40  
41 [69] Van de Voorde L, Vekemans B, Verhaeven E, Tack P, DeWolf R, Garrevoet J,  
42 Vandenaabeele P, Vincze L (2015) Analytical characterization of a new mobile X-ray  
43 fluorescence and X-ray diffraction instrument combined with a pigment identification  
44 case study, Spectrochim Acta B 110: 14–19.

1  
2 [70] Hochleitner B, Desnica V, Mantler M, Schreiner M (2003) Historical pigments: a  
3 collection analyzed with X-ray diffraction analysis and X-ray fluorescence analysis in  
4 order to create a database, *Spectrochim Acta B* 58: 641-649.  
5

6 [71] Middleton PS, Ospitali F, Di Lonardo F (2005) Case Study: Painters and  
7 Decorators: Raman Spectroscopic Studies of Five Romano-British Villas and the  
8 Domus Coiedii at Suasa, Italy in: *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*,  
9 Edwards HGM, Chalmers JM (eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp.  
10 97-120.  
11  
12

13 [72] Helwig K (1993) Iron Oxide Pigments: Natural and Synthetic in: *Artists' Pigments.*  
14 *A Handbook of Their History and Characteristics Vol 2*, Roy A (ed), National Gallery  
15 of Art, Washington, pp. 39-95.  
16

17 [73] Silva CE, Silva LP, Edwards HGM, de Oliveira LFC (2006) Diffuse reflection  
18 FTIR spectral database of dyes and pigments, *Anal Bioanal Chem* 386: 2183–2191.  
19  
20

21 [74] Hummel, DO (ed) (1985) *Atlas of polymer and plastic analysis. Vol. 1, Polymers,*  
22 *structures and spectra*, Hanser VCH, München.  
23

24 [75] <http://www.irug.org> (consulted: 1<sup>st</sup> February 2016).  
25  
26

27 [76] <http://www.ehu.es/udps/database/database.html> (consulted: 1<sup>st</sup> February 2016).  
28  
29

30 [77] Burgio L, Clark RJH (2001) Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals,  
31 pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of  
32 pigments with visible excitation. *Spectrochim Acta A*, 57: 1491–1521.  
33  
34

35 [78] [http:// www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/specplib.html](http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/specplib.html) (consulted: 1<sup>st</sup> February  
36 2016).  
37  
38

39 [79] Madariaga JM, Bersani D (ed) (2012) Special Feature: Raman spectroscopy in art  
40 and archaeology, *J Raman Spectrosc* 43: Issue 11.  
41  
42

43 [80] <http://minerals.gps.caltech.edu/> (consulted: 1<sup>st</sup> February 2016).  
44  
45

46 [81] <http://www.ruff.info> (consulted: 1st february 2016).  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



- 1  
2 [82] Frost RL, Martens WN, Rintoul L, Mahmutagic E, Kloprogge J T (2002) *J Raman Spectrosc* 33: 252-259.  
3  
4 [83] Smith D (2005) Overview: Jewellery and precious Stones in: *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, Edwards HGM, Chalmers JM (eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 335-378.  
5  
6  
7  
8  
9  
10 [84] Weiner S, Bar-Yosef O (1990) States of preservation of bones from prehistoric sites in the Near East: a survey, *J Archaeol Sci* 17: 187-196.  
11  
12  
13  
14  
15 [85] Chu V, Regev L, Weiner S, Boaretto E (2008) Differentiating between anthropogenic calcite in plaster, ash and natural calcite using infrared spectroscopy: implications in archaeology, *J Archaeol Sci* 35: 905-911.  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22 [86] Beniash E, Aizenberg J, Addadi L, Weiner S (1997) Amorphous calcium carbonate transforms into calcite during sea-urchin larval spicule growth. *Proceedings Royal Society London Series B* 264: 461-465.  
23  
24  
25  
26  
27  
28 [87] Regev L, Poduska KM, Addadi L, Weiner S, Boaretto E (2010) Distinguishing between calcites formed by different mechanisms using infrared spectrometry: archaeological applications, *J Archaeol Sci* 37: 3022-3029.  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35 [88] Farmer C (Ed.) (1974) *The Infrared Spectra of Mineral*, Mineralogical Society. Monograph 4, London.  
36  
37  
38  
39 [89] Madejová J, Kečkéš J, Pálková H, Komadel P (2002) Identification of components in smectite/kaolinite mixtures, *Clay Miner* 37: 377–388.  
40  
41  
42  
43  
44 [90] Šucha V, Šrodoň J, Clauer N, Elsass F, Eberl DD, Kraus I, Madejová J (2001) Weathering of smectite and illite- smectite under temperate climatic conditions, *Clay Miner* 36: 403–419.  
45  
46  
47  
48  
49  
50 [91] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, López-López F, Valle-Algarra FM, Osete-Cortina L, Arcos-Von Haartman E (2013) Electrochemical Characterization of Egyptian Blue Pigment in Wall Paintings Using the Voltammetry of Microparticles Methodology, *Electroanalysis* 25: 2621–2630.  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59

1 [92] Doménech-Carbó MT, Edwards HGM, Doménech-Carbó A, del Hoyo-Meléndez  
2 JM, de la Cruz-Cañizares J (2012) An authentication case study: Antonio Palomino vs.  
3 Vicente Guillo paintings in the vaulted ceiling of the Sant Joan del Mercat church  
4 (Valencia, Spain), *J Raman Spectrosc* 43: 1250–1259.  
5  
6

7  
8 [93] Lovric M, Scholz F (1999) A model for the coupled transport of ions and electrons  
9 in redox conductive microcrystals, *J Solid State Electrochem* 3: 172-175.  
10

11  
12 [94] Oldham KB (1998) Voltammetry at a three phase junction, *J Solid State*  
13 *Electrochem* 2: 367-377.  
14  
15

16  
17 [95] Doménech A, Doménech-Carbó MT, Gimeno-Adelantado JV, Bosch-Reig F,  
18 Saurí-Peris MC, Sánchez-Ramos S (2001) Electrochemical identification of iron oxide  
19 pigments (earths) from pictorial microsamples attached to graphite/polyester composite  
20 electrodes, *Analyst* 126:1764-1772.  
21  
22

23  
24 [96] Doménech A, Doménech-Carbó MT, Moya-Moreno MCM, Gimeno-Adelantado  
25 JV, Bosch-Reig F (2000) Identification of inorganic pigments from paintings and  
26 polychromed sculptures immobilized into polymer film electrodes by stripping  
27 differential pulse voltammetry, *Anal Chim Acta* 407: 275-289.  
28  
29

30  
31 [97] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Valle-Algarra FM, Gimeno-  
32 Adelantado JV, Osete-Cortina L, Bosch-Reig F (2016) *Anal Chim Acta* 927: 1-12.  
33  
34

35  
36 [98] <http://www.elcher.info> (consulted: 1 July 2016).  
37  
38

39  
40 [99] Scholz F, Doménech-Carbó A (ed) (2010) Special Feature: Electrochemistry for  
41 Conservation Science, *J Solid State Electrochem* 14.  
42  
43

44  
45 [100] Domenech-Carbó A, Domenech-Carbó MT, Edwards HGM (2007) Identification of  
46 Earth Pigment by Hierarchical Cluster Applied to Solid State Voltammetry. Application to  
47 a Severely Damaged Frescoes, *Electroanalysis* 19: 1890-1900.  
48  
49

50  
51 [101] Domenech-Carbó A, Domenech-Carbó MT, Vázquez de Agredos-Pascual ML  
52 (2006) Dehydroindigo: A New Piece into the Maya Blue Puzzle from the Voltammetry of  
53 Microparticles Approach, *J Phys Chem B* 110: 6027-6039.  
54  
55  
56  
57  
58  
59

1 [102] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Vázquez de Agredos-Pascual ML  
2 (2007) Chemometric study of Maya Blue from the voltammetry of microparticles  
3 approach, Anal Chem 79: 2812-2821.  
4

5  
6 [103] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Vázquez de Agredos-Pascual ML  
7 (2011) From Maya Blue to 'Maya Yellow': A Connection between Ancient  
8 Nanostructured Materials from the Voltammetry of Microparticles, Angew Chem Int Edit  
9 50: 5741-5744.  
10

11  
12 [104] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Vidal-Lorenzo C, Vázquez de  
13 Agredos-Pascual ML(2012) Insights into the Maya Blue Technology: Greenish Pellets  
14 from the Ancient City of La Blanca, Angew Chem Int Edit 51: 700-703.  
15

16  
17 [105] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Osete-Cortina L, Montoya N (2012)  
18 Application of solid-state electrochemistry techniques to polyfunctional organic-  
19 inorganic hybrid materials: the Maya Blue problem, Micropor Mesopor Mat 166: 123-  
20 130.  
21

22  
23 [106] Doménech-Carbó MT, Osete-Cortina L, Doménech-Carbó A, Vázquez de  
24 Agredos-Pascual ML, Vidal-Lorenzo C (2014) Identification of indigoid compounds  
25 present in archaeological Maya blue by pyrolysis-silylation-gas chromatography-mass  
26 spectrometry, J Anal Appl Pyrol 105: 355-362.  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## Figure captions

**Figure 1.-** Scheme of the historical development of the chemical analysis of cultural artefacts.

**Figure 2.-** Sir Humphry Davy (1778-1829) by Thomas Phillips. © National Portrait Gallery, London.

**Figure 3.-** Michael Faraday (1791-1867) by John Watkins. © National Portrait Gallery, London.

**Figure 4.-** Friedrich Rathgen (1862-1942). © bpk-Bildagentur für Kunst, Kultur und Geschichte/Rathgen Forschungslabor Staatliche Museen zu Berlin.

**Figure 5.-** General classification of methods for scientific study of cultural artefacts.

**Figure 6.-** Requirements of instrumental techniques applied to the analysis of cultural artefacts.

**Figure 7.-** Classification of instrumental techniques applied to the analysis of cultural artefacts.

**Figure 8.-** Classification of instrumental techniques most frequently used in the analysis of cultural artefacts that provide data on chemical composition.

**Figure 9.-** Classification of instrumental techniques most frequently used in the analysis of cultural artefacts that provide data on crystal and molecular structure.

**Figure 10.-** Classification of instrumental techniques most frequently used in the analysis of cultural artefacts that provide data on texture and strata structure.

**Figure 11.-** Cross-sections of a fresco painting. Image obtained by light microscope (XPL, X100). The ground has a low homogeneity as this layer has been prepared with sand and slaked lime according to fresco painting technique.

**Figure 12.-** Scheme of three stereomicroscopy light illumination systems used for the examination of art and archaeological objects. A) Specular reflected illumination. B) Coaxial reflected illumination. C) Transmitted illumination. Light from source pathway is depicted in yellow whereas the sample reflected/transmitted light pathway is shown by red arrows.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

**Figure 13.-** Photograph of the cross-section of a sample excised from an anonymous painting (Italy, 17<sup>th</sup> century). A) Image acquired with XPL configuration (X100). B) Image acquired with PPL configuration (X100). Coaxial reflected illumination.

**Figure 14.-** Photograph of smalt pigment (Kremer Ref. K10000) mounted with acrylic mounting medium. A) Image acquired with PPL configuration. B) Image acquired with partially cross polarized light configuration. Transmitted illumination.

**Figure 15.-** a) Cross-section of a 15<sup>th</sup> century blue-and-white ceramic ware produced in a workshop of Manises (Valencia, Spain). b) Cross-section of a ceramic fragment dated back from the 18<sup>th</sup> century produced in a workshop of Alcora (Valencia, Spain). Images acquired with XPL configuration. Coaxial reflected illumination.

**Figure 16.-** a) Spot test carried out on pigment particles of natural earth. Identification of Fe(III) with  $K_4[Fe(CN)_6]$  using a paper strip. Photograph acquired with specular reflected illumination. b) Spot test for identifying Pb(II) with KI carried out on a cross-section containing lead white pigment. Pb(II) is recognized by the yellow  $PbI_2$  formed in the paint layer. Photograph acquired with coaxial reflected illumination, XPL configuration.

**Figure 17.-** Scheme of characteristic X-ray production.

**Figure 18.-** Scheme of X-ray spectroscopy instruments: a) X-ray spectrometer (XRF), b) scanning electron microscope-energy dispersive X-ray microanalysis (SEM-EDX) and c) particle induced X-ray emission (PIXE).

**Figure 19.-** Experimental characterization of the historical pigment malachite ( $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ). A) IR spectrum (resolution  $4\text{ cm}^{-1}$ ). B) Raman spectrum ( $\lambda_e$ : 785 nm excitation, 20X objective,  $2\text{ cm}^{-1}$  spectral resolution, wavenumber range  $150\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ), C) assignation of IR and Raman bands of analytical interest. D) Square wave voltammogram at pigment-modified graphite bars (Alpino, Masats SL, Spain) immersed into 0.25 M HAc/NaAc aqueous solution at pH 4.75. Negative-going scan. Potential step increment 4 mV; square wave amplitude 25 mV; frequency 5 Hz. E) X-ray spectrum (X-ray tube voltage 20 kV). F) diffractogram (X-ray wavelength: 1.541838 nm).

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

**Figure 20.-** X-ray spectrum of lead tin yellow type II (Kremer K10110) obtained using SEM-EDX. Spectrum acquired at 20 kV.

**Figure 21.-** X-ray spectrum of cadmium orange from a painting from the 20<sup>th</sup> century obtained using SEM-EDX. Spectrum acquired at 20 kV.

**Figure 22.-** A) Backscattered electron image of the cross-section of an oil paint sample composed of a zinc white paint layer (up) applied on a burnt umber ground (down). Graphs of X-ray intensity vs position for: (B)  $K_{\alpha}$  (Zn) emission line and (C)  $K_{\alpha}$  (Fe) emission line.

**Figure 23.-** (A) Backscattered electron image carried out on the cross-section of a paint layer of bone black bound with linseed oil. 2D X-ray mapping performed with (B)  $K_{\alpha}$  (P) emission line and (C)  $K_{\alpha}$  (Ca) emission line.

**Figure 24.-** A) Backscattered electron image of the cross-section of a sample of a commercial green oil paint excised from the colors'palette of the Spanish painter José Benlliure (1855-1937). B) X-ray spectrum acquired in a grain of chrome oxide (point 1 in figure 24-a), C) X-ray spectrum acquired in a grain of silicon (point 2 in figure 24-a), D) X-ray spectrum acquired in a grain of iron oxide (point 3 in figure 24-a).

**Figure 25.-** X-ray spectrum of jarosite obtained using SEM-EDX. Spectrum acquired at 20 kV.

**Figure 26.-** A) Photograph (coaxial reflected illumination, XPL, X100) of the cross-section of a blue paint sample from an anonymous Italian oil painting from the 17<sup>th</sup> century. Strata distribution: (1) repainted blue paint layer, (2) original smalt layer. The grains of pigment are notably faded, (3) upper ground layer, (4) lower ground layer. B) Backscattered electron image obtained by SEM in the paint layers (1) and (2). The inner zone of the framed smalt grain exhibits more intense X-ray fluorescence whereas the external zone in the periphery of the grain exhibits less X-ray fluorescence as result of the lixiviation of metal ions, in particular,  $Co^{2+}$ .

**Figure 27.-** Linescan of the X-ray emission line  $K_{\alpha}$  (Co) carried out in the altered grain of smalt. The center of the grain is the starting point of the linescan that finishes in the surface of the grain.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

**Figure 28.-** (A) Backscattered electron image of the cross-section and 2D X-ray mapping carried out in the cross-section of Figure 22. 2D X-ray mapping for: (B)  $K_{\alpha}$  (O), (C)  $K_{\alpha}$  (Zn), (D)  $K_{\alpha}$  (Si), (E)  $K_{\alpha}$  (Fe) and (F)  $K_{\alpha}$  (Al).

**Figure 29.-** A) PCA score plot of samples A-J of natural red earth pigments used as bole in gildings. B) contribution of the different components to the principal components (PC1 and PC2).

**Figure 30.-** a) Unit cell of a crystalline material showing the crystallographic plane (101) and b) Scheme of Bragg's law.

**Figure 31.-** Scheme of a X-ray powder diffraction instrument with Bragg-Brentano geometry.

**Figure 32.-** A) X-ray diffraction pattern of a iron oxide red pre-Columbian pigment, B) List of *d*-spacing and intensities of the chrysocolla pigment.

**Figure 33.-** a) Diffraction rings obtained from a pre-Columbian pigment in a  $\mu$ XRD spectrometer. b) X-ray diffraction pattern of the pigment.

**Figure 34.-** X-ray diffraction pattern of a green pigment. The identification of components present in the sample has been made by matching with Bruker software diffract plus. Powder Diffractogram pattern database PDF-2/Release 2010 RDB. The diffraction pattern of the reference compounds identified are shown as lines in different color: quartz (red), chromium oxide (blue), mica (green), illite (pink), strontium sulphate (brown), kaolinite (ochre).

**Figure 35.-** a) Scheme of energy levels for vibrational and rotational transitions. It should be noted that rotational transitions are only observable for gas molecules, b) Scheme of energy levels for Raman and Rayleigh scattering transitions.

**Figure 36.-** a) Scheme of a FTIR spectrometer and b) detail of the ATR cell.

**Figure 37.-** a) Scheme of a Raman spectrometer and b) scheme of a Raman microscope.

**Figure 38.-** IR spectrum of azurite. Most intense IR band ascribed to carbonate group is marked in red.

1 **Figure 39.-** Scheme of the wavenumber range of the most intense IR band of the main  
2 anions that compose artists' pigments.  
3

4 **Figure 40.-** Detail of the IR spectra in the 1600-800  $\text{cm}^{-1}$  of two laboratory specimens  
5 prepared by mechanical mixing of calcium carbonate and kaolinite. Bands  
6 corresponding to the stretching vibrations of carbonate group (maximum at 1406  $\text{cm}^{-1}$ )  
7 for calcium carbonate and for the Si-O bonds (maximum at 1002  $\text{cm}^{-1}$ ) for clay and  
8 siliceous minerals have been used. (A) specimen containing 7 wt% kaolinite, (B)  
9 specimen containing 80 wt% kaolinite. Dashed line delimitates the portion of the band  
10 area measured.  
11  
12  
13  
14  
15  
16

17 **Figure 41.-** Ratio of kaolinite band area and calcium carbonate band area vs content of  
18 kaolinite expressed as weight percentage.  
19  
20  
21

22 **Figure 42.-** Original and deconvolved band. Deconvolution conditions used are  
23 bandwidth at half height, 13  $\text{cm}^{-1}$  and a resolution enhancement factor, 2.4.  
24  
25  
26

27 **Figure 43.-** Original, calculated and individual bands A and B obtained by curve fitting.  
28 Levenberg-Marquardt algorithm using Gaussian function for band shape has been used.  
29  
30  
31

32 **Figure 44.-** Detail of the  $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$  band of a sample of archaeological ivory in which  
33 parameters  $a$ ,  $b$  and  $c$  have been drawn. The value calculated for FTSF is 3.8.  
34  
35  
36

37 **Figure 45.-** Detail of the IR spectrum of a calcite showing the symmetric stretch ( $\nu_3$ ) at  
38 1394  $\text{cm}^{-1}$ , out of- plane bending at 872  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) and in-plane bending ( $\nu_4$ ) at 712  
39  $\text{cm}^{-1}$  vibrations.  
40  
41  
42

43 **Figure 46.-** Diagram  $\nu_2$  band height vs  $\nu_4$  band height and values of  $\nu_2/\nu_4$  band height  
44 ratio for calcite samples of geogenic and anthropogenic origin (n.a.u.-normalized  
45 absorbance units).  
46  
47  
48

49 **Figure 47.-** IR spectrum of raw sienna pigment (Kremer 40400). Detail of the  
50 deconvolved band at 889  $\text{cm}^{-1}$  ascribed to bending vibrations of OH groups in goethite  
51 (line in red).  
52  
53  
54  
55

56 **Figure 48.-** Detail of the fingerprint region in the IR spectra of a sample of Egyptian  
57 blue excised from the Roman wall paintings of Cástulo (Jaen, Spain) and Egyptian blue  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



1 pigment (Kremer). (EB: Egyptian blue, CA: calcium carbonate, CL: clayey materials,  
2 Q: quartz).

3  
4 **Figure 49.-** Raman spectrum of a sample of carbon black pigment in *Sant Joan del*  
5 *Mercat* church (18<sup>th</sup> century, Valencia, Spain) *frescoes*. Acquisition conditions: 785 nm  
6 excitation, 50X objective, 10 scans accumulated, 2 cm<sup>-1</sup> spectral resolution,  
7 wavenumber range 300-1850 cm<sup>-1</sup> [92]. Reproduced by permission from Doménech-  
8 Carbó et al. Copyright (2012) John Wiley & Sons.

9  
10  
11  
12 **Figure 50.-** IR spectra of a sample of white paint excised from the Benlliure's palette,  
13 white lead (Aldrich) and linseed oil (Kremer). (LW: lead white, LO: linsed oil, MC:  
14 metal carboxylate).

15  
16  
17  
18 **Figure 51.-** Scheme of the reactive process at the three-phase junction between the  
19 electrode.

20  
21 **Figure 52.-** Scheme of a voltametric analyzer with a three-electrode arrangement.

22  
23  
24 **Figure 53.-** Cyclic voltammogram of a pigment.

25  
26  
27  
28 **Figure 54.-** A) Tafel plots for pigment A, B and binary sample A+B; B) Tafel SL vs  
29 OO diagram.

30  
31  
32  
33 **Figure 55.-** Hierarchical cluster diagram that shows the Euclidean distances of the  
34 autoscaled variables applied to voltammetric parameters recorded for earth pigments.

35  
36  
37  
38  
39  
40 **Figure 56.-** SWVs of graphite electrode modified with: a) azurite; b) ploss blue; c) Han  
41 blue; d) Egyptian blue in contact with 0.10 M aqueous phosphate buffer. Potential scan  
42 initiated at +0.65 V in the negative direction; potential step increment 4 mV; square  
43 wave amplitude 25 mV; frequency 5 Hz [91]. Reproduced by permission from  
44 Doménech-Carbó et al. Copyright (2013) John Wiley & Sons.

45  
46  
47  
48  
49  
50 **Figure 57.-** SQWVs of (a) indigo microparticles, and samples from (b) Calakmul,  
51 Substructure II-C, Late Preclassical period; (c) Dzibilnocac-2, Late Classical period; (d)  
52 Mayapán-2, Early Postclassical period. Electrolyte 0.50 M acetate buffer, pH 4.85.  
53 Potential scan initiated at -750 mV in the positive direction. Potential step increment 4  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

mV; square wave amplitude 25 mV; frequency 5 Hz [101]. Reproduced by permission  
from Doménech-Carbó et al. Copyright (2006) American Chemical Society.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## Table captions

**Table 1.-** Timeline for the development of spectroscopic/diffraction, chromatographic, techniques based on the mass-to-charge determination, microscopy and electroanalytical techniques.

**Table 2.-** Classification of microbeam techniques used in the analysis of pigments.

**Table 3.-** Summary of requisites and criteria of sampling strategy for pigment analysis in cultural goods.

**Table 4.-** Applications of the microscopy examination of paint samples depending on the pre-treatment, optical system and type of illumination used in the microscope.

**Table 5.-** List of microchemical procedures for analysing inorganic pigments [12,28,35,58-61].

**Table 6.-** Chemical composition of the pigment raw umber (Kremer K40610) obtained using SEM-EDX and applying the ZAF method.

**Table 7.-** Composition of samples A-J of natural red earth pigments used as bole in gildings obtained by FESEM-EDX.

**Table 8.-** Wavenumber ranges of the most intense IR band of the main anions that compose pigments.

Table 1

Spectroscopy, diffraction	Chromatography, techniques based on the mass-to-charge determination	Microscopy	Electroanalysis
<b>1500s</b>			
		1590: First compound microscope by Dutch eyeglass makers	
<b>1600s</b>			
		1625: Galileo Galilei's compound microscope	
<b>1700s</b>			
			1776: H. Cavendish performs, for the first time, measurements of conductance
<b>1800s</b>			
1800: W. Herschel recognizes the IR region by measuring the heating effect of sunlight			1805: L.V. Brugnatelli performs the first electrodeposition
1822: First development of mathematical transform method by J.B.J. Fourier			
		1834: First use of a microscope for the examination of paint samples by W. Semper	1834: M. Faraday presents the law of electrolysis
		1840s: H.C. Sorby pioneers a new branch of geology, the microscopical petrography	
	1850: F.F. Runge performs separation of pigments components		
	1861: C.F. Schönbein and F. Goppelsroeder carry out experiments on capillary analysis		1860s: F. Kohlrausch develops conductometry of electrolytes
			1860s: C. Luckow and O.W. Gibbs establish the basis of analytical applications of electrodeposition (electrogravimetry)

1871-1799: J.W. Strutt (The Lord Rayleigh) describes the phenomenon of scattering of radiation			
	1886: E. Goldstein observes anodic rays in gas discharges under low pressure		1884: S.A. Arrhenius presents his PhD project " <i>Recherches sur la conductivité galvanique des électrolytes</i> " and postulates the existence of ions resulting from dissociation of salts
			1889: W.H. Nernst derives the equation for calculating the electrode potential (Nernst equation)
1891: A. Michelson develops the interferometer for studying the speed of light		1893: A. Köhler develops a key principle for sample illumination for transmitted and reflected light	
1895: W.C. Röntgen observes X-ray production phenomena			
<b>1900s</b>			
1905: W.W. Coblentz conducts experiments that provide IR spectra of materials	1900: D.T. Day formulates a hypothesis on filtration.		1906: M. Cremer shows that a glass membrane separating aqueous solutions (glass electrode) produces an electromotive force electrode for pH measurements
1909-10: C.G. Barkla evidences characteristic emission of X-ray by materials and shows that X-rays are plane polarizable	1905: M.S. Tsvet describes the adsorption chromatography technique		1909: F. Haber and Z. Klemensiewicz develop the glass electrode as an analytical tool
1912: First use of an X-ray spectrometric method by H. Moseley	1913: J. J. Thomson, based on the prior work of W Wien (1908), channels a stream of ionized neon through magnetic and electric fields and measures its deflection by placing a photographic plate in its path. This		

	experiment lies the foundation of mass spectrometry (MS)		
1912: M. von Laue in collaboration with W. Friedrich and P. Knipping observes X-ray diffraction from a crystal			
1912-13: W.L. Bragg and W.H. Bragg establish the conditions for X-ray diffraction of crystals and were pioneers in X-ray emission spectroscopy			
1920s: First application of X-ray diffraction to mineralogy, metallurgy and biochemistry First application of X ray spectroscopy (XRF) for real chemical analysis (minerals)	1920s-40s: F.W. Aston, A.J. Demster and A. Nier, devise modern techniques of MS		1922: J. Heyrovský carries out a pioneering experiment with a dropping mercury electrode and develops the technique called polarography 1924: J. Heyrovský together with M. Shikata, develops the first polarograph
1928: C.V. Raman and K.S. Krishnan observe the Raman effect (simultaneously G. Landsberg and L. Mandelstam)	1927: R.E. Liesegang performs the first paper chromatography analyses		1929: H. Fritz and A. Glazunov, for the first time, introduced, independently, the use of electrochemical methods for identifying solid samples (electrography)
1930s: Development of the first prototypes of IR spectrometers	1937-39: N.A. Izmailov and N.S. Shraiber perform first experiments with thin layer chromatography	1930s: E. Ruska, M. Knoll and M. von Ardenne develop the first transmission, scanning and scanning-transmission electron microscope, respectively	1932: Ch. Zbinden performs the first anodic stripping determinations
1932: G. von Heversey suggests the use of X-rays instead of electrons for excitation in XRF			
	1940s: First commercial MS	1940s: First patent of an electron probe microanalyzer (EPMA) by J. Hillier.	
1947: H. Friedman and L.S. Birks convert an X-ray diffractometer in an X-ray spectrometer	1941: A.J.P. Martin and R.L.M. Synge develop partition chromatography	1942: V.K. Zworykin and co-workers use SEM to examine thick specimens.	

		First field emission electron source	
1949: P. Fellgett calculates a IR spectrum from an interferogram	1942: A.W.K. Tiselius places a detector after the column in a liquid chromatograph (LC)		
1950s: Development of the first commercial XRF instrument	1950s: Development of MS instrumentation: ion trap, time-of-flight and quadrupole	1951: R. Castaing builds the first EPMA instrument	1952: G.C. Barker and I.L. Jenkins introduce square-wave voltammetry and hint on the use of a stationary mercury drop electrode for stripping voltammetry
	1951: J.G. Kirshner develops the modern thin layer chromatography	1953 and 1955: F. Zernike and G. Nomarski develop the phase contrast and the differential interference contrast for light microscopy, respectively	
	1952: A.J.P. Martin and A.T. James develop gas chromatography (GC)	1956-58: First commercial EPMA. First scanning electron probe analyzer developed by V.E. Cosslett and P. Duncumb	1956: W. Kemula and Z. Kublik start to publish extensively on anodic stripping voltammetry, popularising this method
	1954-58: Development of detectors coupled to a GC: thermal conductivity, flame ionization, electron capture, quadrupole	1957: M. Minsky patents the principle of confocal microscopy	
1960s: LiF is introduced as diffracting crystal in XRF instrument together with Cr and Rh target X-ray tubes	1960s: Development of high performance liquid chromatography (HPLC)		1960s: T. Kuwana and co-workers develop carbon paste electrodes
1960: First laser constructed by T.H. Maiman	Since 1960s: Development of detectors coupled to HPLC		
1965: J. Cooley and J. Tukey develop the fast Fourier transform (FFT) algorithm		1965: First commercial scanning electron microscope (SEM)	
1969: First commercial FTIR spectrometer	1968: Finnigan Instruments Co. develops the first commercial gas chromatograph coupled with a quadrupole mass spectrometer	1968: R. Fitzgerald and co-workers couple an X-ray energy-dispersive spectrometer to a SEM	

1970s: First commercial X-ray energy dispersive spectrometer First probes with Raman microscopy instrumentation by M. Delhay and P. Dhamelincourt, independently of G. Rosasco and E. Etz		1970s: T. Cremer and C. Cremer design a laser scanning system (hologram-based laser scanning 4Pi microscope)	1970: T.M. Florence introduces the thin mercury film electrode for high-sensitivity anodic stripping determinations
1981-83: A microscope is adapted to a FTIR spectrometer by R.Z. Muggli. First commercial instrument by Digilab	1988: J. Fenn and M. Yamashita develop the electrospray ionization technique		
Late 1980s: Development of miniaturised Raman spectrometers and reliable multichannel detectors First mobile Raman spectrometers	1988: M. Karas and F. Hillenkamp develop the matrix-assisted laser desorption-ionization (MALDI)	1986: First atomic force microscope (AFM) developed by G. Binnig and co-workers.	1989: F. Scholz develops voltammetry of microparticles (VMP)
1990: First measurements with holographic notch filters for Raman equipments by M. Carrabba and co-workers			
1999: First mobile Raman microscope applied to historic and archaeological objects			
<b>2000s</b>			
	2004: Development of ultra performance liquid chromatography		2000s: First analyses of art pigments using AFM-VMP by A. Doménech and co-workers
			2010s: First analyses of art pigments and proteinaceous binding media using a scanning electrochemical microscope by A. Doménech and co-workers and G. Sciutto and co-workers, respectively.



**Table 2**

Emission	Excitation		
	Photon	Electron	Ion
<b>Photon</b>	Vis light imaging microspectroscopy, microspectrofluorimetry, LIBS, Raman and FTIR imaging microspectroscopy, $\mu$ XRF, $\mu$ SRXRF, $\mu$ XANES, XAS $\mu$ SRXRD	SEM-EDX EPMA	PIXE, PIGE
<b>Electron</b>	XPS	AES, EELS, TEM	
<b>Ion</b>	LDMS		RBS, SIMS TOF-SIMS

LIBS: laser-induced breakdown spectroscopy,  $\mu$ XRF: X-ray fluorescence microspectroscopy,  $\mu$ SRXRF: synchrotron X-ray fluorescence microspectroscopy,  $\mu$ XANES: X-ray absorption near-edge microspectroscopy, XAS: X-ray absorption spectroscopy,  $\mu$ SRXRD: synchrotron X-ray microdiffractometry, XPS: X-ray induced photoelectron spectroscopy, PIGE: particle induced  $\gamma$ -ray emission, PIXE: particle induced X-ray emission, LDMS: Laser desorption mass spectrometry, SEM-EDX scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray microanalysis, EPMA: electron probe microanalysis, AES: Auger electron spectrometry, EELS: electron energy-loss spectroscopy, RBS: Rutherford backscattering spectrometry, SIMS: secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS: time-of-flight-secondary ion mass spectrometry.

**Table 3**

<b>Requisite</b>	<b>Criterion</b>	<b>Observations</b>
Number of samples	Achieving a compromise between accuracy and minimal damage to the object	-
Size of samples	Achieving a compromise between minimal size over the heterogeneity pattern of the analyzed material and minimal damage to the object	-
Sampling points	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Analysis of the entire object</li> <li>b) Homogenate the entire object and analyze a portion</li> <li>c) Take randomly located samples</li> <li>d) Choose regularly patterned samples</li> <li>e) Haphazardly or arbitrarily select points</li> <li>f) Intentionally select or sample components not yet examined</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Never applied</li> <li>b) Never applied</li> <li>c) Scarcely applied</li> <li>d) Scarcely applied</li> <li>e) Frequently applied</li> <li>f) Usually applied</li> </ul>
Sampling method	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Mechanical excision</li> <li>b) Abrasive transferring</li> <li>c) Dissolution with solvent impregnated in a cotton swab</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Usually applied</li> <li>b) Applied in several techniques</li> <li>c) Applied prevalently for soluble salts and compounds</li> </ul>

**Table 4**

<b>Illumination type</b>	<b>Optical system</b>	<b>Sample preparation</b>	<b>Applications</b>
Ordinary (unpolarized)	Reflected	Direct examination of sample	Morphological properties Strata distribution
Cross-polarized	Reflected	Cross-section	Morphological and optical properties Strata distribution
Ordinary (unpolarized)	Transmitted	- Particles dispersed in a mounting medium -Thin-section	Morphological properties: -Color* -Homogeneity -Particle size and size distribution -Particle shape -Particle surface -Aggregation -Inclusions -Fracture and cleavage -Diaphaneity
Plane-polarized	Transmitted	- Particles dispersed in a mounting medium - Thin-section	Optical properties: -Pleochroism -Refractive index and relief
Cross-polarized	Transmitted	- Particles dispersed in a mounting medium - Thin-section	Optical properties: Birefringence Extinction Interference colors Zoning and twinning Elongation

\* use of dichroic filter is recommended.

Table 5

Microchemical tests applicable on cross-sections, pigment particles and paint samples <sup>a</sup>			
Species identified	Pigment	Reagent	Procedure
Ba <sup>2+</sup>	Baryte (BaSO <sub>4</sub> ), barium yellow (BaCrO <sub>4</sub> ), lithopone (ZnS+BaSO <sub>4</sub> )	a) Sodium rhodizonate b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	Dissolution of the pigment with concentrated HNO <sub>3</sub> a) Formation of a reddish-brown insoluble precipitate of Ba-rhodizonate b) Formation of a white insoluble precipitate of BaSO <sub>4</sub>
Cd <sup>2+</sup>	Cadmium red and deep orange (Cd(S,Se)), cadmium yellow and light orange (CdS)	Di-p-nitrophenylcarbazide NaOH, KCN, formaldehyde	Dissolution of the pigment with concentrated HNO <sub>3</sub> Formation of a blue-green precipitate
Co <sup>2+</sup>	Cobalt violet dark (Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ), cobalt yellow (K <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ].nH <sub>2</sub> O) (0<n<4)	α-nitroso-β-naphtol	Dissolution of the pigment with concentrated HNO <sub>3</sub> Formation of an orange-brown complex
Cu <sup>2+</sup>	Azurite (2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub> ), bronze powder, emerald green (Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .Cu(AsO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), malachite (CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub> ), Scheele's green (CuHAsO <sub>3</sub> ), basic verdigris (xCu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .y(Cu(OH) <sub>2</sub> ).nH <sub>2</sub> O), neutral verdigris (Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O)	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Dissolution of the pigment with 3M HCl or concentrated HNO <sub>3</sub> Formation of a reddish brown complex of Cu <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
Fe <sup>3+</sup>	Green earth (Fe-Mg-Al-K hydrosilicate), red iron oxide (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), jarosite (KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ) and all type of natural and synthetic earth pigments that contain Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O or FeOOH and clays such as ochre yellow, ochre red, Sienna and umber Prussian blue (Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> and KFe[Fe(CN) <sub>6</sub> ])	a) KSCN b) K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] c) NaOH <sup>c</sup>	Dissolution of the pigment with 3M HCl or concentrated HNO <sub>3</sub> a) Formation of a red complex of Fe(SCN) <sub>3</sub> b) Formation of a blue complex of Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> c) Formation of a brown-orange insoluble precipitate of Fe(OH) <sub>3</sub>
Mn <sup>3+</sup>	Manganese phosphate (MnPO <sub>4</sub> ), permanent violet ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> )	Concentrated NaOH or KOH	Formation of a black insoluble precipitate of MnO <sub>2</sub>
Pb <sup>2+</sup>	Chrome orange (PbCrO <sub>4</sub> .PbO), chrome yellow (PbCrO <sub>4</sub> and PbCrO <sub>4</sub> .PbSO <sub>4</sub> ), lead white (2PbCO <sub>3</sub> .Pb(OH) <sub>2</sub> ), litharge (PbO), minium (Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), molybdate orange (PbCrO <sub>4</sub> .PbMoO <sub>4</sub> .PbSO <sub>4</sub> ), Naples yellow (Pb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	KI	Dissolution of the pigment with concentrated HNO <sub>3</sub> Formation of a yellow insoluble precipitate of PbI <sub>2</sub>
Sr <sup>2+</sup>	Strontium yellow (SrCrO <sub>4</sub> )	Sodium rhodizonate	Dissolution of the pigment with concentrated HNO <sub>3</sub> Formation of a reddish-brown insoluble precipitate of Sr-rhodizonate
Zn <sup>2+</sup>	Cobalt green (CoO and ZnO in solid solution), zinc white (ZnO),		Dissolution of the pigment with concentrated NaOH

	zinc yellow ( $K_2O \cdot 4ZnCrO_4 \cdot 3H_2O$ )	Dithizone	Formation of a raspberry complex
$AsO_4^{3-}$	Orpiment ( $As_2S_3$ ), realgar ( $As_4S_4$ )	$SnCl_2$	Dissolution of pigment with concentrated HCl Formation of a blackish brown insoluble precipitate of stannous arsenate
$CH_3COO^-$	Emerald green ( $Cu(C_2H_3O_2) \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ ), basic verdigris ( $xCu(CH_3CO_2)_2 \cdot y(Cu(OH)_2) \cdot nH_2O$ ), neutral verdigris ( $Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ )	$AgNO_3$	Dissolution of pigment with concentrated $HNO_3$ Formation of a white insoluble precipitate of silver acetate
$CO_3^{2-}$	Calcium carbonate white ( $CaCO_3$ )	Concentrated HCl	Effervescence due to the formation of $CO_2$ bubbles
$CrO_4^{2-}$	Chrome orange ( $PbCrO_4 \cdot PbO$ ), chrome yellow ( $PbCrO_4$ and $PbCrO_4 \cdot PbSO_4$ ), molybdate orange ( $PbCrO_4 \cdot PbMoO_4 \cdot PbSO_4$ ), strontium yellow ( $SrCrO_4$ )	a) Diphenylcarbazide b) $AgNO_3$ c) Lead acetate	Dissolution of pigment with concentrated $HNO_3$ a) Formation of a violet complex b) Formation of a red-violet insoluble precipitate of $Ag_2CrO_4$ c) Formation of a yellow insoluble precipitate of $PbCrO_4$
$S^{2-}$	Artificial ultramarine blue ( $Na_{6-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$ ), natural ultramarine blue ( $(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4,S,Cl)_2$ ), cadmium yellow ( $CdS$ ), vermilion ( $HgS$ )	Sodium azide/iodine/KI	Dissolution of pigment with 3M HCl Effervescence due to the formation of $N_2$ bubbles
$SO_4^{2-}$	Gypsum ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )	Diluted HCl	The drop of reagent is transferred to a glass slide with a micropipette. Characteristic stellate agglomerates of acicular glomerocrysts radiating from a single nucleation point are formed by recrystallization of the dissolved $Ca^{2+}$ and $SO_4^{2-}$ ions
Ag	Silver laminas and powder	Concentrated $HNO_3$	Formation of a white insoluble precipitate of $AgNO_3$
Au	Gold laminas and powder	<i>Aqua regia</i> (3 HCl:1 $H_2SO_4$ )	Soluble
S	Artificial ultramarine blue ( $Na_{6-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$ ), natural ultramarine blue ( $(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4,S,Cl)_2$ )	3M HCl or concentrated $HNO_3$	Effervescence due to the formation of $H_2S$ bubbles, pigment becomes white
Sn	Powder	Phosphomolybdic acid/ $NH_3$	Dissolution of pigment with concentrated HCl Formation of a blue complex
<b>Microchemical tests applicable on pigment particles and paint samples<sup>d</sup></b>			
<b>Species identified</b>	<b>Pigment</b>	<b>Reagent</b>	<b>Procedure</b>
$Al^{3+}$	Thénard's blue ( $CoO \cdot Al_2O_3$ or $CoAl_2O_4$ )	Concentrated NaOH	Formation of a white precipitate of $Al(OH)_3$
$Ba^{2+}$	Barium yellow ( $BaCrO_4$ ), baryte ( $BaSO_4$ ), lithopone ( $ZnS + BaSO_4$ )	Flame test	Yellow green color of flame
$Ca^{2+}$	Bone black ( $C + Ca_3(PO_4)_2$ ), calcium carbonate white ( $CaCO_3$ ), gypsum ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )	Flame test	Bright red color of flame
$Co^{2+}$	Cerulean blue ( $CoO \cdot nSnO_2$ or $Co_2SnO_4$ ), cobalt green ( $CoO \cdot nZnO$ )	$\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol	Formation of an orange-brown complex

	or $\text{CoZnO}_2$ ), cobalt violet light ( $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ ), smalt (K-Co-Al silicate glass), Thénard's blue ( $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ or $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ )		
$\text{Hg}^{2+}$	Vermilion ( $\text{HgS}$ )	Diphenyl carbazone	Formation of a violet-blue fleck
$\text{Na}^+$	Artificial ultramarine blue ( $\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ ), natural ultramarine blue ( $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2$ )	Flame test	Golden yellow color of flame
$\text{Sr}^{2+}$	Strontium yellow ( $\text{SrCrO}_4$ )	Flame test	Crimson color of flame
$\text{CrO}_4^{2-}$	Chromium oxide green ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), viridian ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	a) Diphenylcarbazine b) $\text{AgNO}_3$ c) Lead acetate	a) Formation of a violet complex b) Formation of a red-violet insoluble precipitate of $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ c) Formation of a yellow insoluble precipitate of $\text{PbCrO}_4$
$\text{S}^{2-}$	Cadmium yellow ( $\text{CdS}$ ), vermilion ( $\text{HgS}$ )	Sodium azide/iodine/KI	Effervescence due to the formation of $\text{N}_2$ bubbles

<sup>a</sup>Prior to the addition of the reagent the pigment must be solubilized by adding a drop of concentrated acid (usually hydrochloric or nitric acid) or alkali (usually, NaOH or KOH).

<sup>b</sup>Spot test for barium yellow.

<sup>c</sup>Applied on Prussian blue. Pigment is got into solution directly with NaOH.

<sup>d</sup>Prior to the addition of the reagent the pigment must be solubilized by heating the sample in a platinum spoon with HCl, sodium persulphate or mixtures of sodium fluoride/sulphuric acid or sodium carbonate/sodium peroxide.

**Table 6**

<b>Element</b>	<b>Weight%</b>	<b>Atomic%</b>	<b>Compd%</b>	<b>Formula</b>
Mg K	0.26	0.15	0.34	MgO
Al K	0.47	0.24	0.72	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	2.19	1.09	3.78	SiO <sub>2</sub>
P K	0.19	0.08	0.34	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
S K	0.31	0.14	0.63	SO <sub>3</sub>
K K	0.17	0.06	0.17	K <sub>2</sub> O
Ca K	1.32	0.46	1.5	CaO
Mn K	3.17	0.81	3.3	MnO
Fe K	18.32	4.61	19.05	FeO
O	73.61	64.65		
Totals	100			

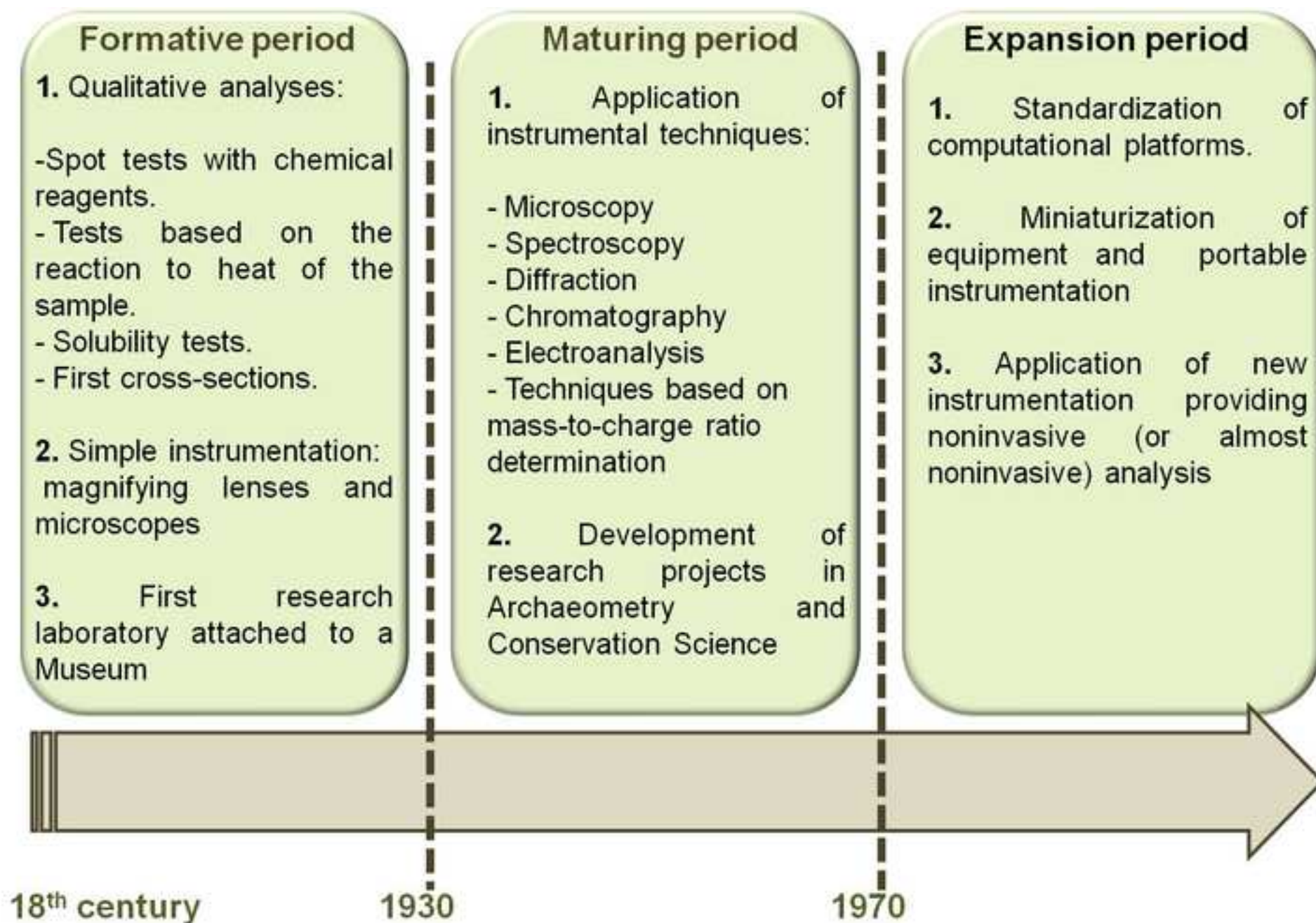
**Table 7**

<b>Compound (wt%)</b>	<b>Bole Sample</b>								
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>J</b>
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-
MgO	13.8	11.1	15.7	-	0.9	1.3	1.6	6.9	6.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.1	20.9	24.4	40.4	37.8	34.9	28.9	29.4	13.2
SiO <sub>2</sub>	37.5	41.9	41.0	48.7	51.3	55.5	46.9	47.4	52.8
SO <sub>3</sub>	-	2.8	-	-	2.5	1.0	-	-	2.6
K <sub>2</sub> O	4.1	5.6	4.4	3.6	1.0	2.2	4.1	5.4	3.4
CaO	2.2	5.6	1.2	0.8	-	2.4	4.4	-	4.3
FeO	16.1	12.1	13.3	5.6	5.6	2.7	14.0	8.8	17.2
TiO <sub>2</sub>	5.3	-	-	-	0.9	-	-	2.2	-

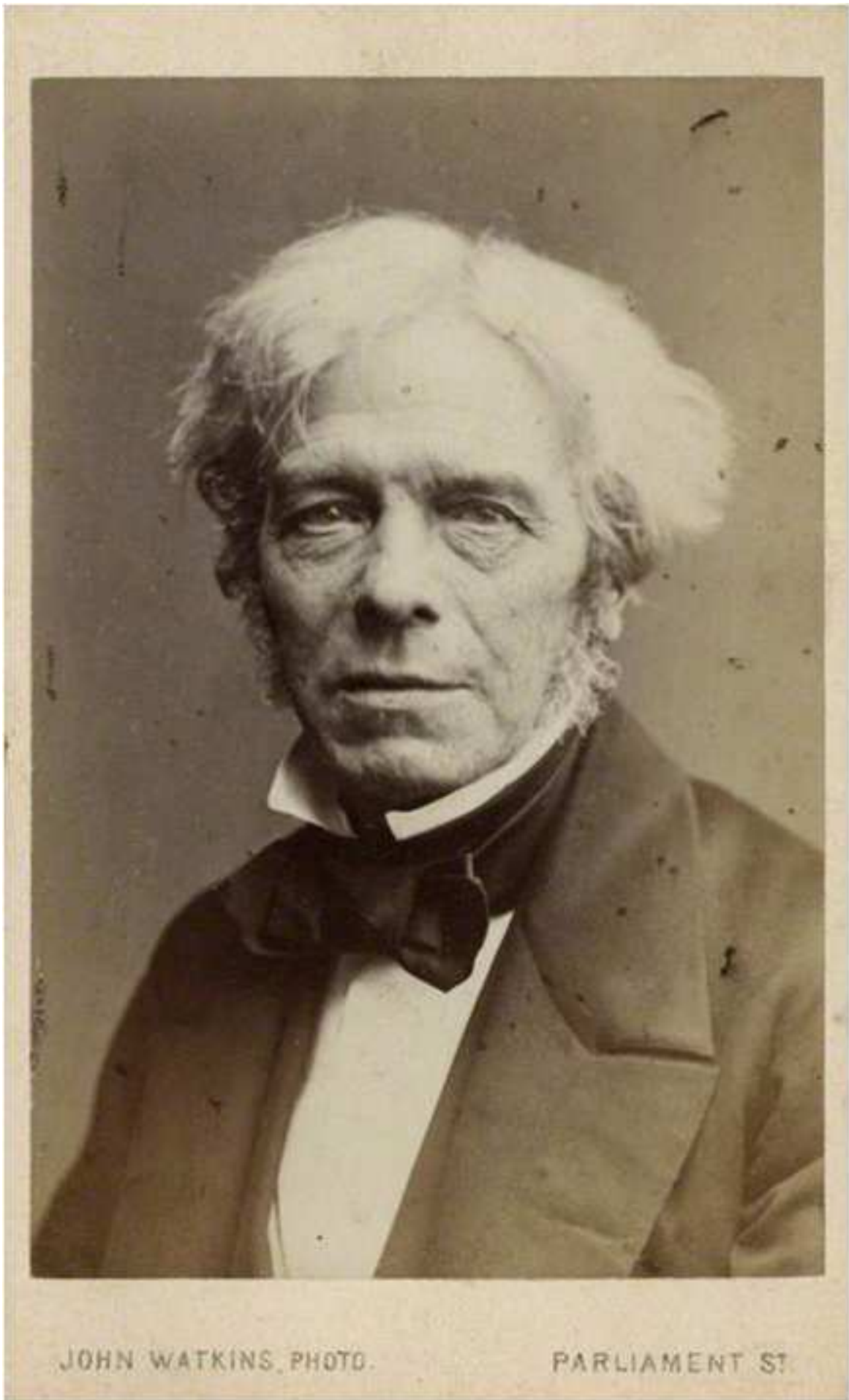


**Table 8**

<b>Family</b>	<b>Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Pigments</b>
Sulphide	<350	Cadmium orange and red, cadmium yellow, lithopone, orpiment, realgar, vermilion
Stannate	450-600	Cerulean blue, lead tin yellow
Aluminate	500-700	Thénard's blue
Antimonate	675	Naples yellow
Oxide	<700	Cobalt green, chromium oxide green, iron oxide, litharge, Mars black, minium, ochre, titanium white, viridian, zinc white
Chromate	800-980	Barium yellow, chrome orange, chrome yellow, molybdate orange, strontium yellow, zinc yellow
Molybdate	850-950	Molybdate orange
Silicate	975-1150	Earth pigments, Egyptian blue, chrysokolla, green earth, smalt, Maya blue, ultramarine blue
Phosphate	950-1100	Bone black, cobalt violet dark, manganese phosphate, permanent violet
Sulphate	1000-1200	Baryte, gypsum, jarosite, lithopone
Nitrite	1300-1400	Cobalt yellow
Carbonate, hydroxycarbonate	1400-1450	Azurite, calcium carbonate white, lead white, malachite
Acetate, aceto-arsenate	1400-1560	Verdigris
Aceto- arsenite/arsenite/arsenate	800-850	Cobalt violet light, emerald green, Scheel's green,
Ferrocyanide	2100	Prussian's blue



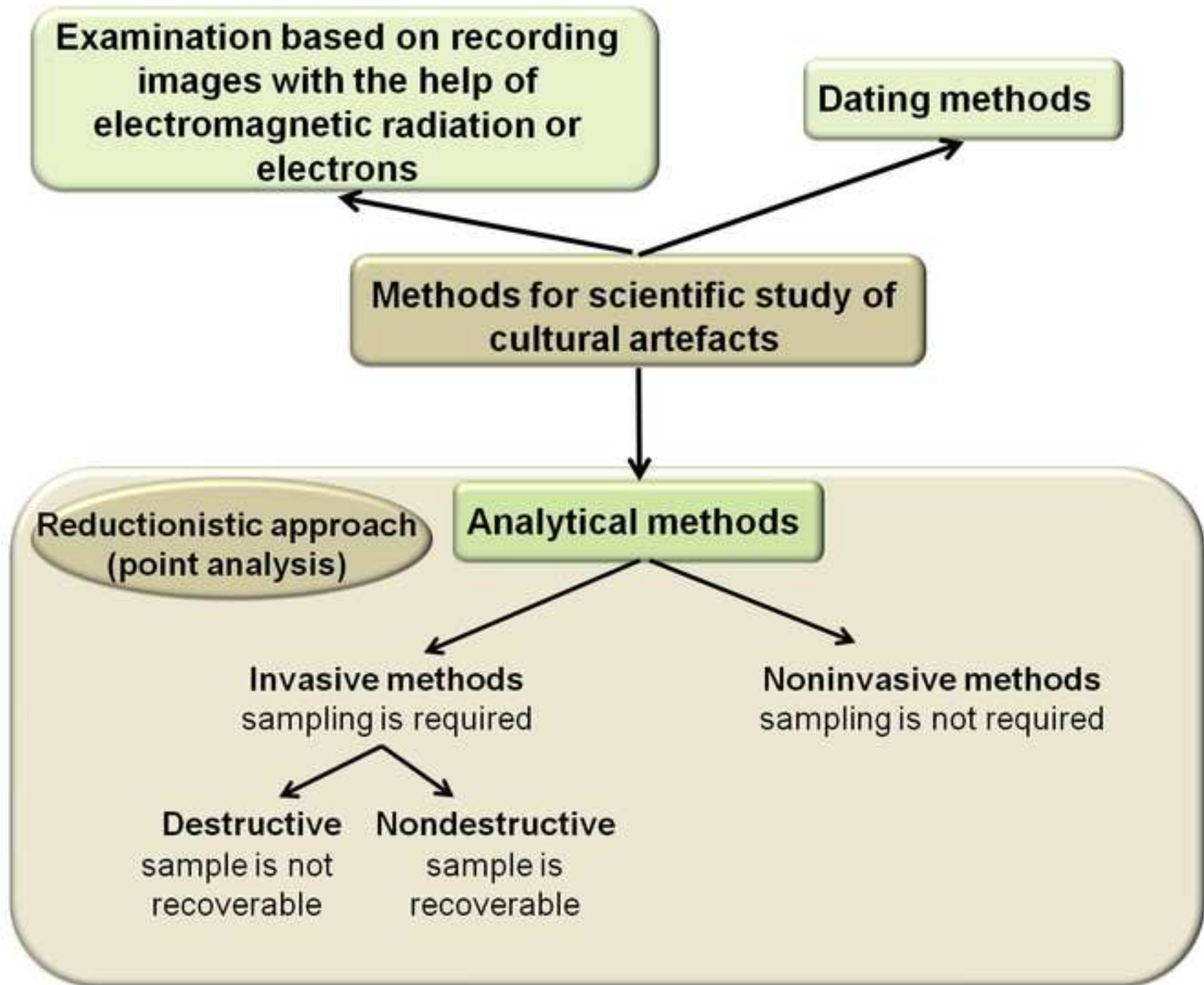




JOHN WATKINS, PHOTO.

PARLIAMENT ST.





### Main requirements of instrumental techniques applied to the analysis of cultural artefacts

#### Sensitivity

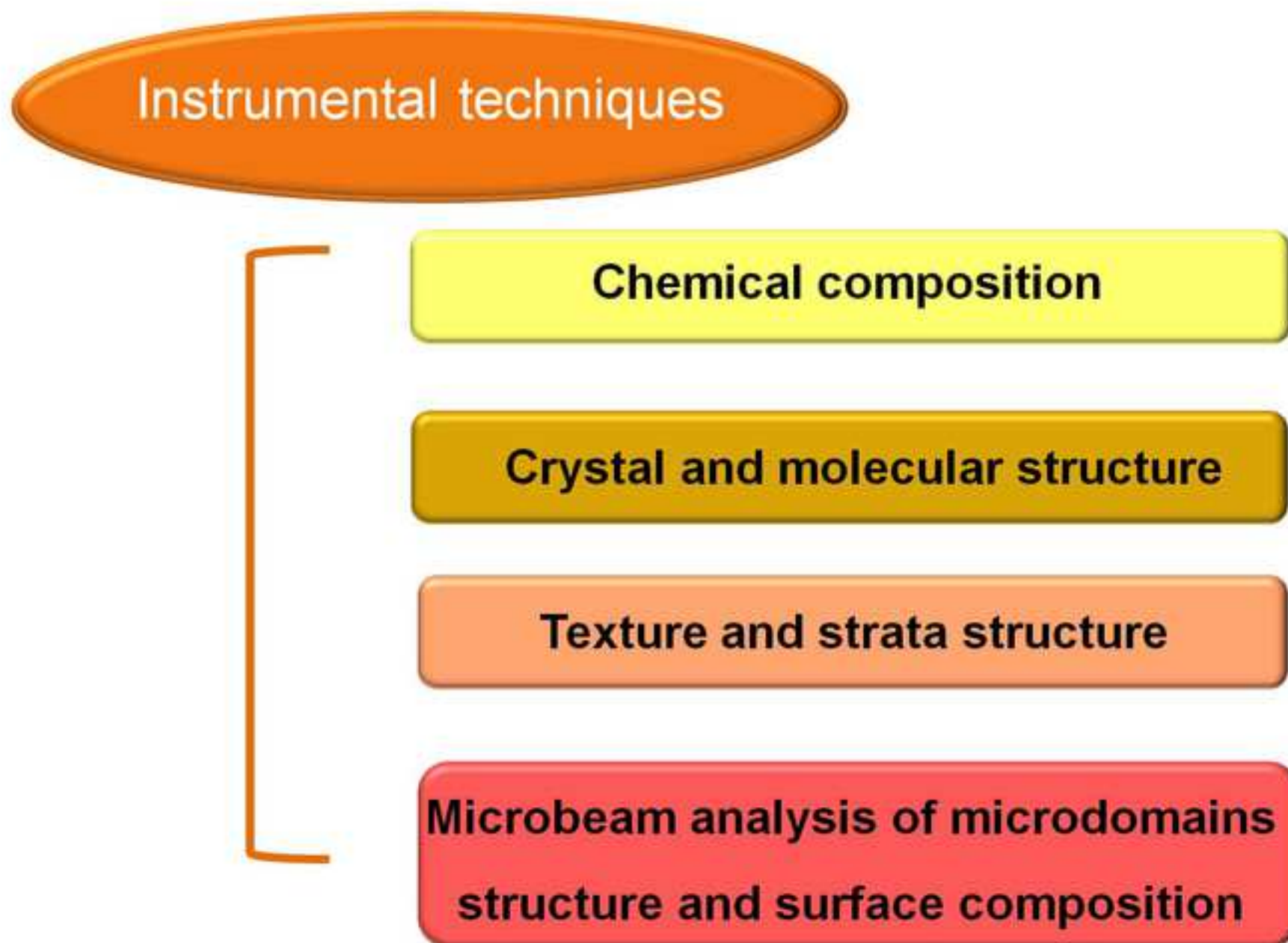
small samples (in the ng (nm),  
 $\mu\text{g}$  ( $\mu\text{m}$ ) or mg (mm) ranges)

#### Specificity

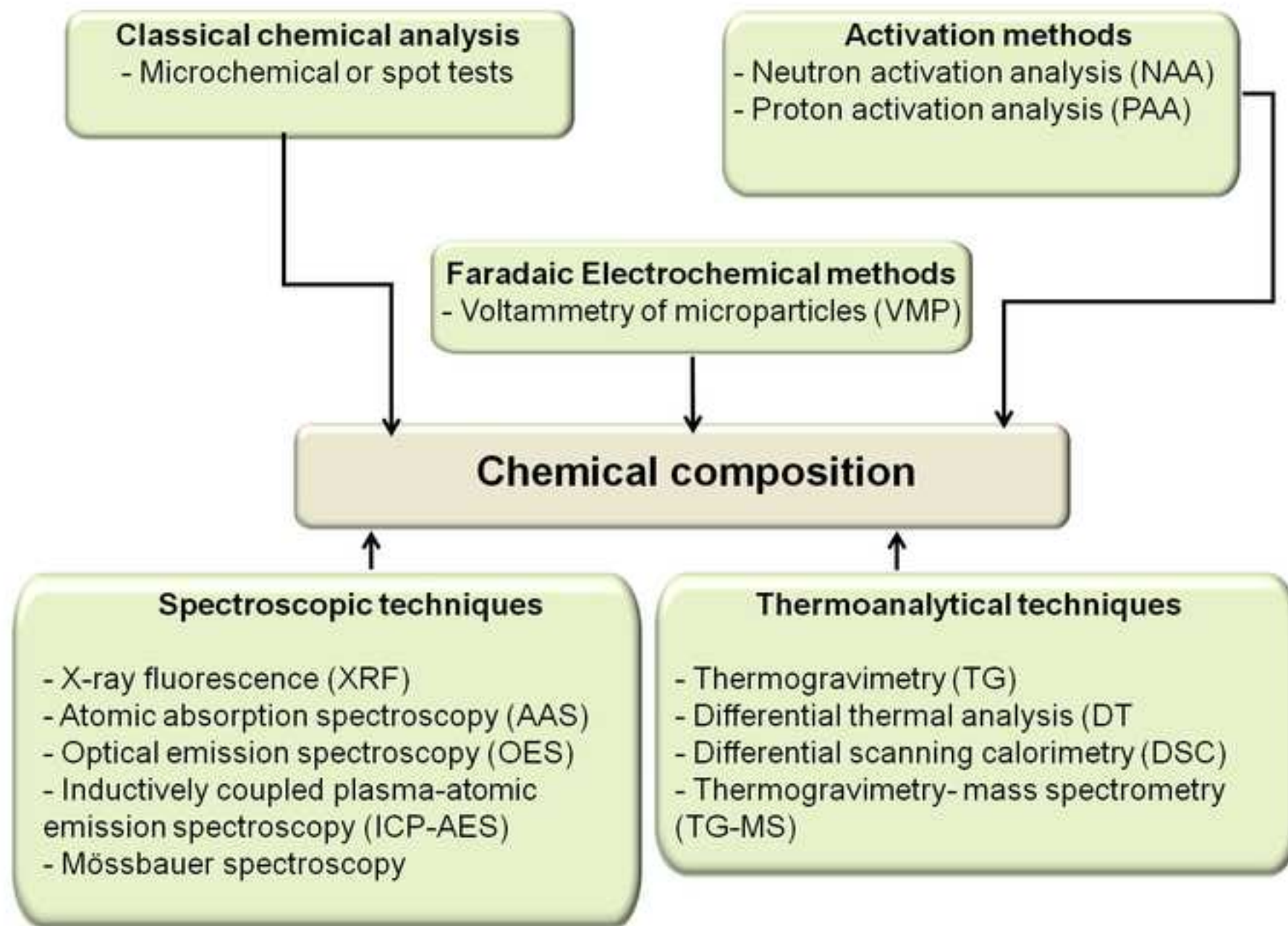
unequivocally identifying and  
quantifying pigments

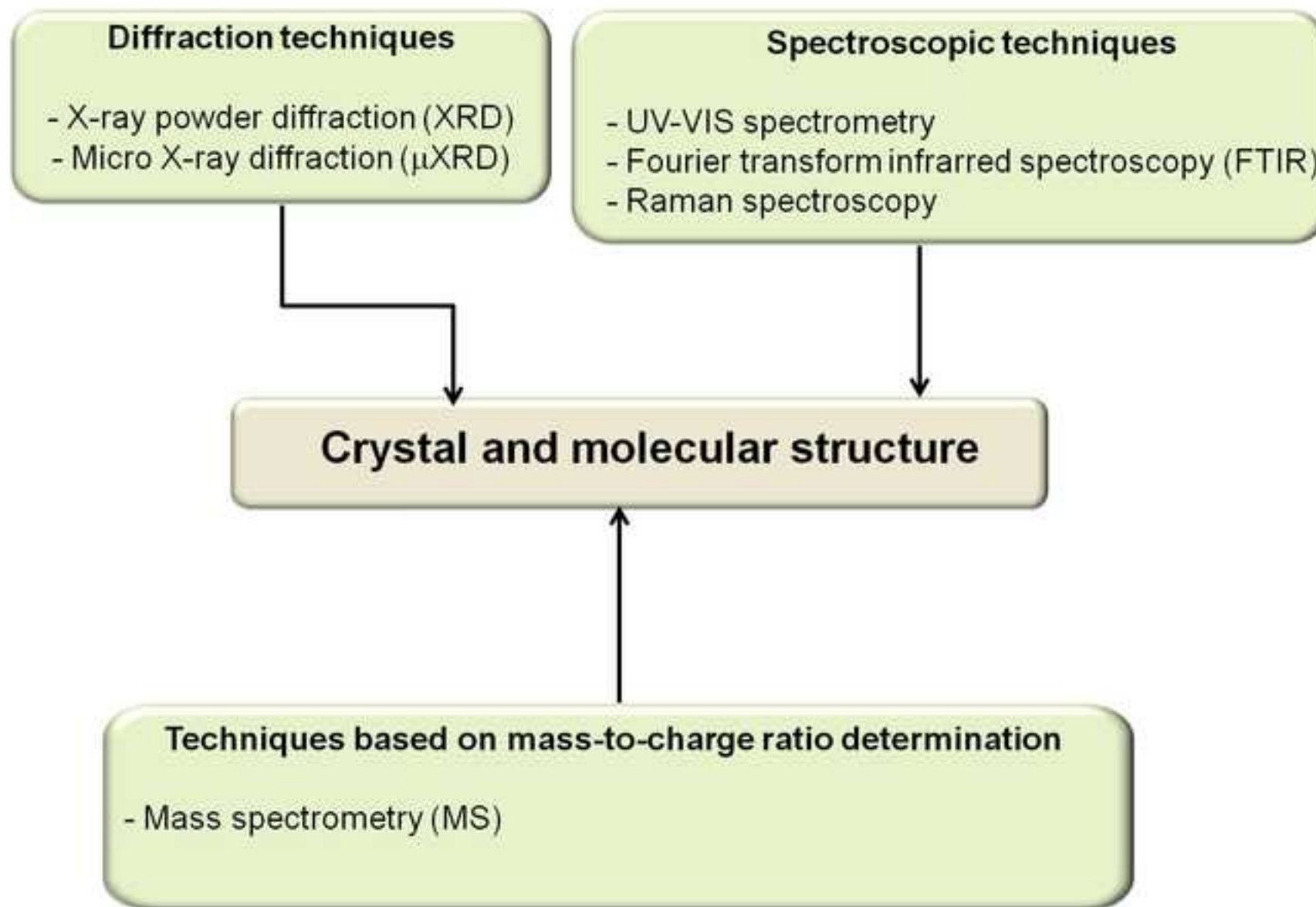
### Other considerations in choosing an analytical method for pigment studies

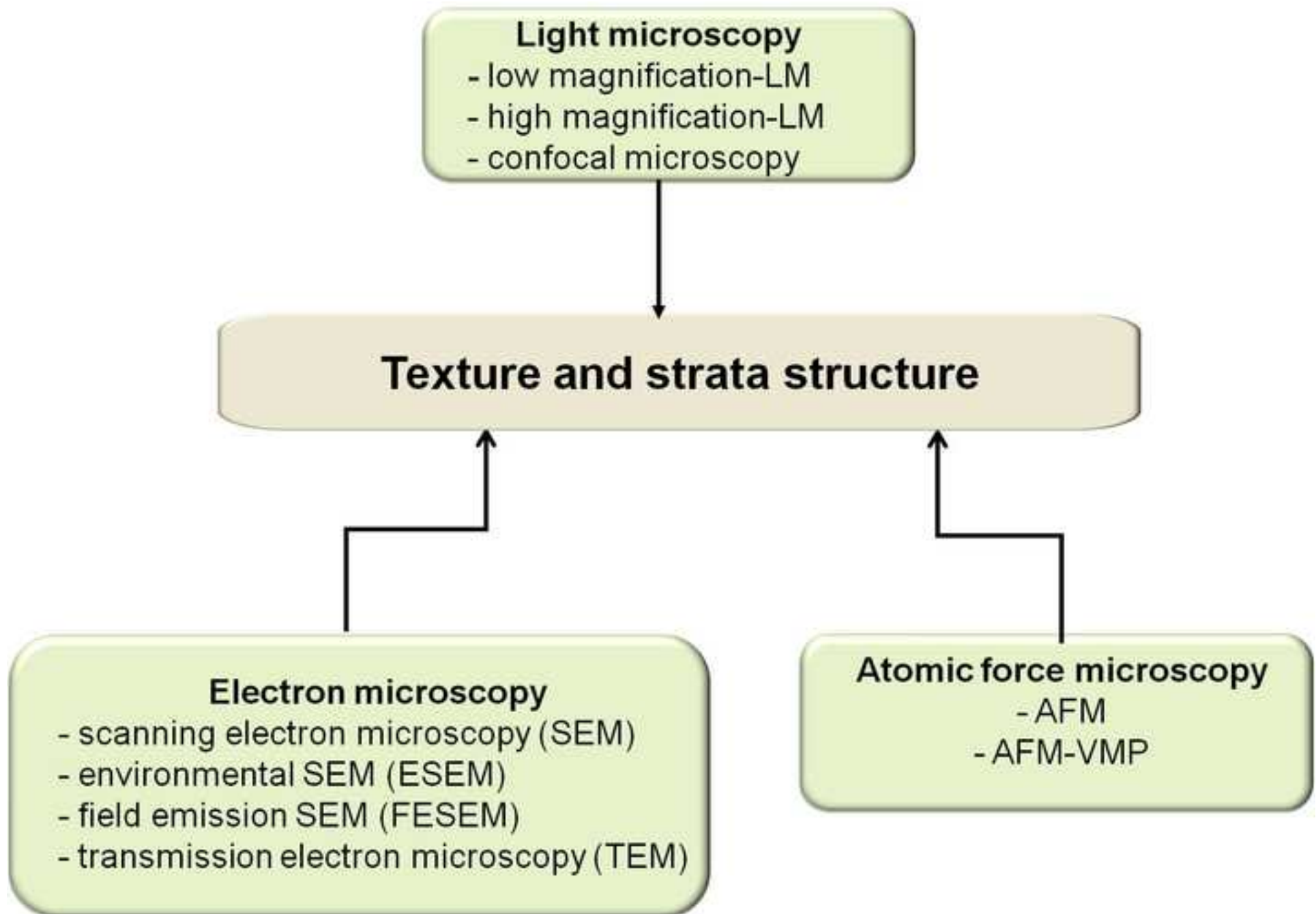
- a) **nonintrusiveness** (noninvasiveness): the physical integrity of the object is safeguarded.
- b) **nondestructiveness**: the bulk of the sample is recoverable after analysis.
- c) **fastness**: large assemblages of samples are analyzable.
- d) **universality**: materials and objects of various shape, size and composition are analyzable with minimum sampling and pre-treatment.
- e) **versatility**: average or bulk composition and specific composition of local areas can be provided;
- f) **multi-elemental**: qualitative information on multiple elements or compounds present in the object is obtained by means of a single measurement.
- g) **availability and cost**: instrumentation easily available worldwide.

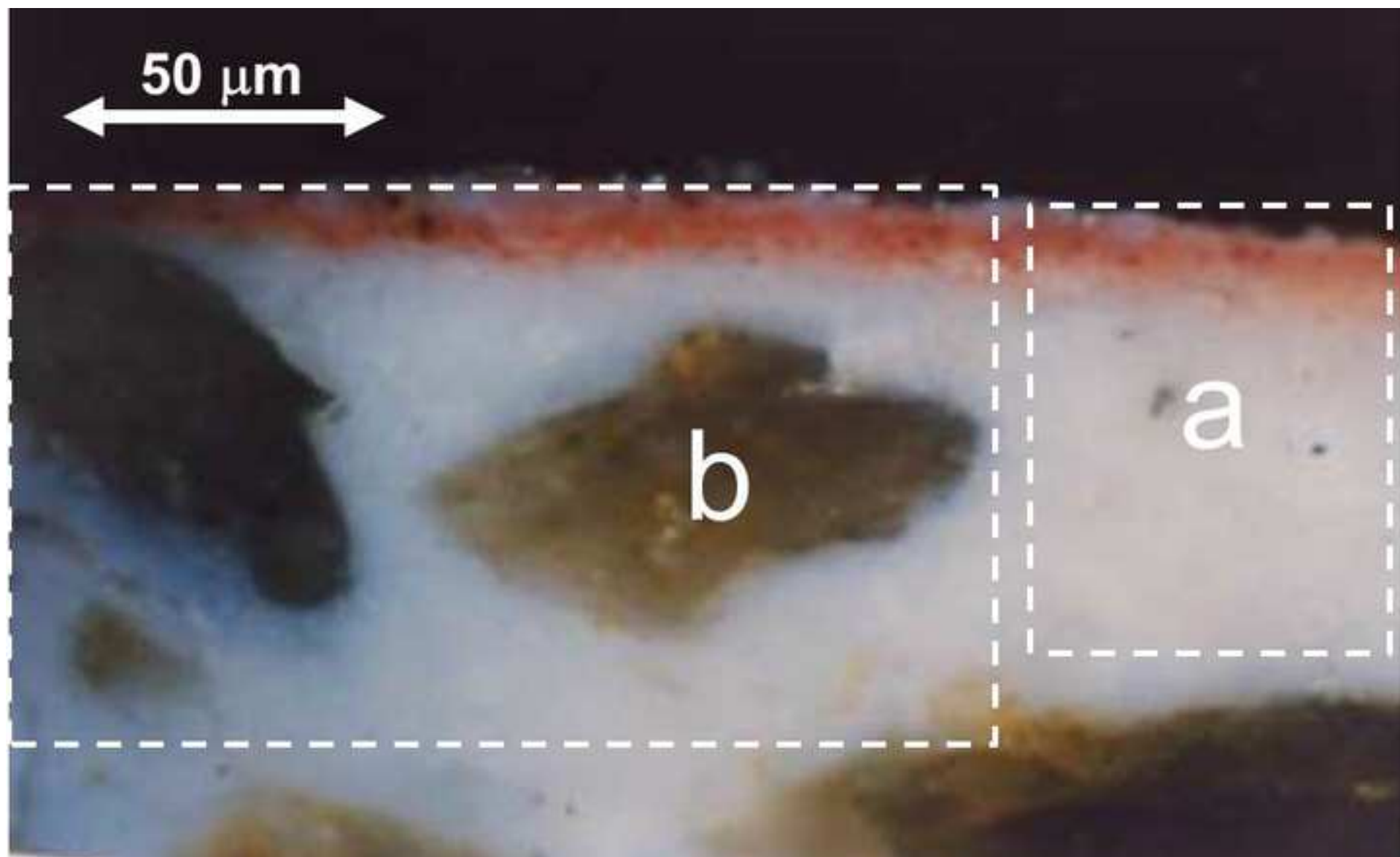


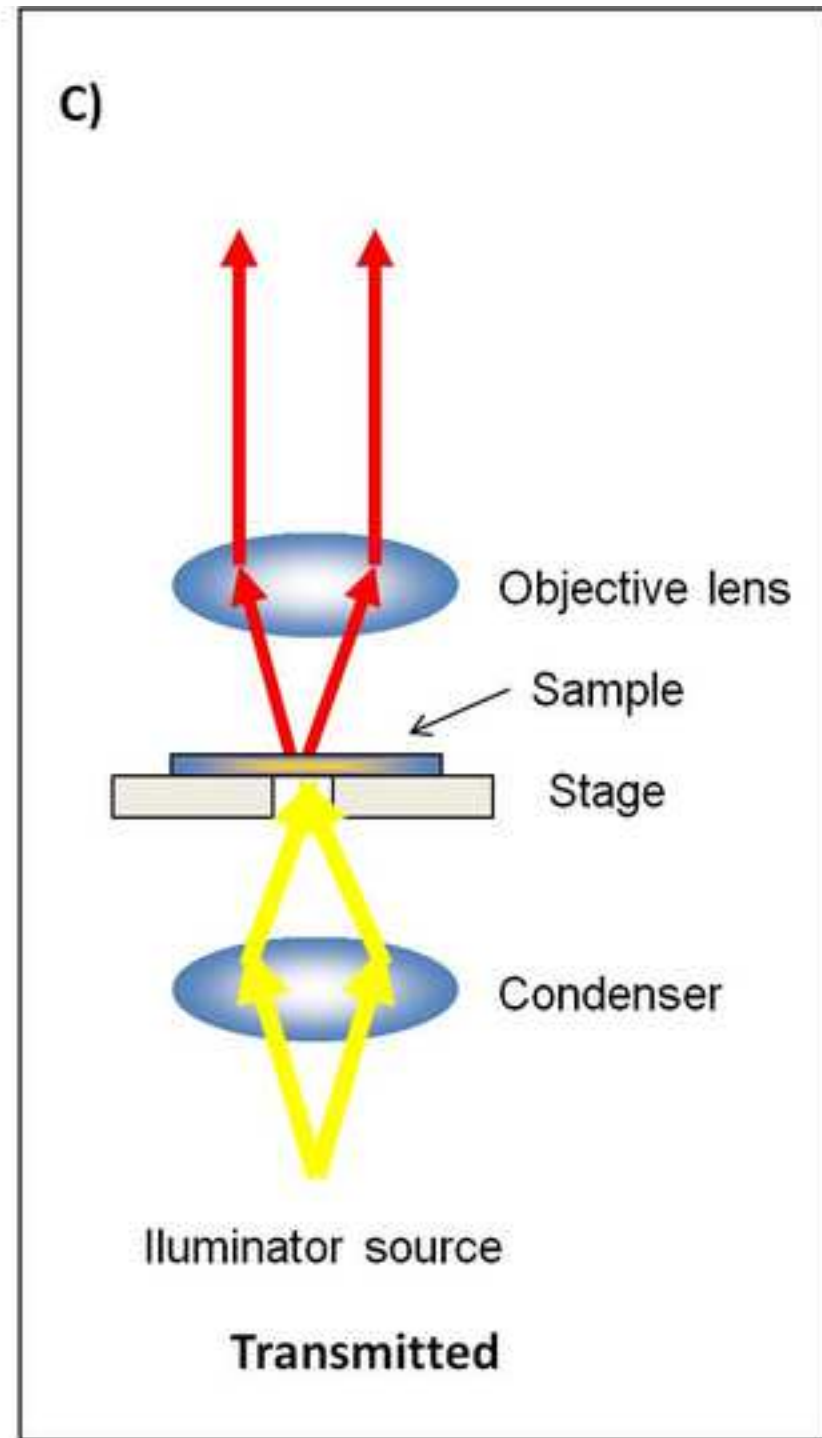
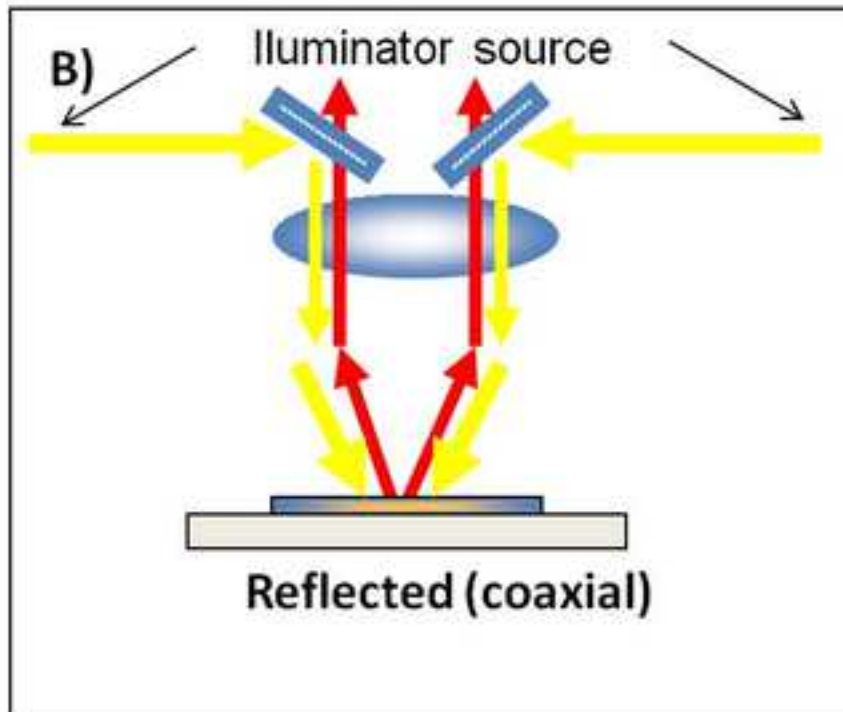
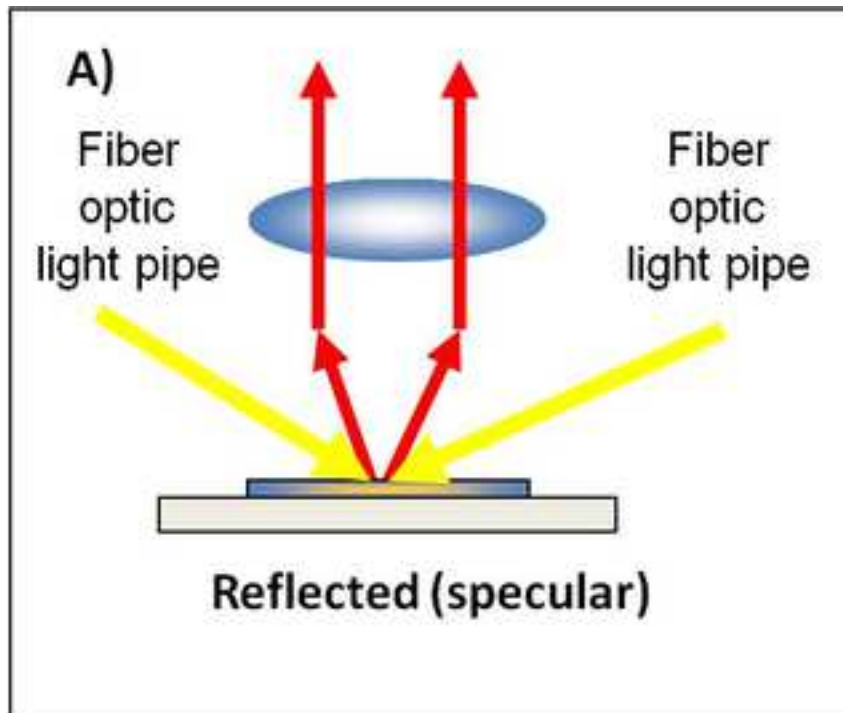


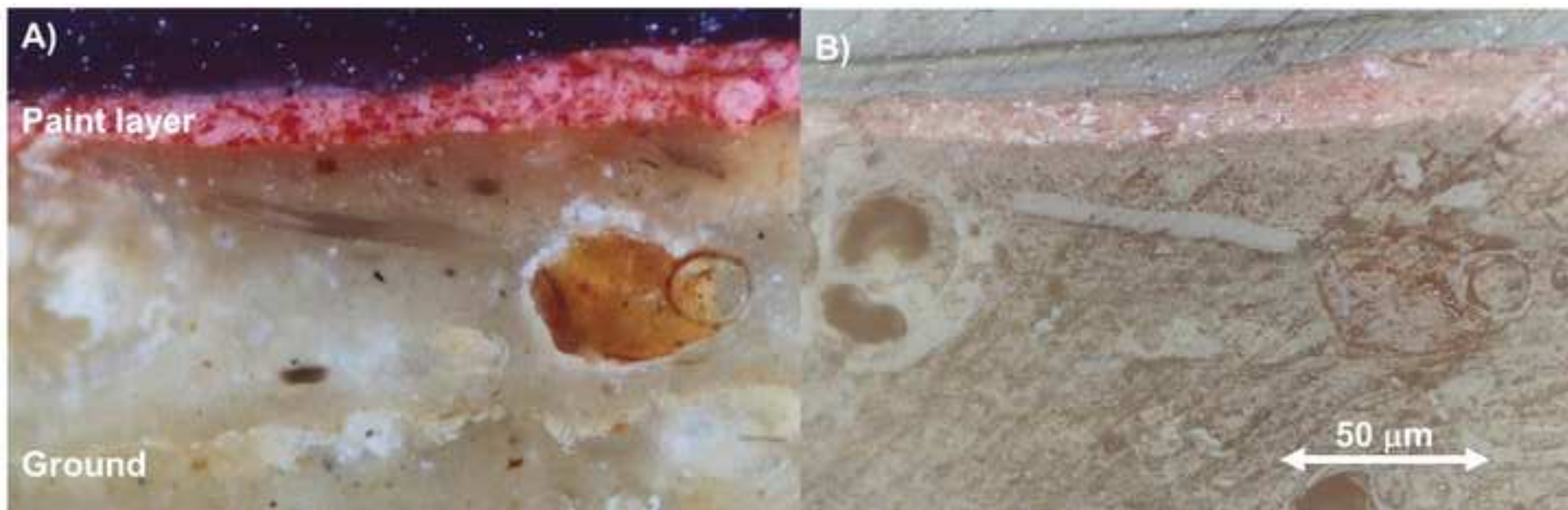


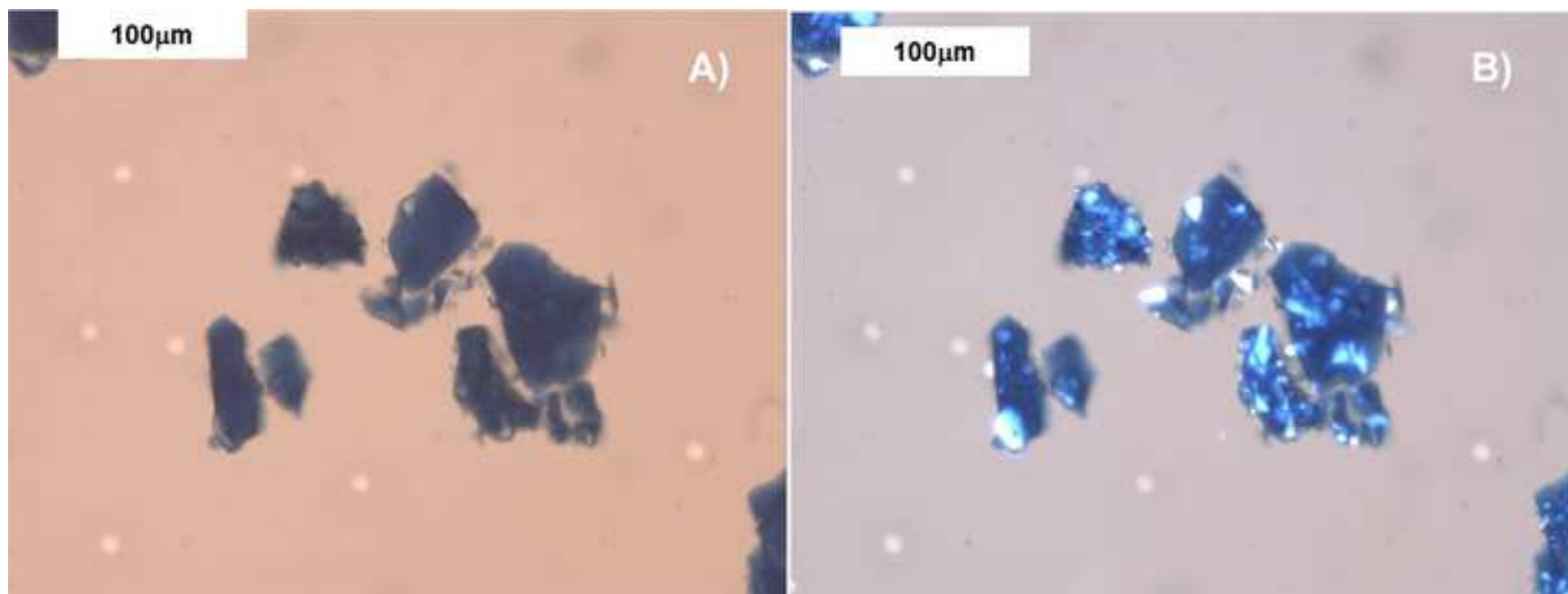


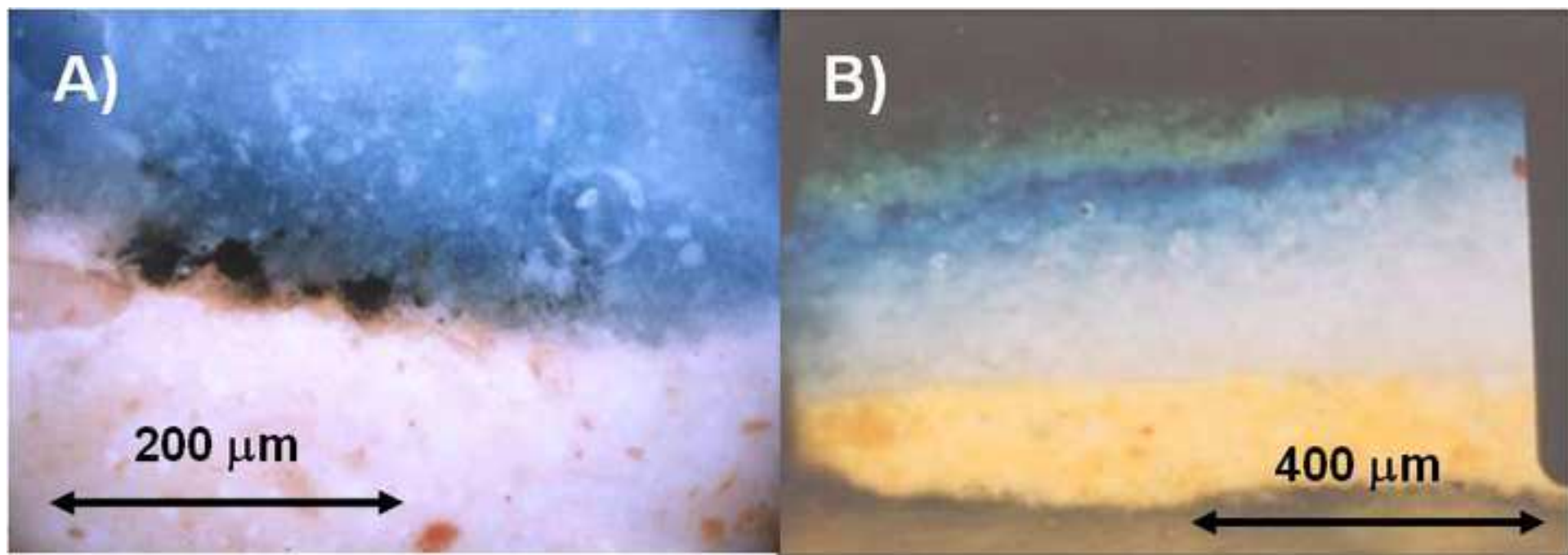




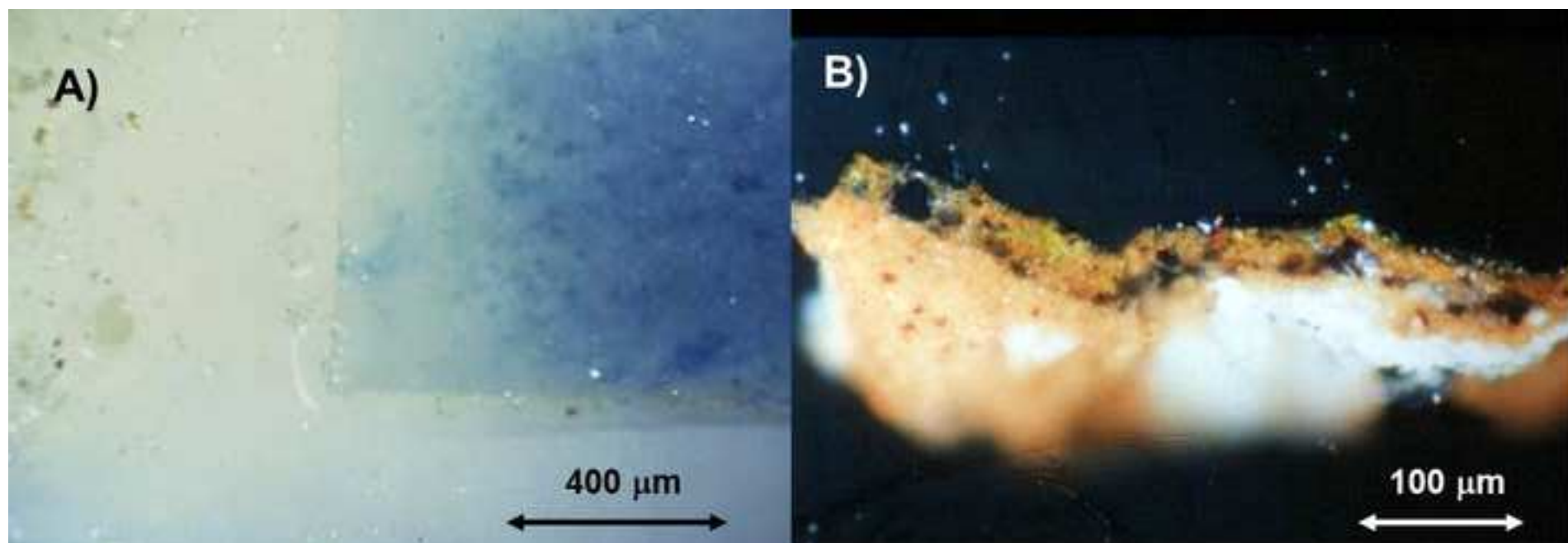


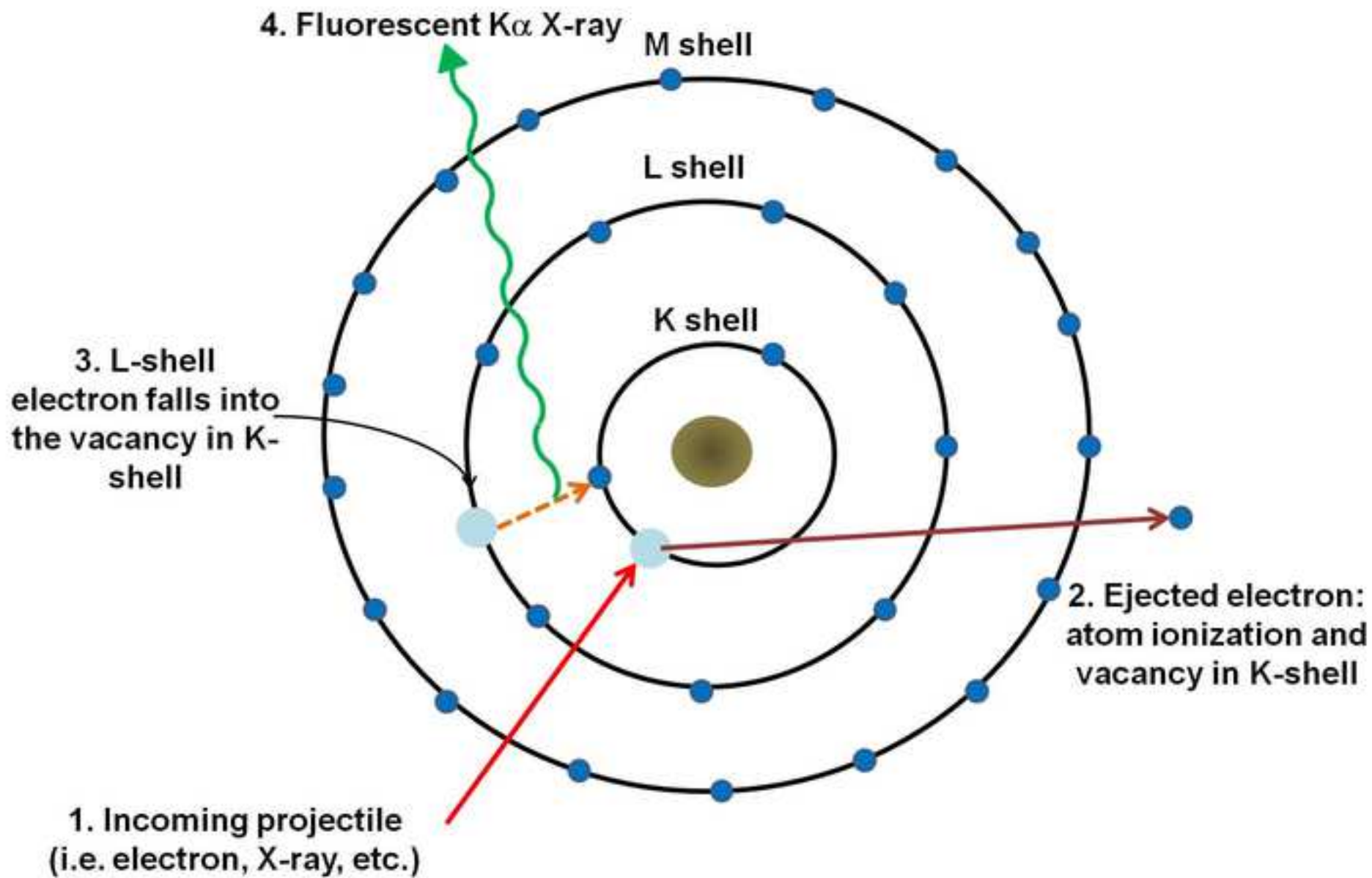


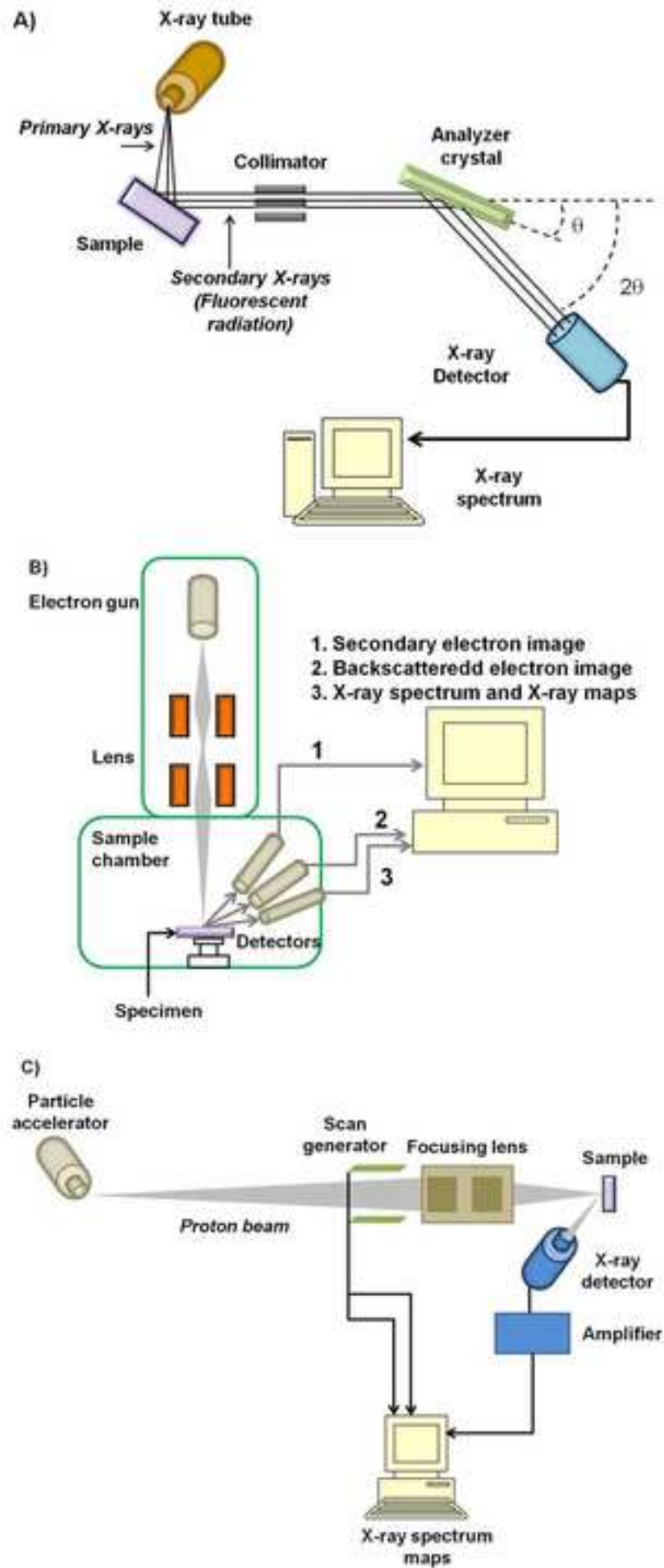


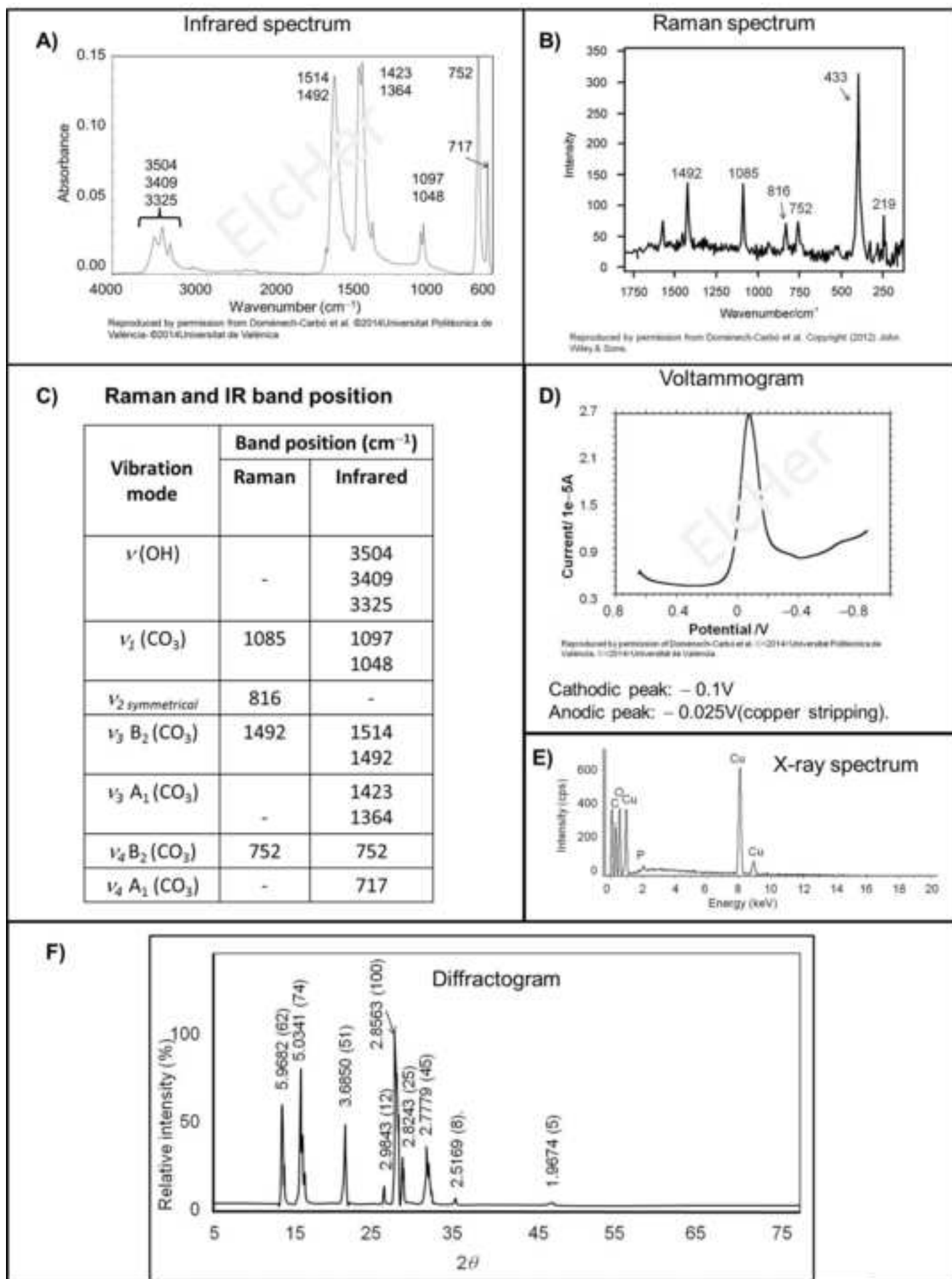


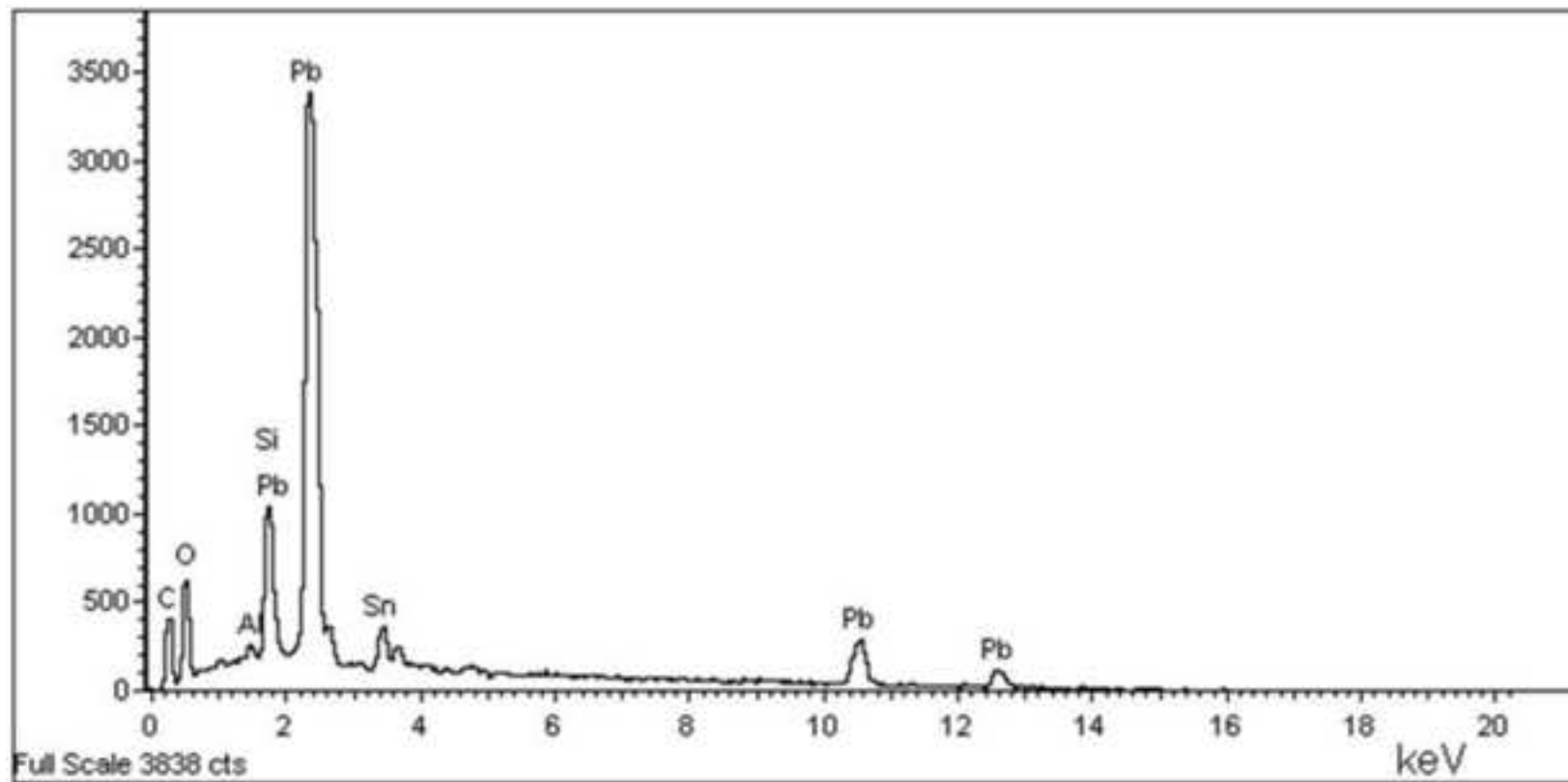


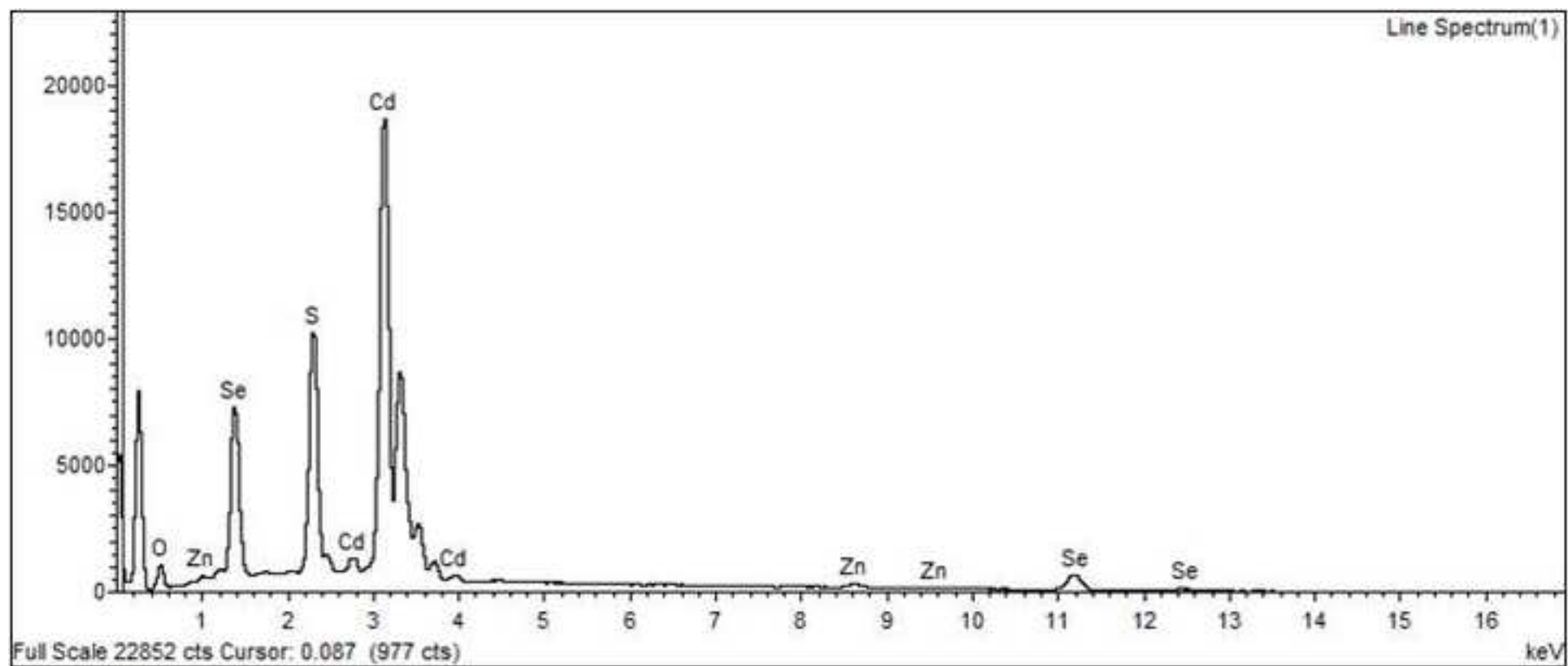




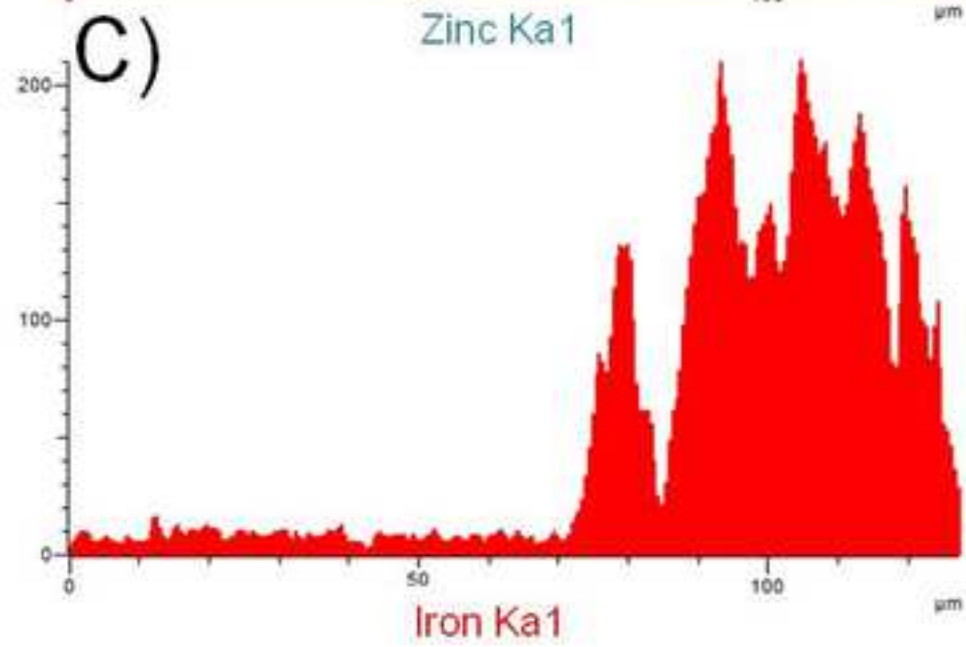
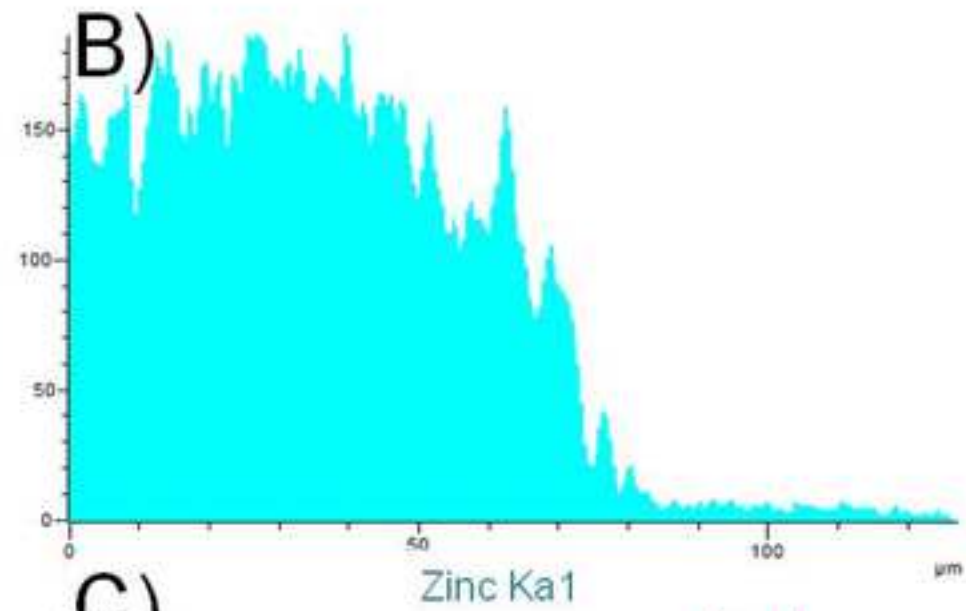
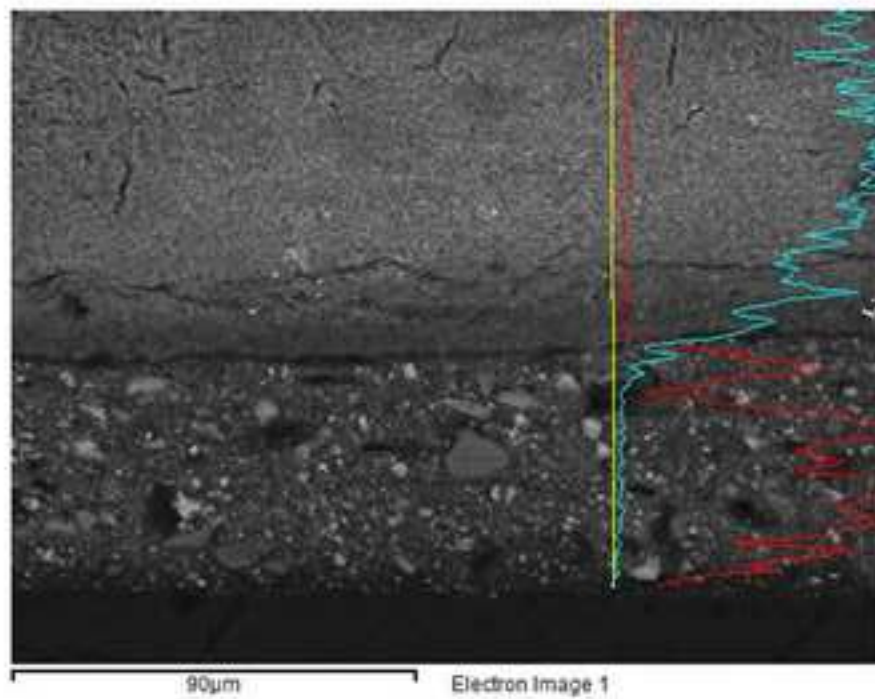


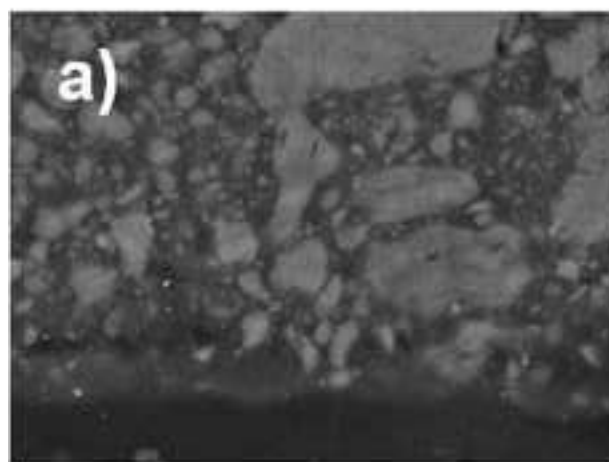




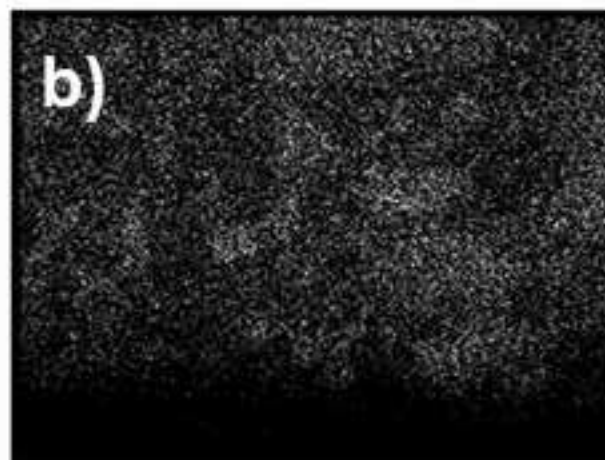


A)

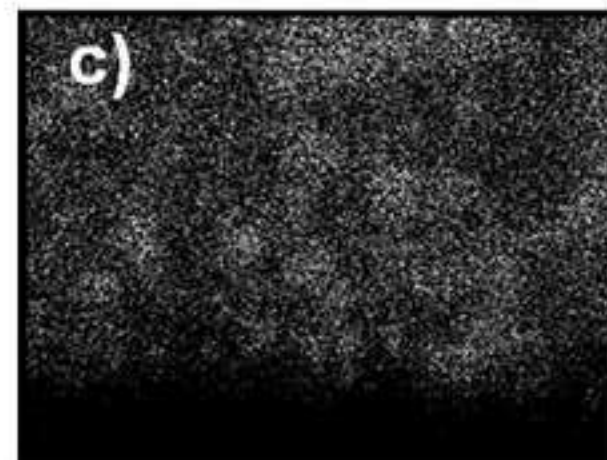




Electron Image 1

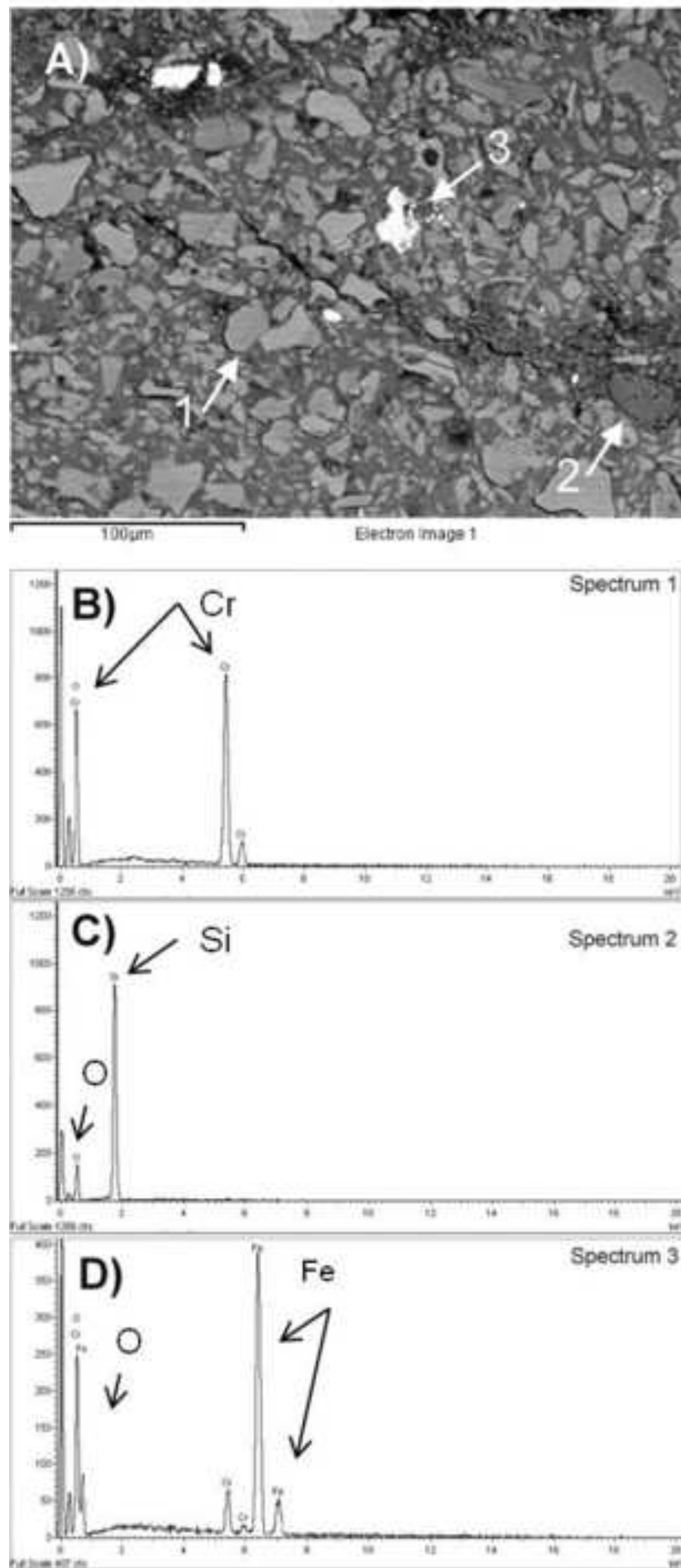


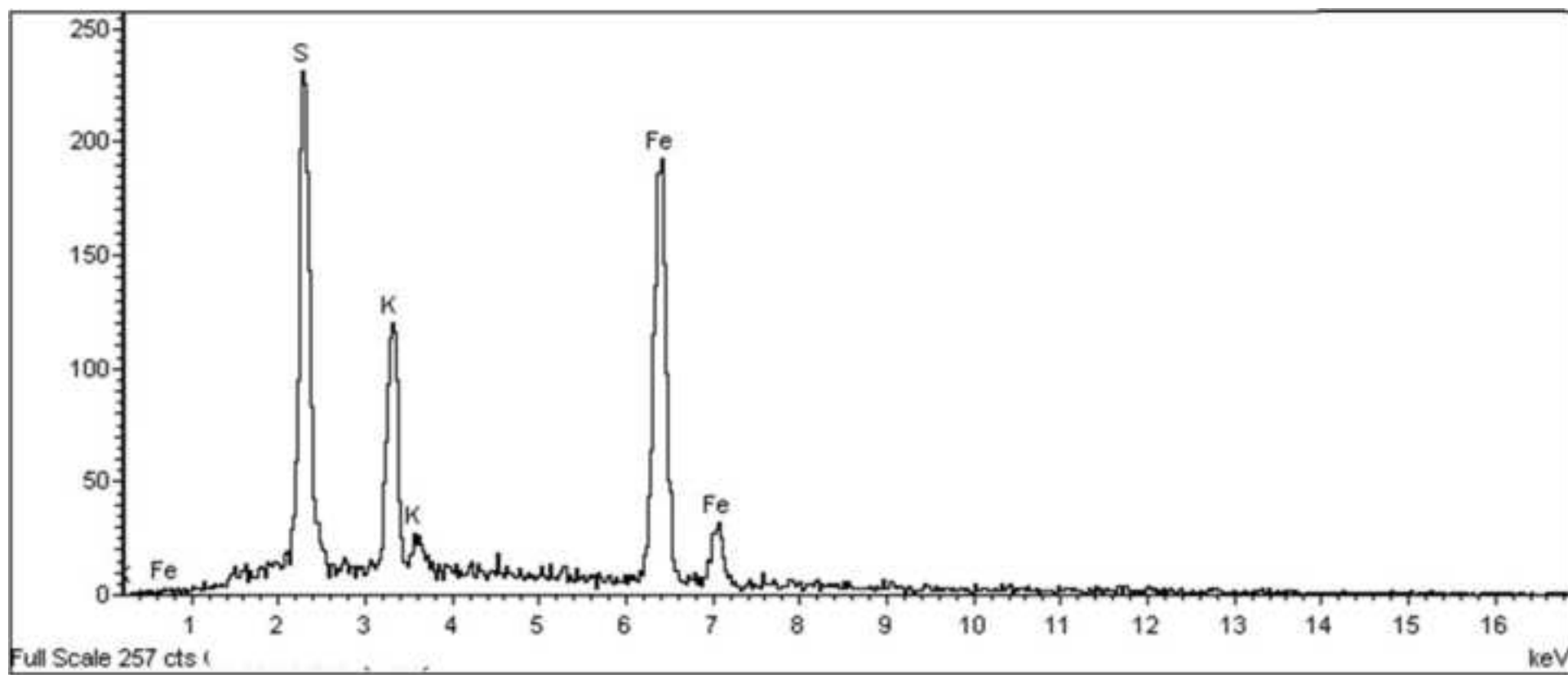
P Ka1

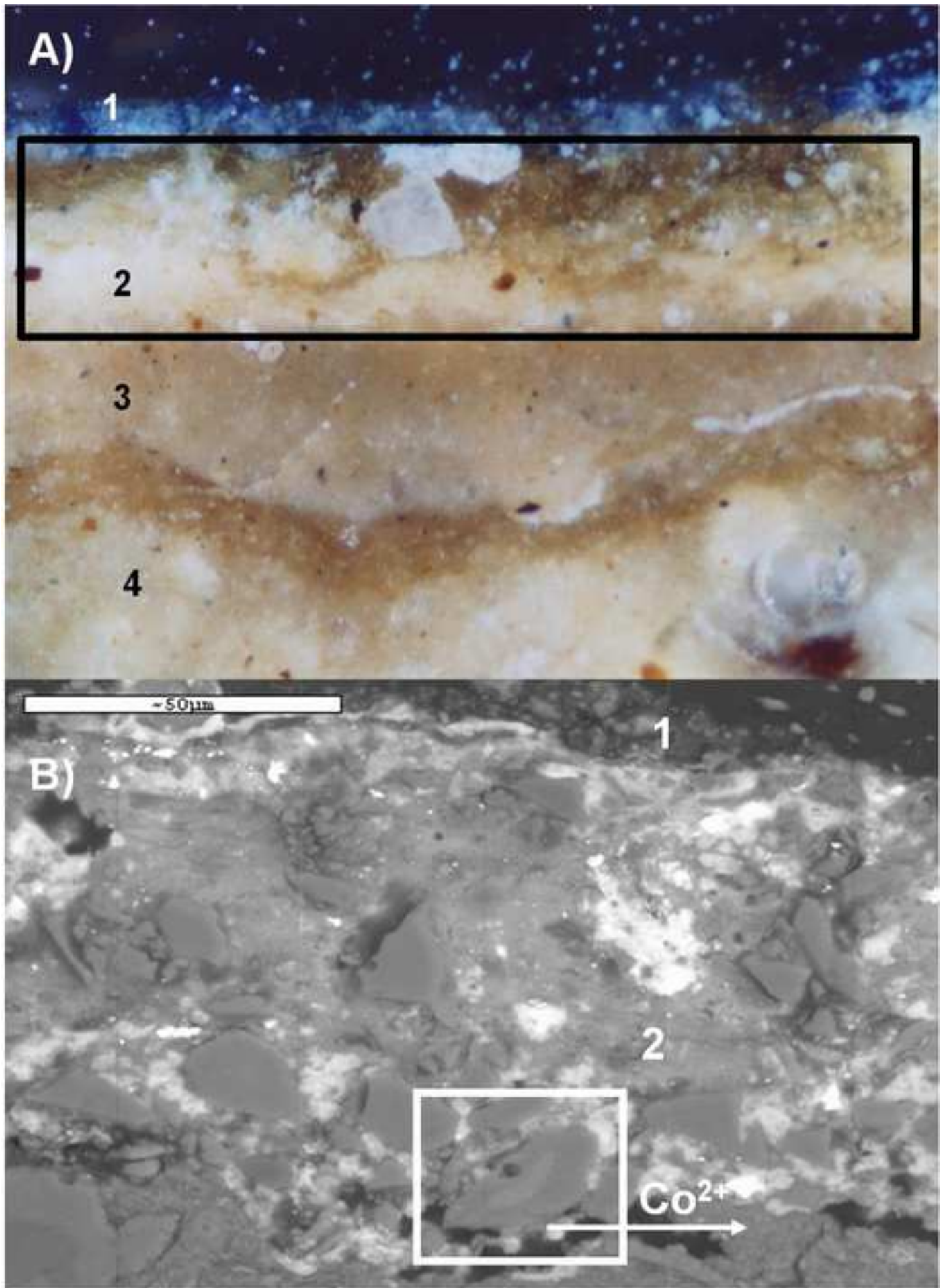


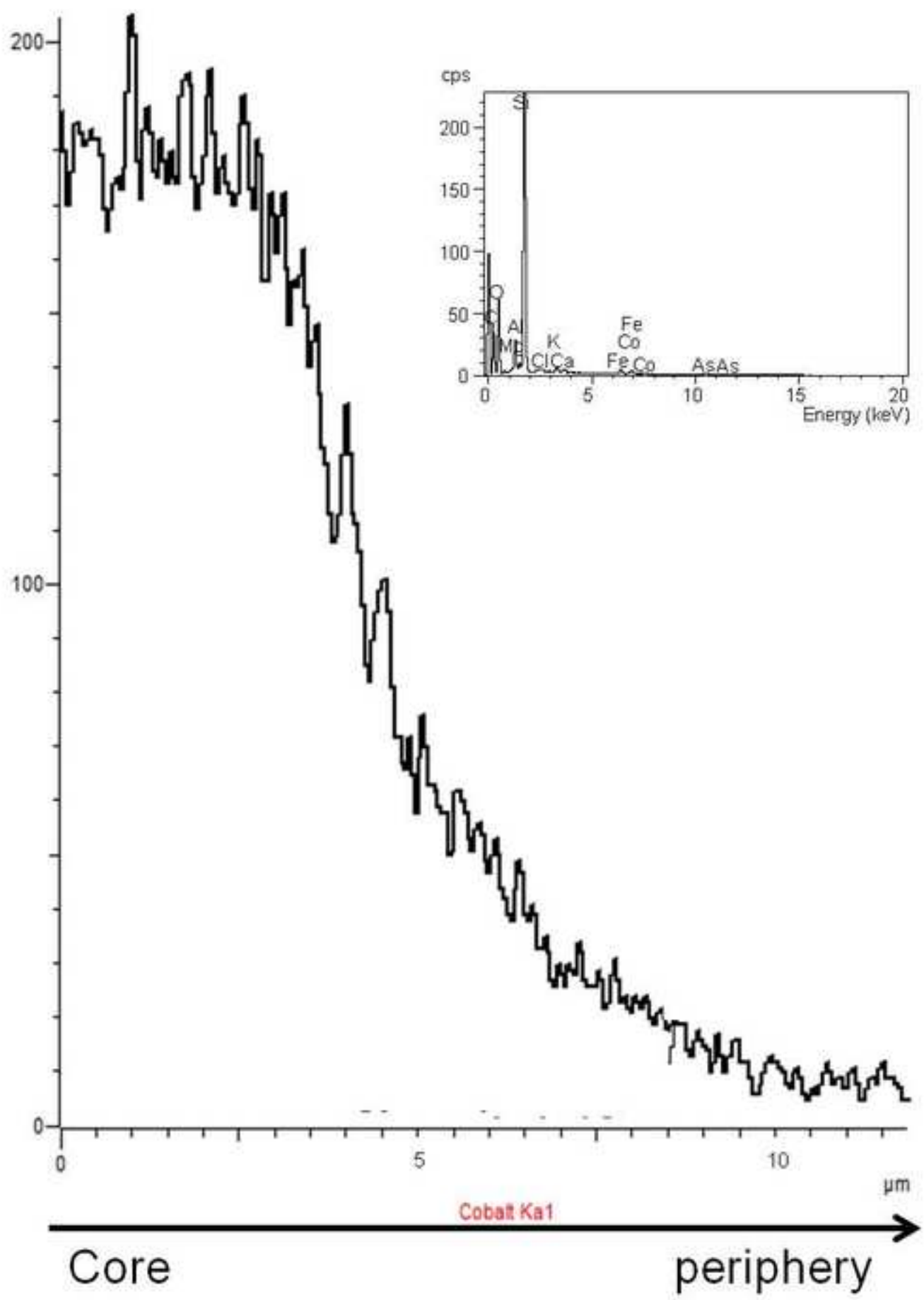
Ca Ka1

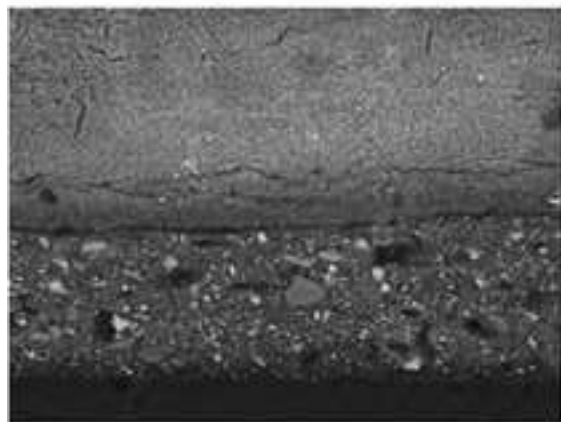




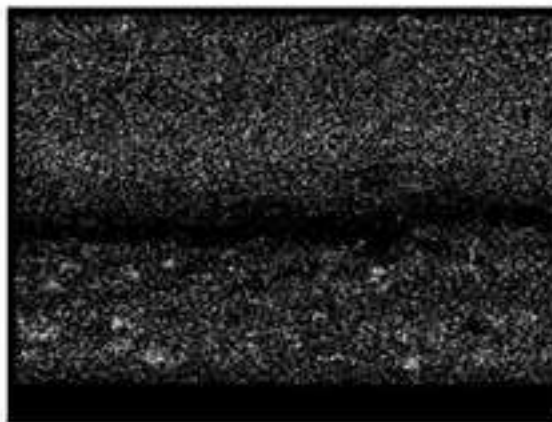




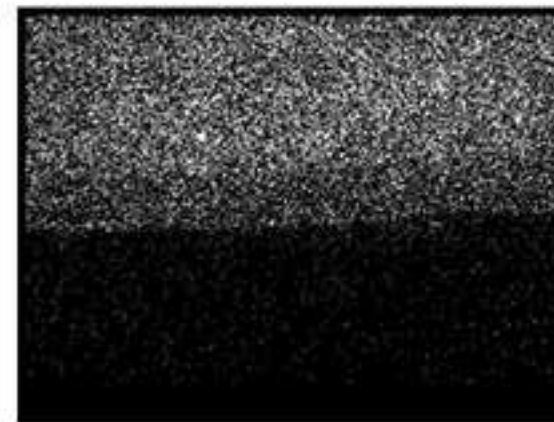




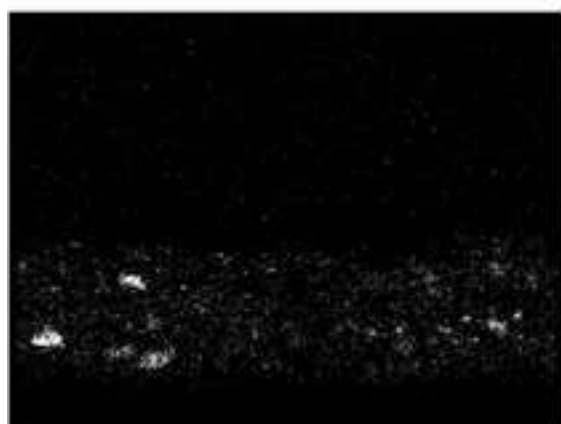
Electron Image 1



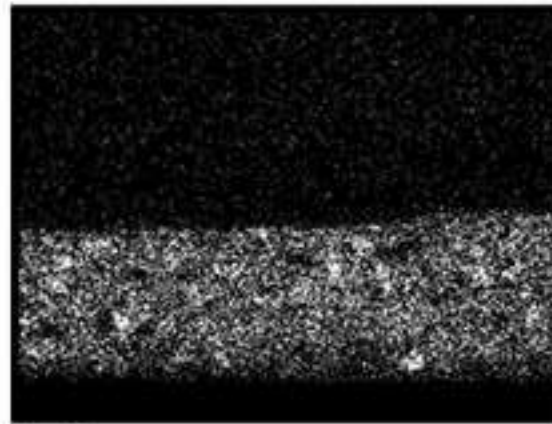
O Ka1



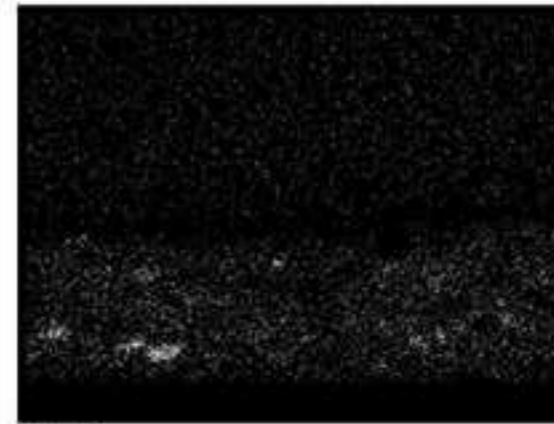
Zn Ka1



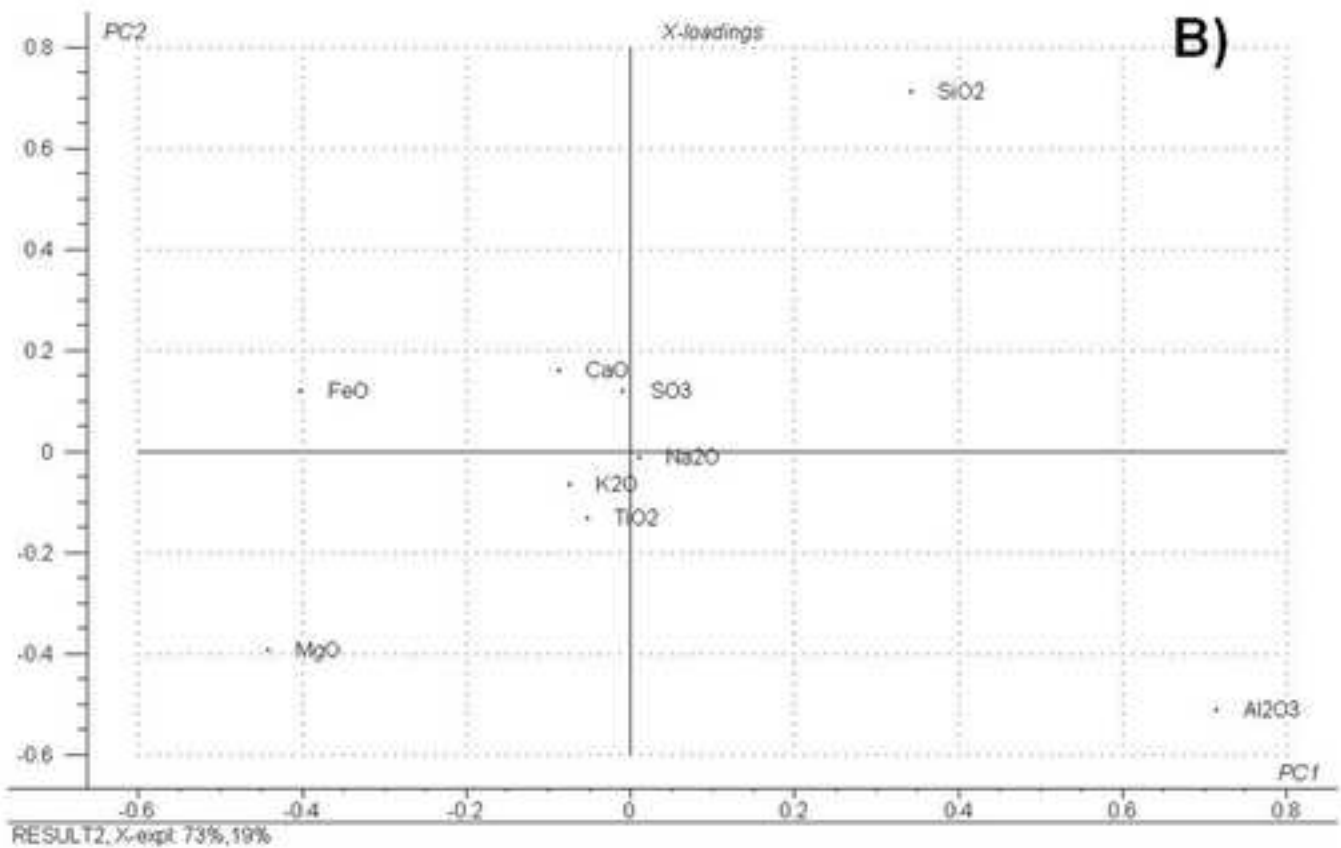
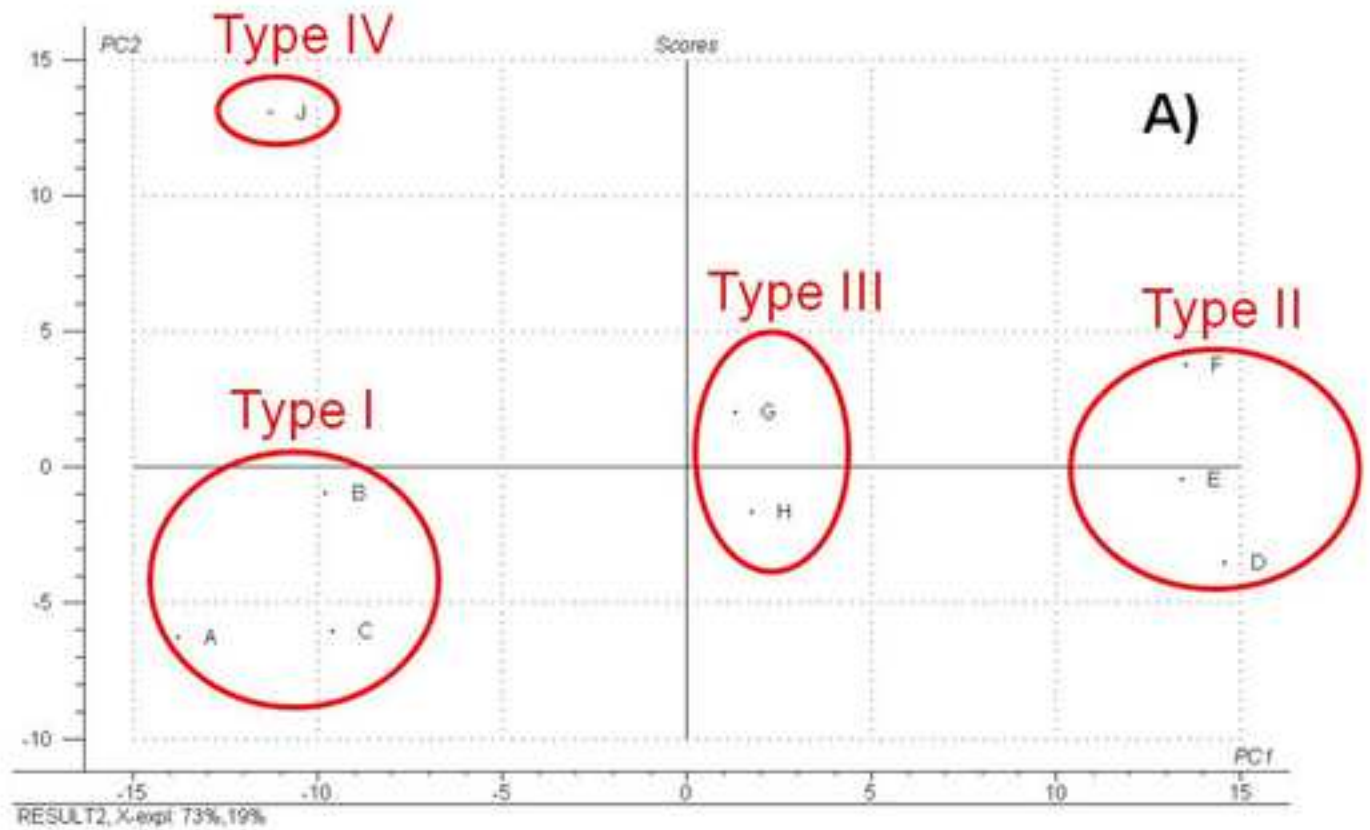
Si Ka1



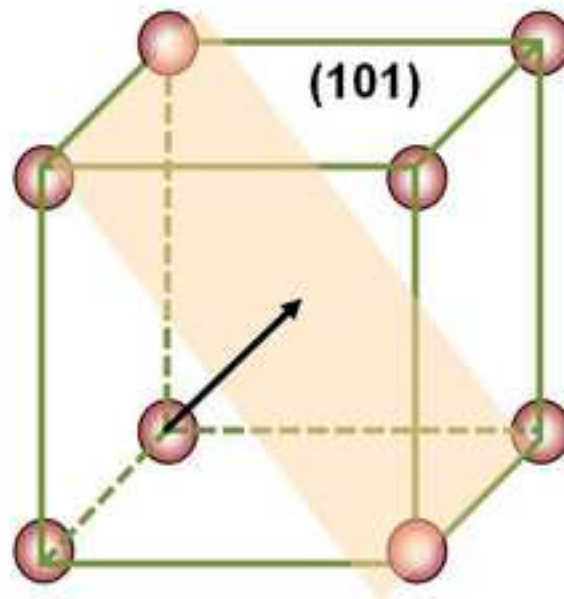
Fe Ka1



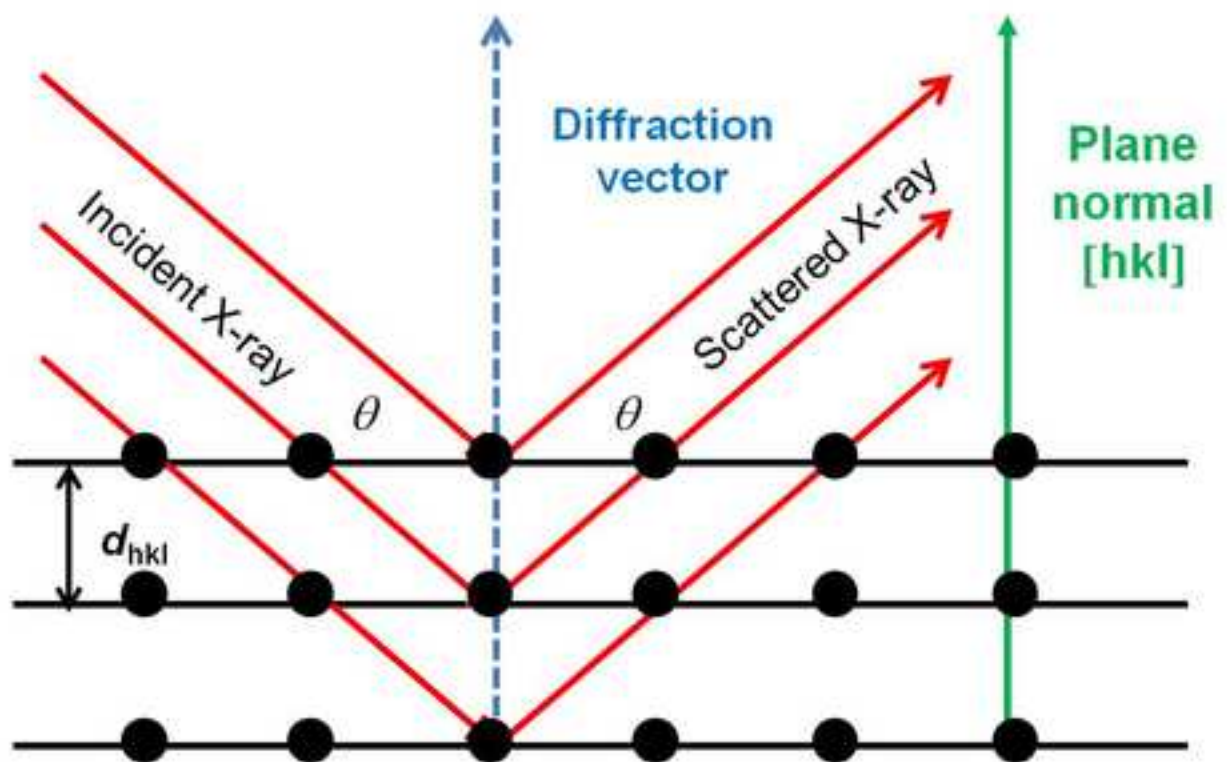
Al Ka1

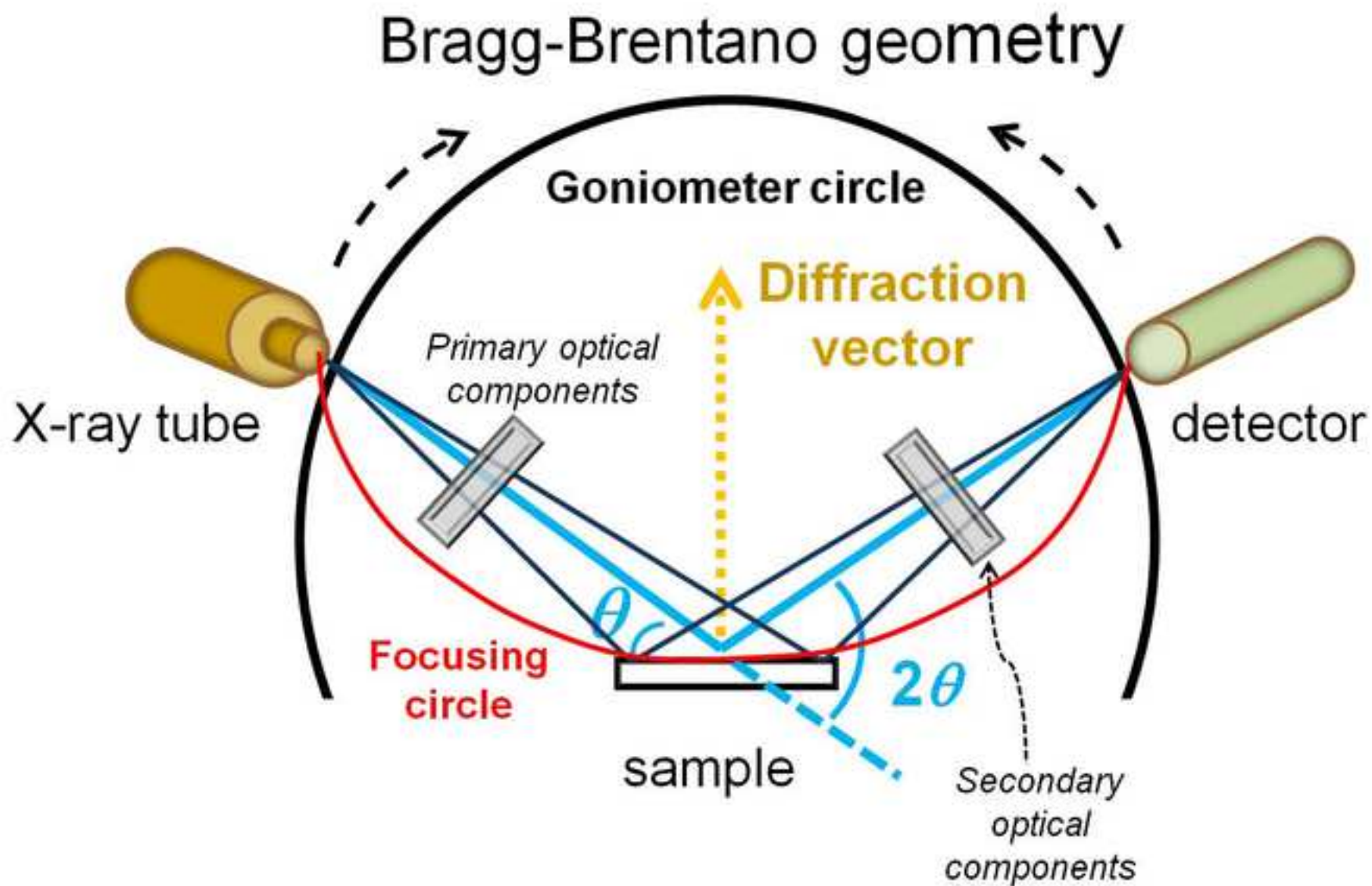


A)

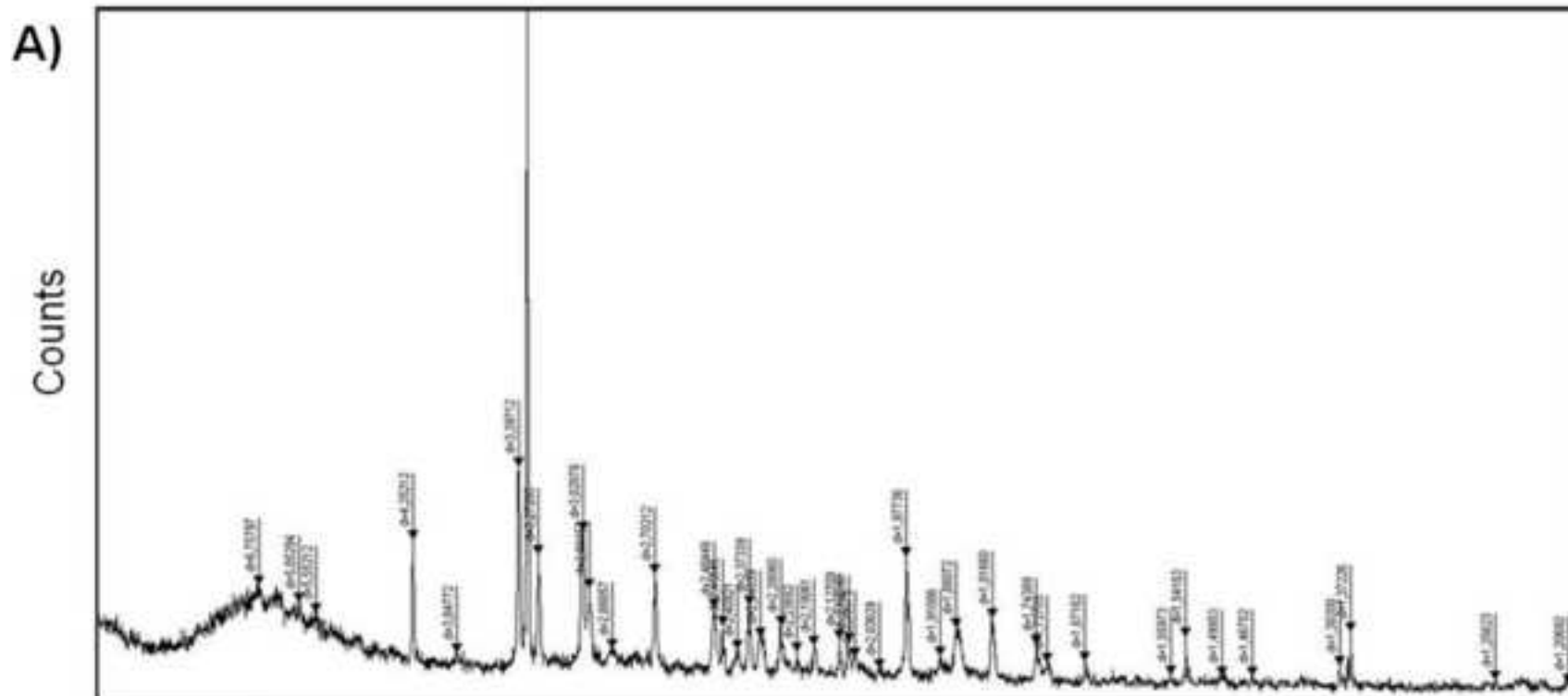


B)



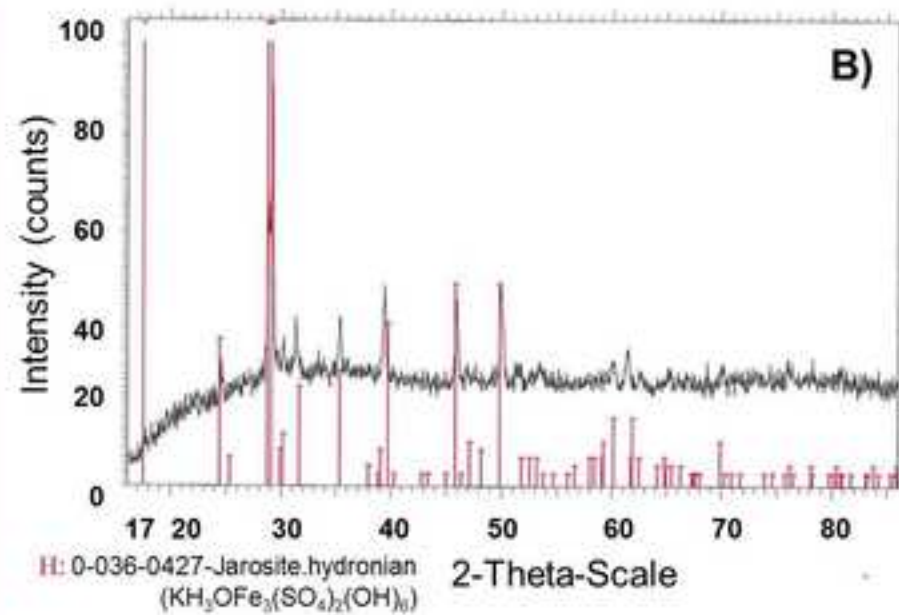
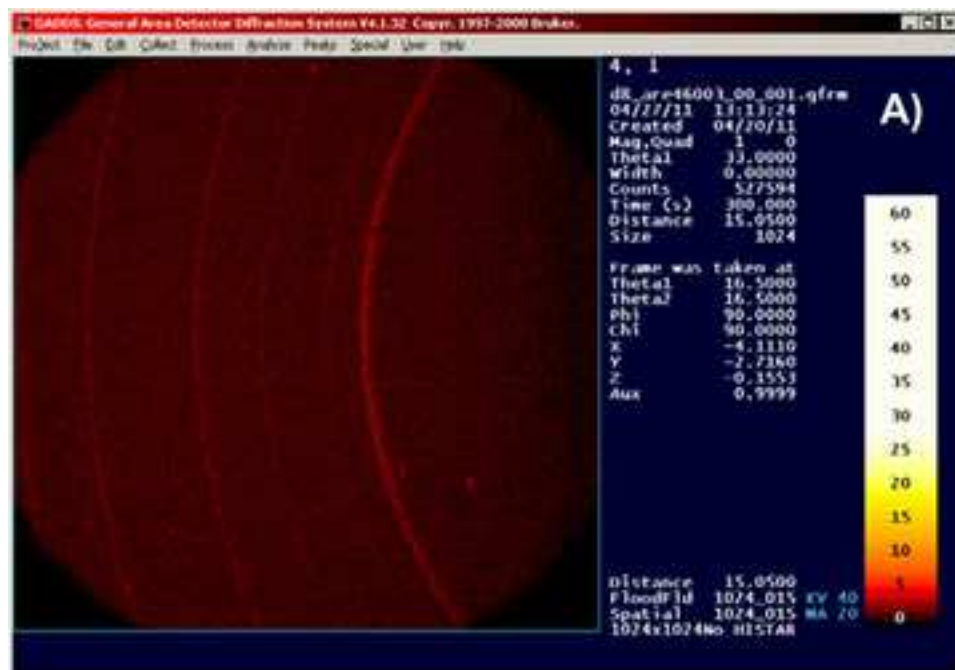


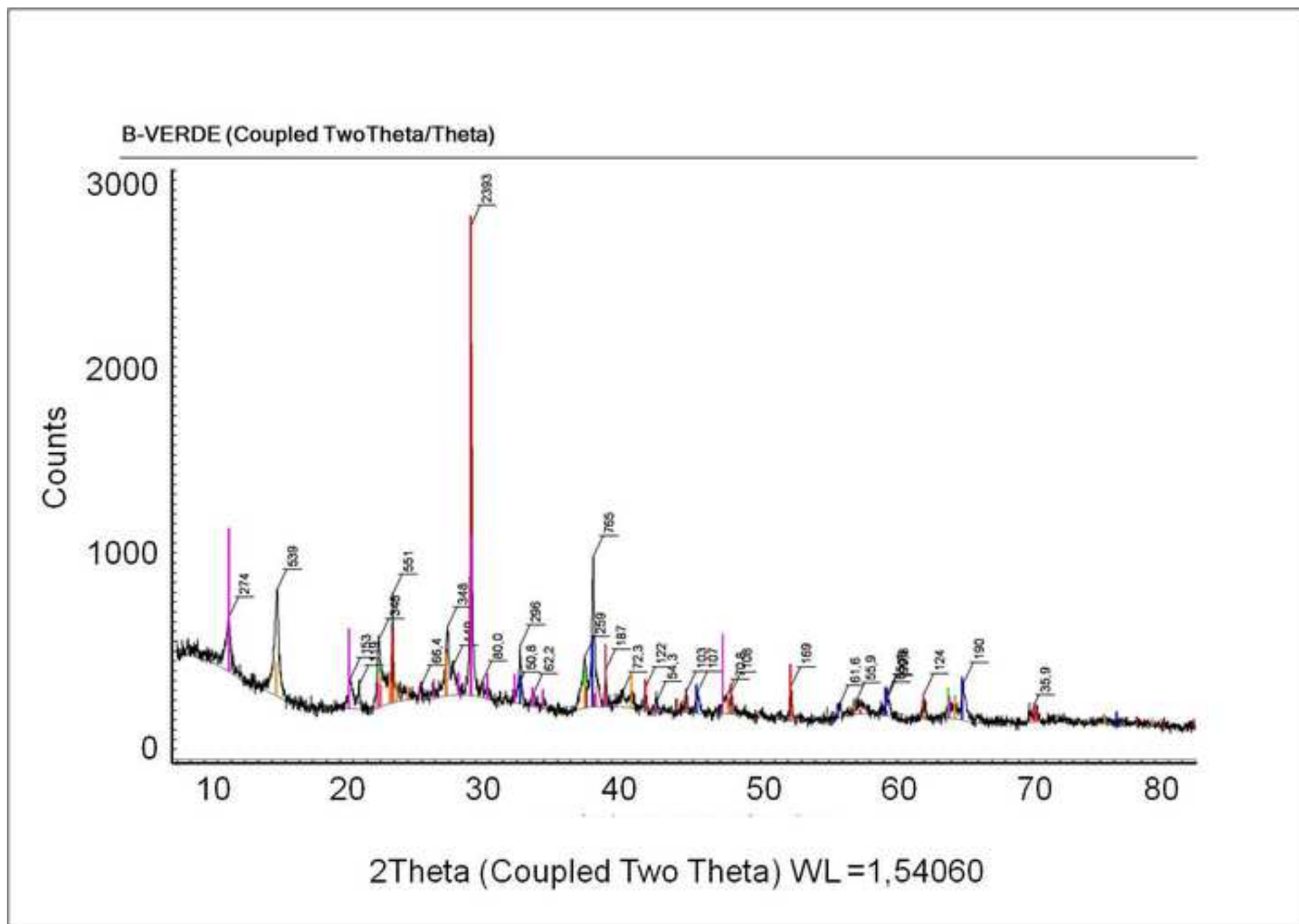


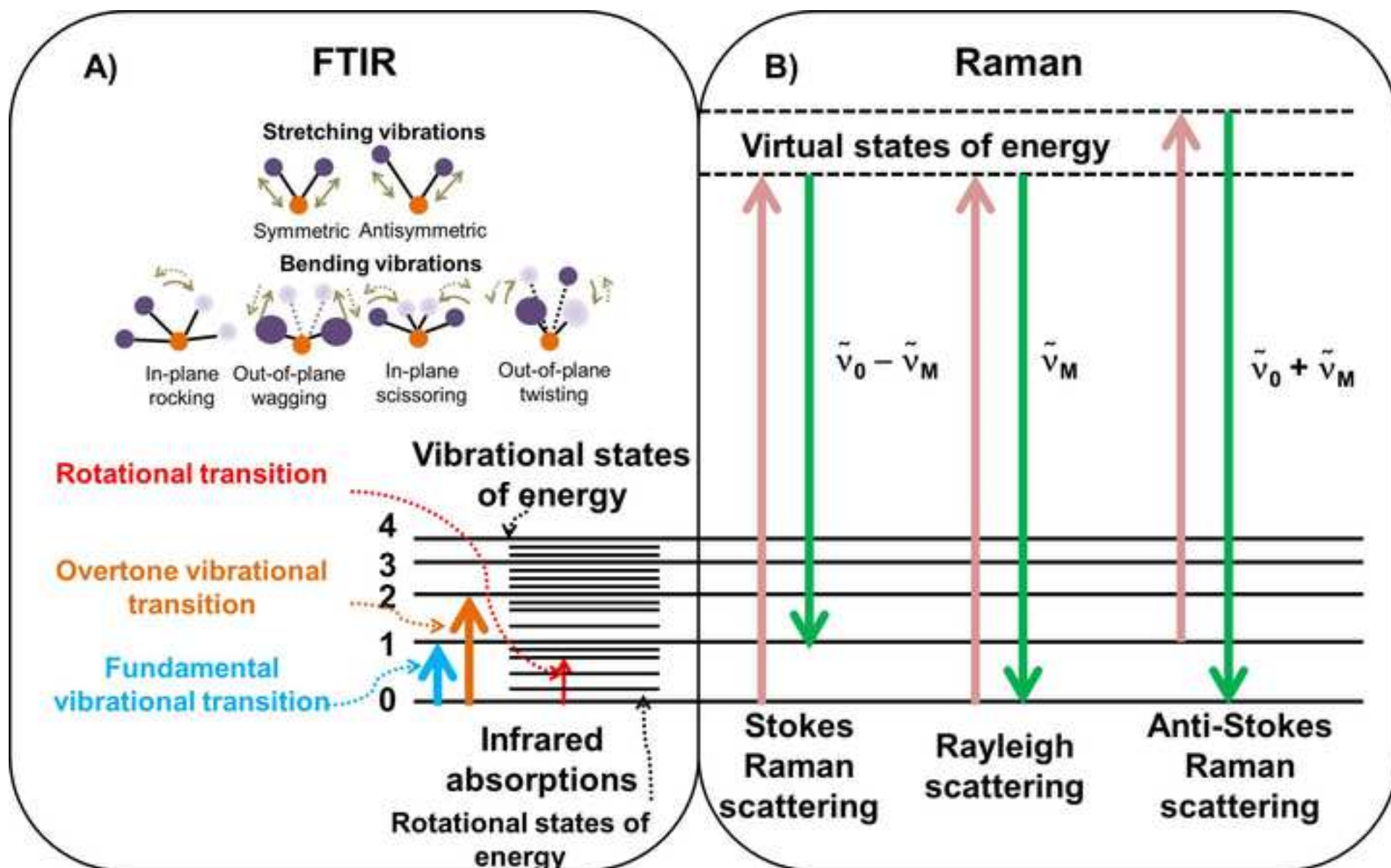


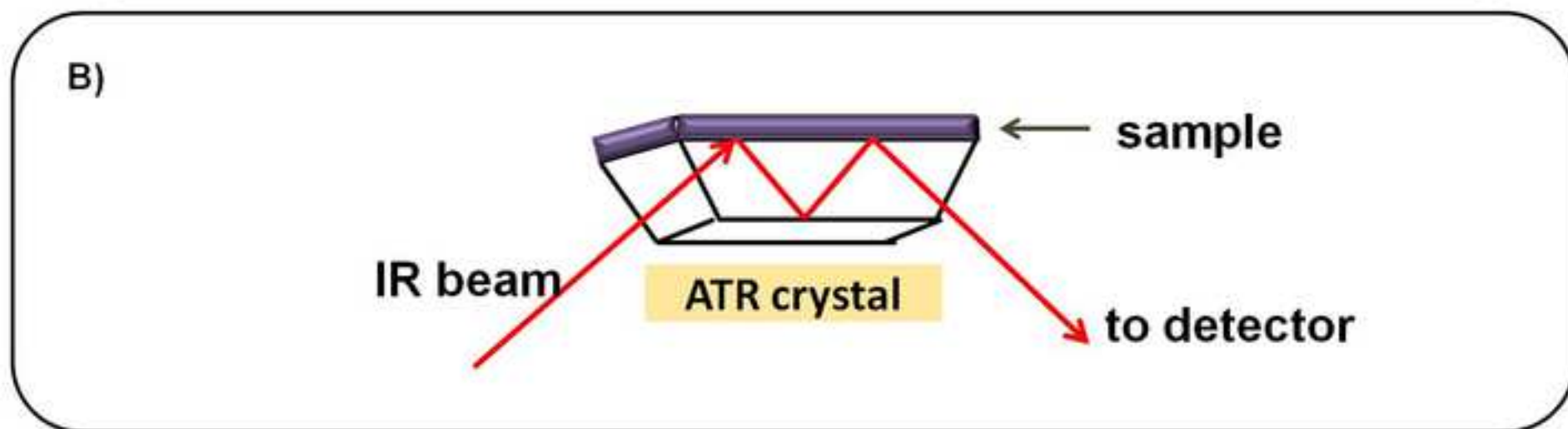
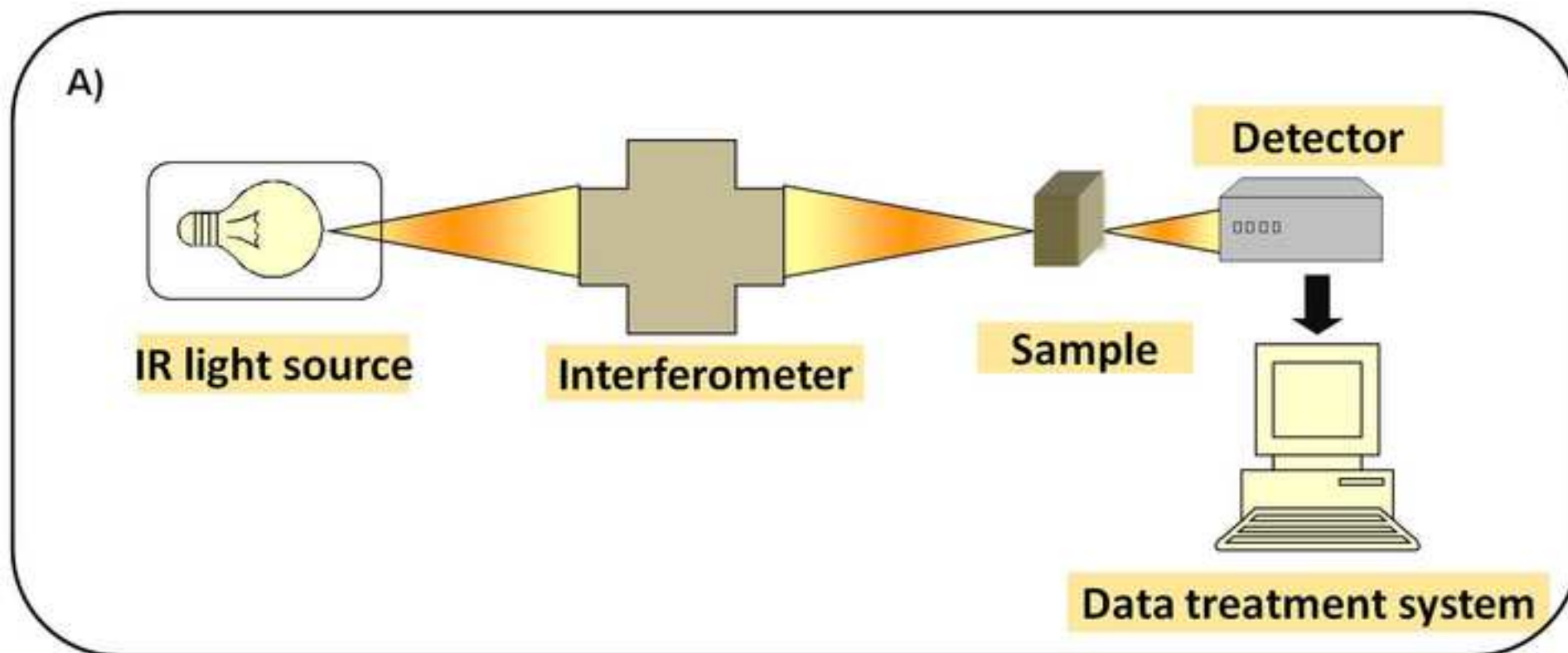
B)

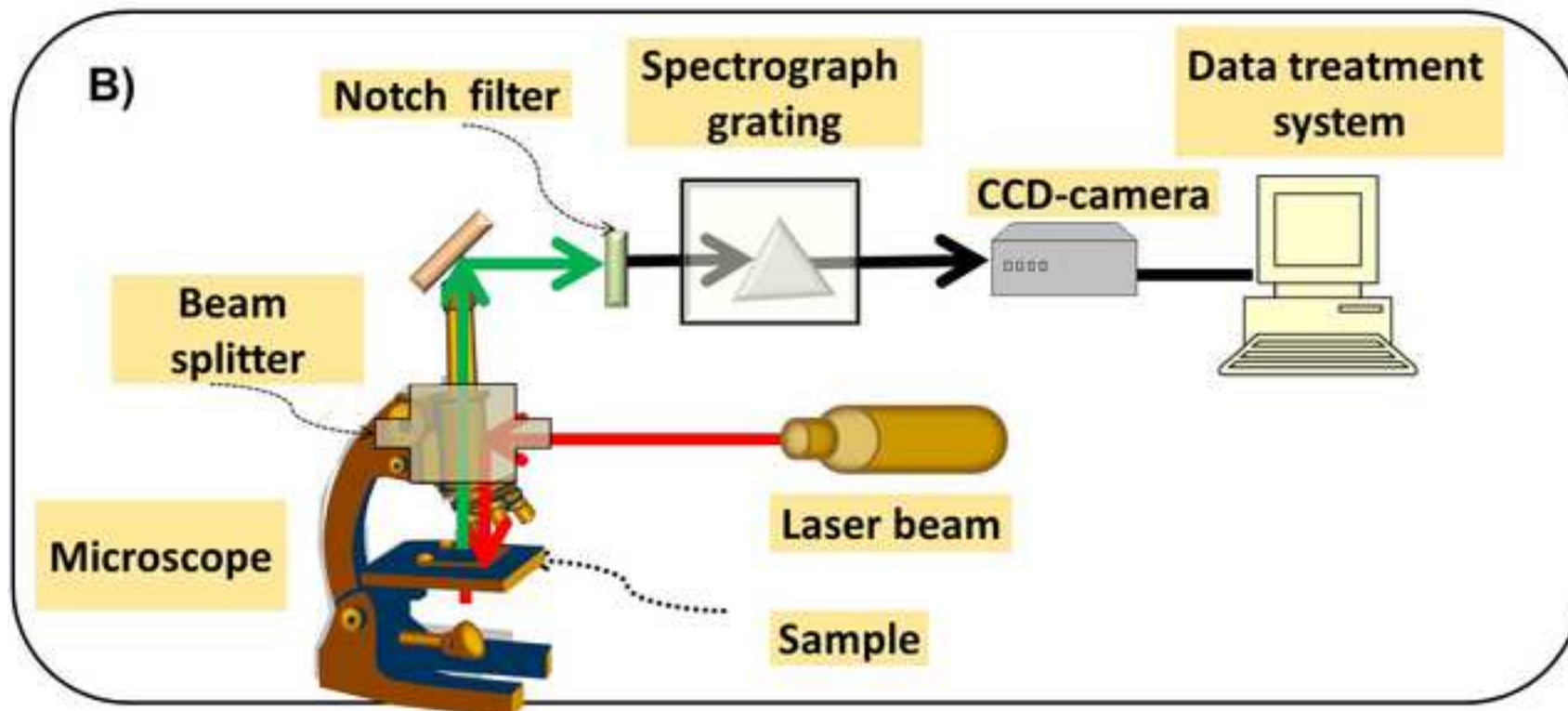
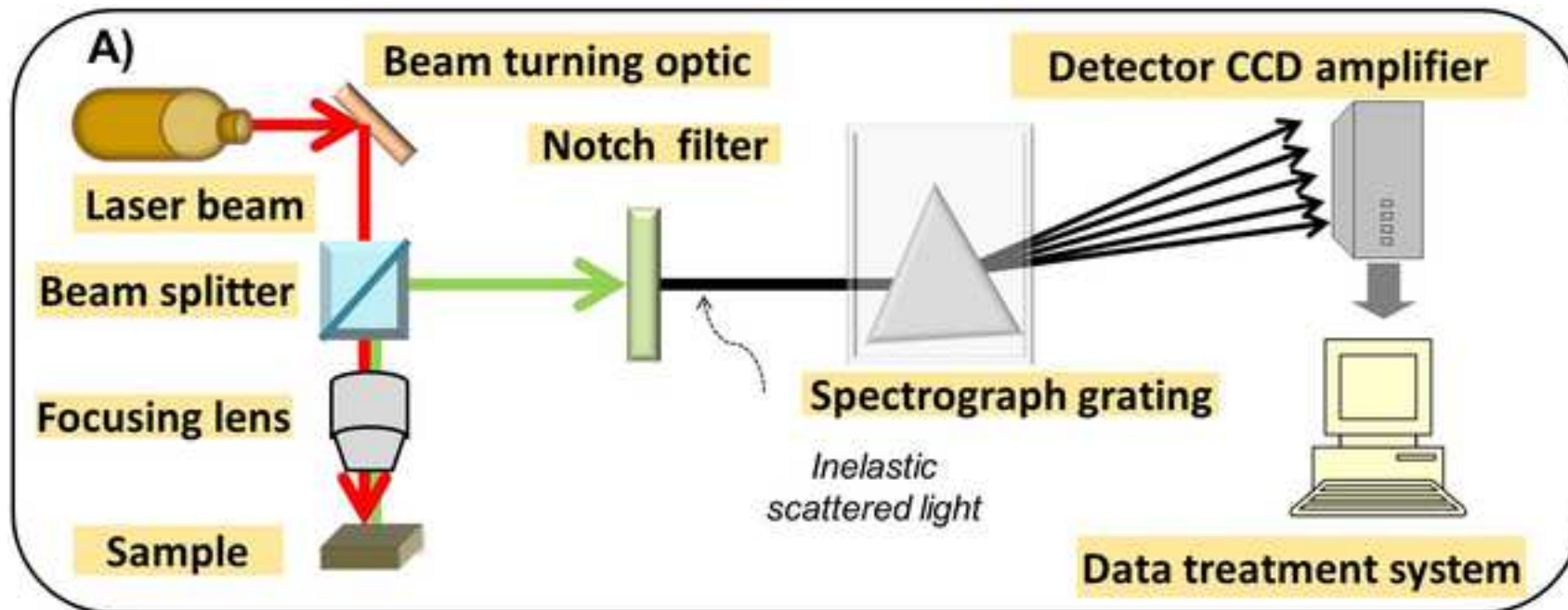
Pattern:		Radiation = 1.540560		Quality:		
((Cu,Ca) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> .nH <sub>2</sub> O)		d (Å)	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
<i>Chrysokoll</i>		10.058232	7.5			
		4.26217	33.6			
		3.34669	100.0			
		3.15533	10.3			
Lattice:	Mol. Weight =	2.46003	6.6			
		2.28325	10.1			
<i>Purchased by: Kremer Pigmente, ref: 10350</i>		2.12895	8.5			
		1.98055	6.0			
		1.81852	9.4			
		1.54243	13.9			

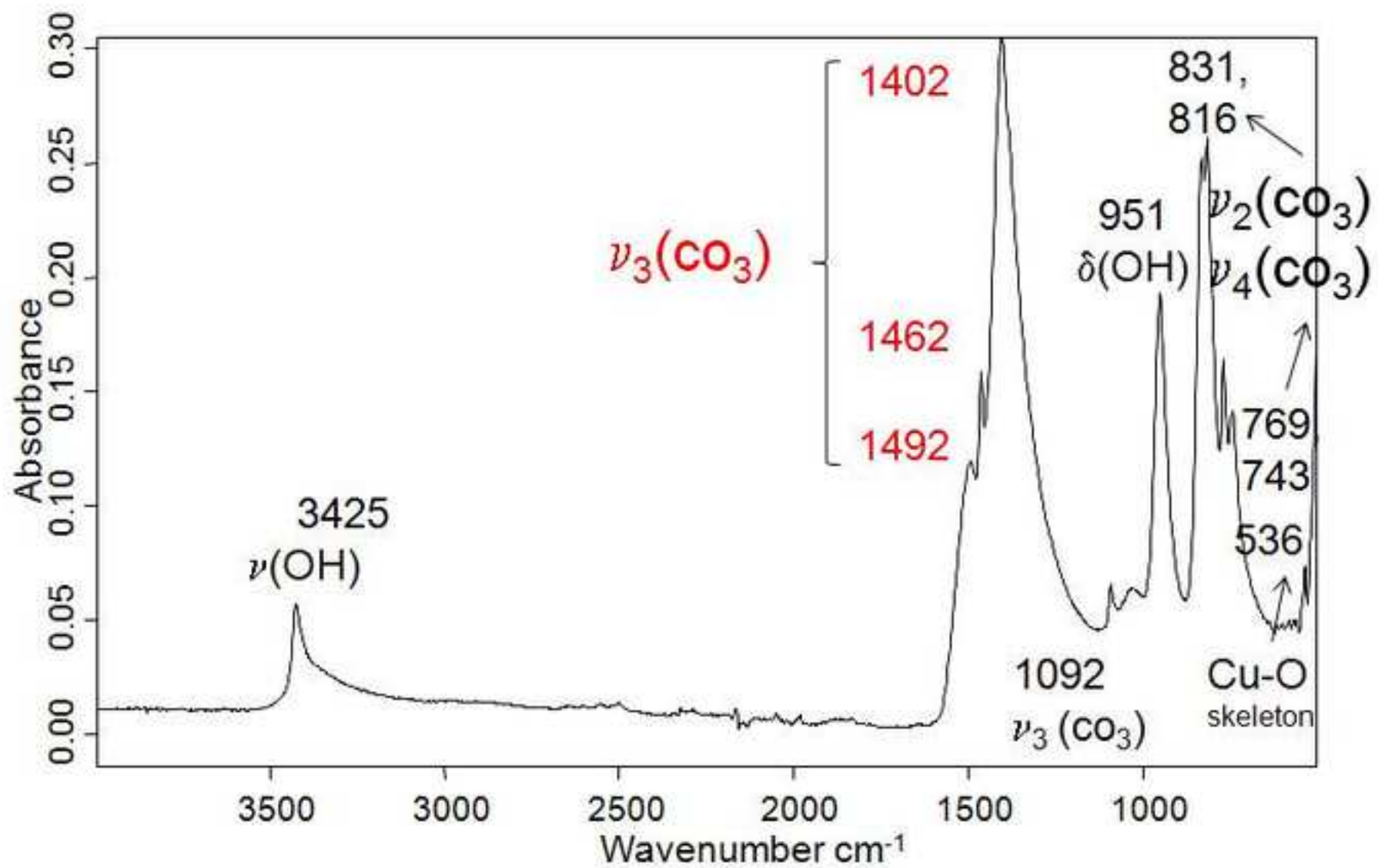


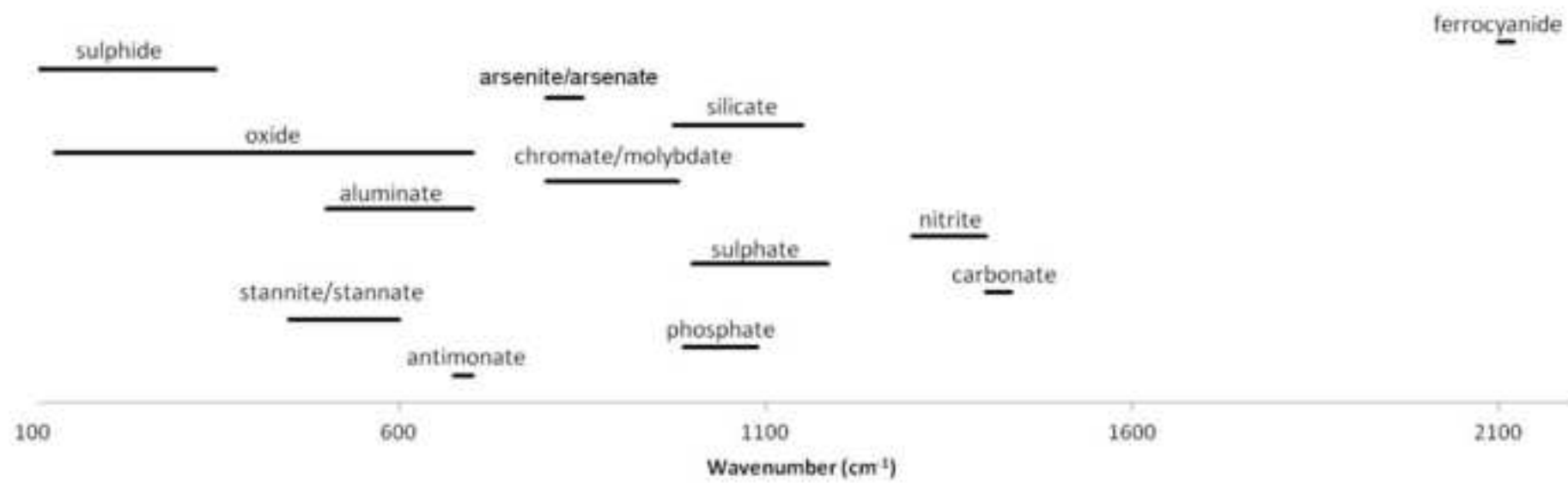




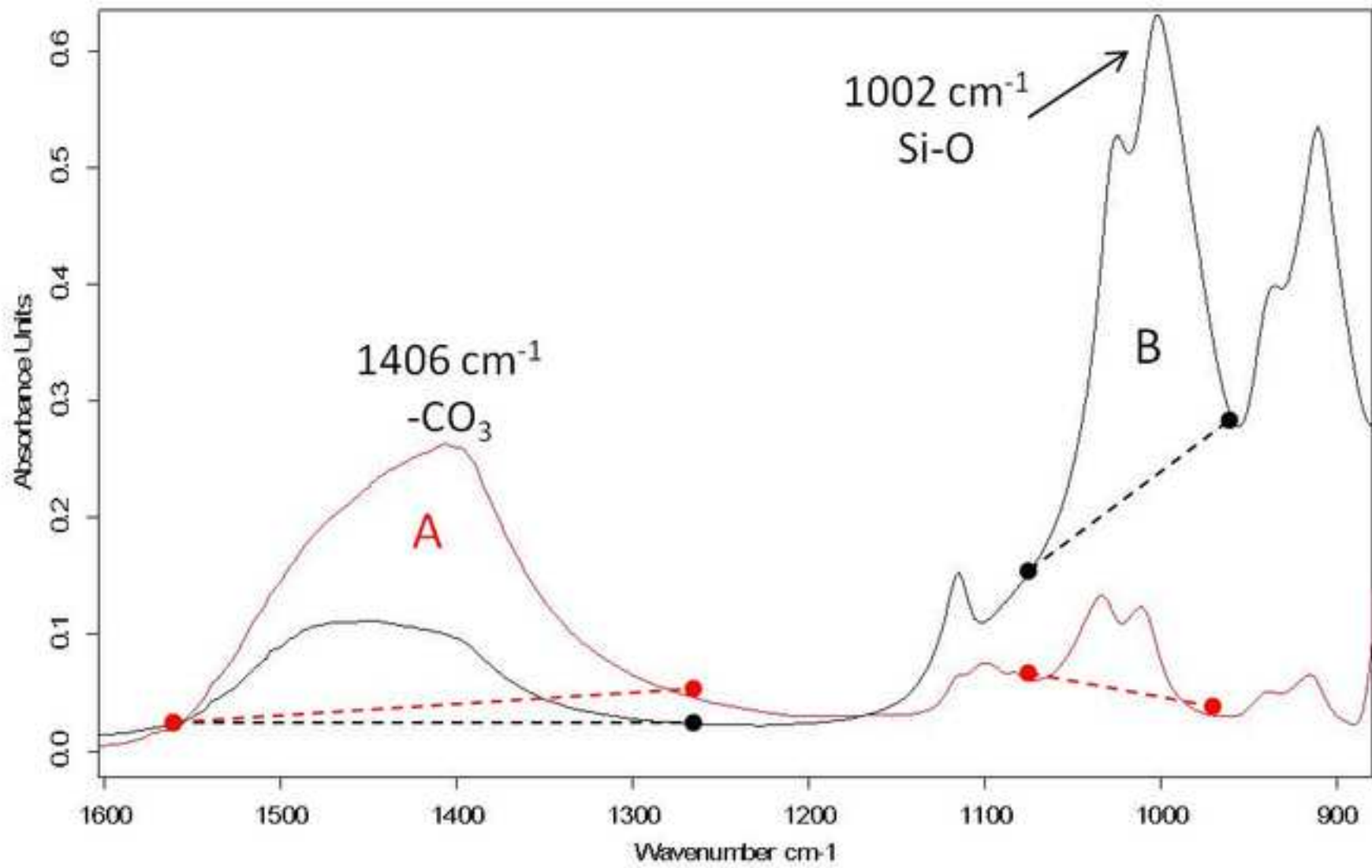


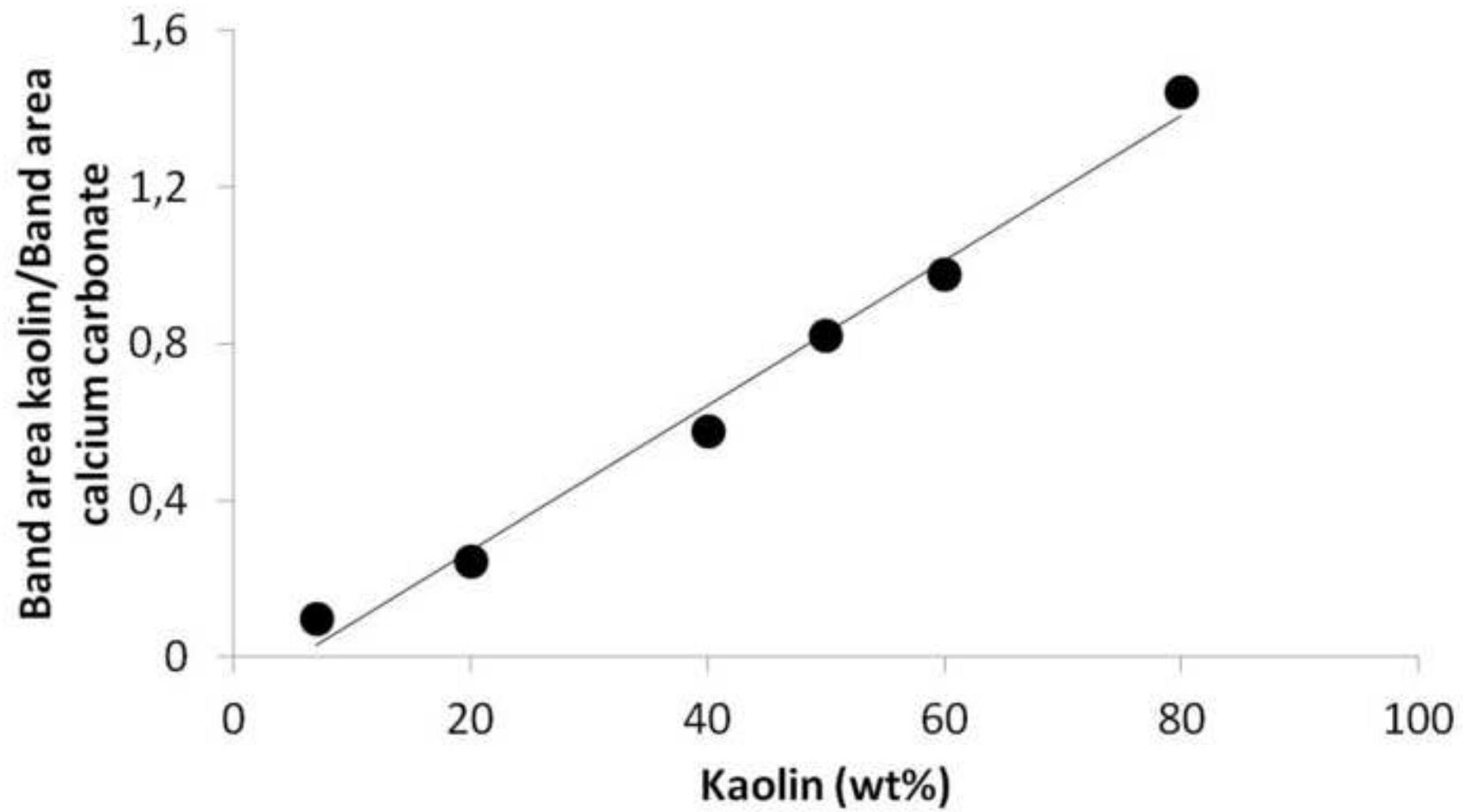


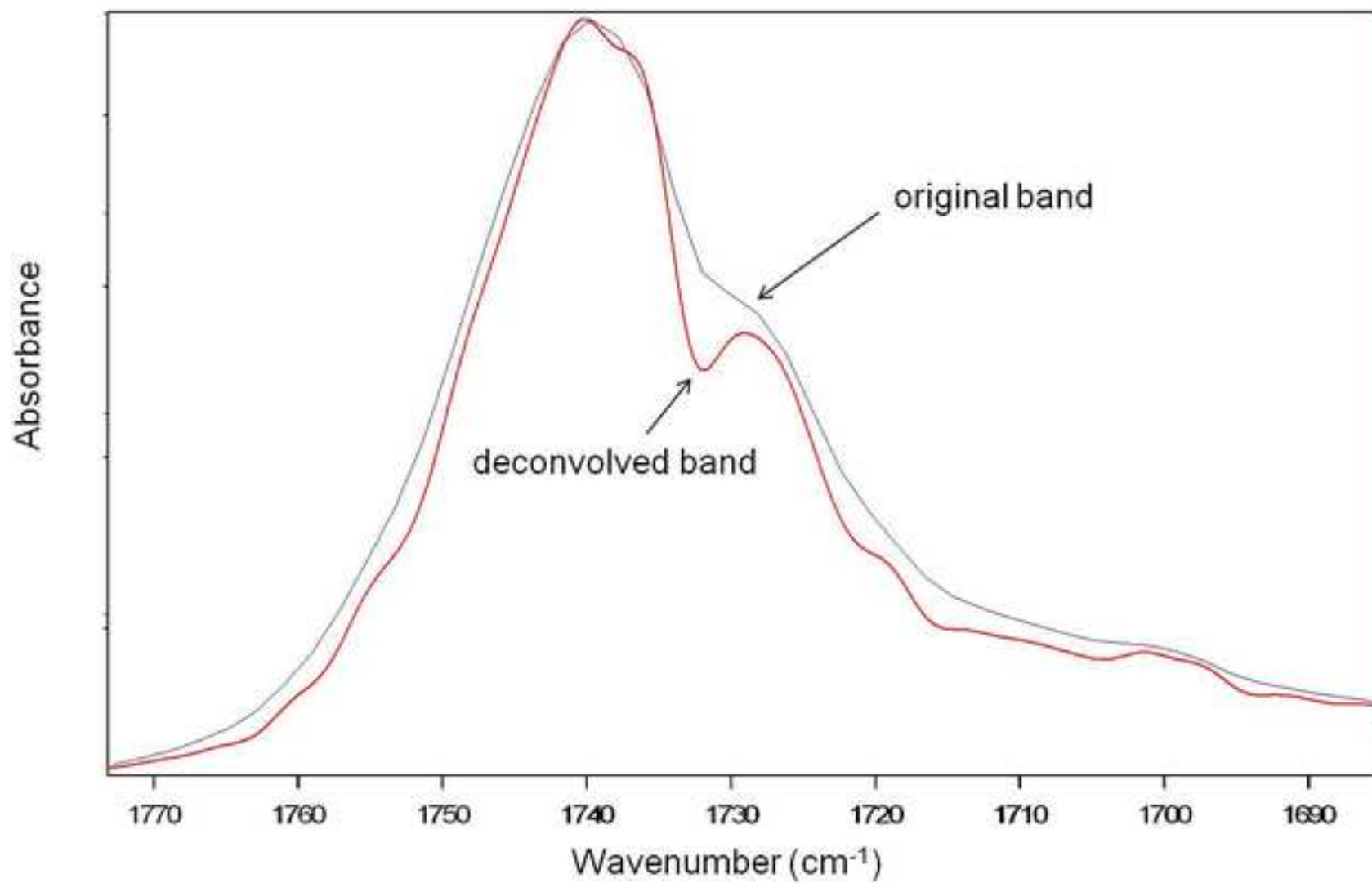


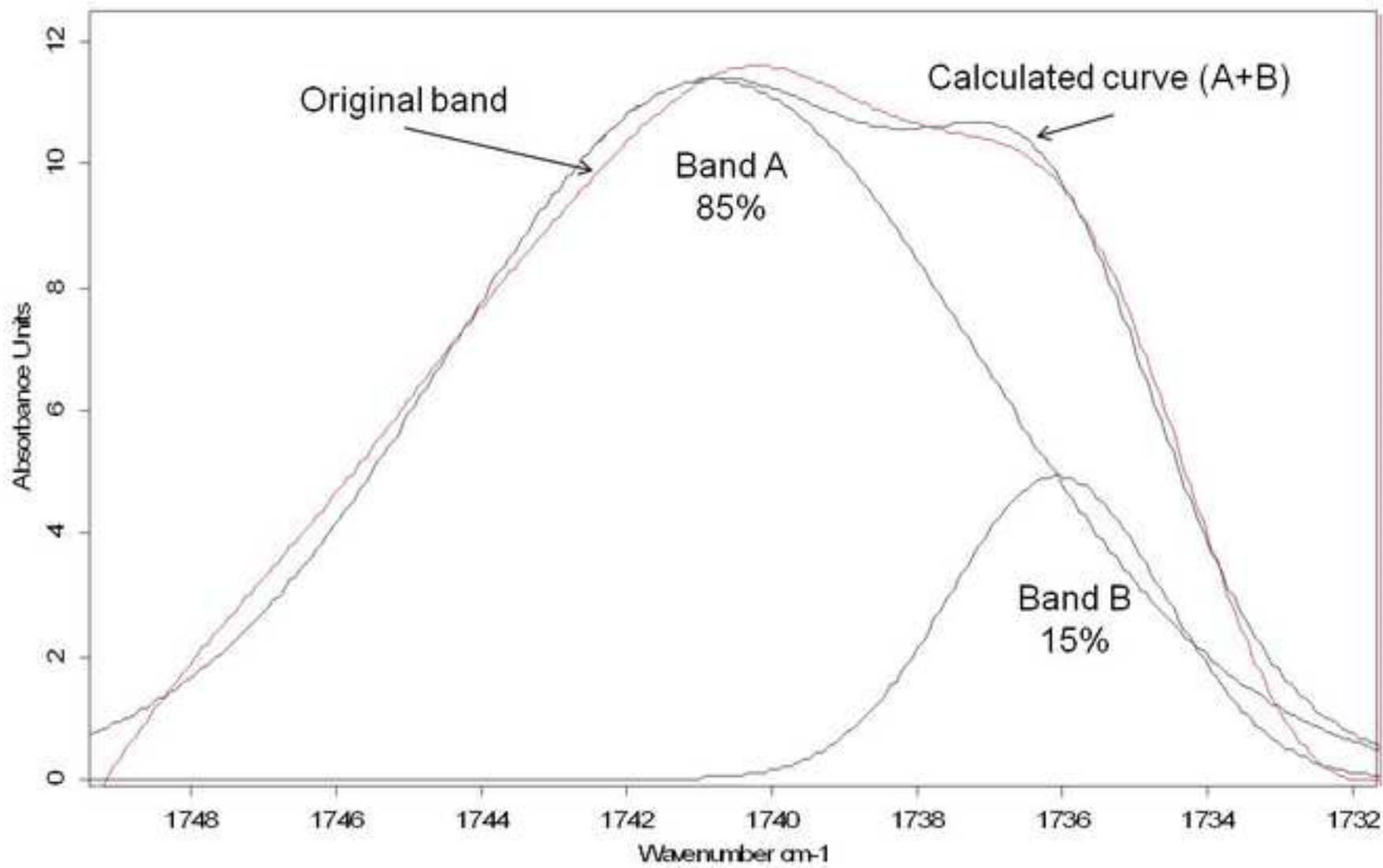


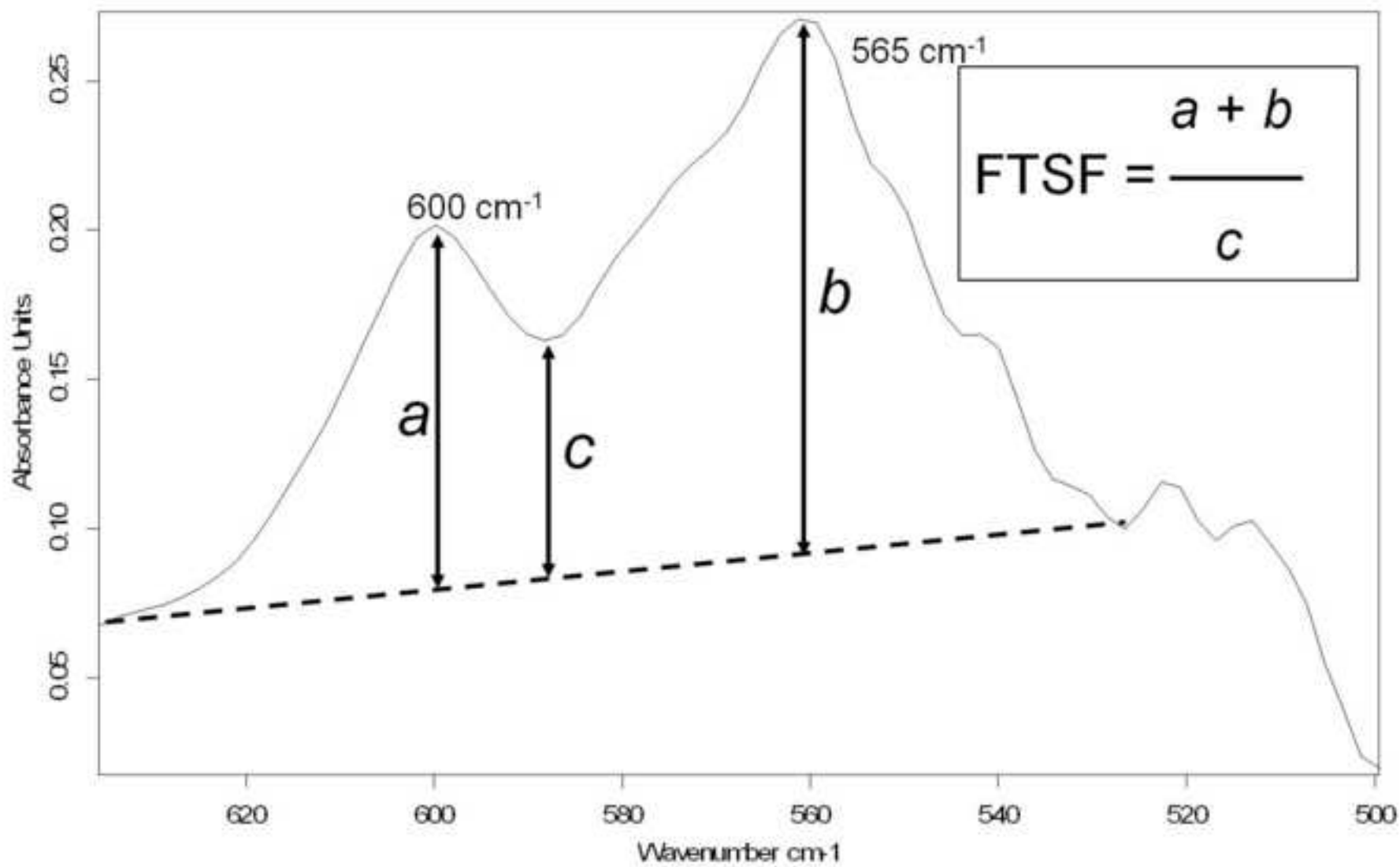


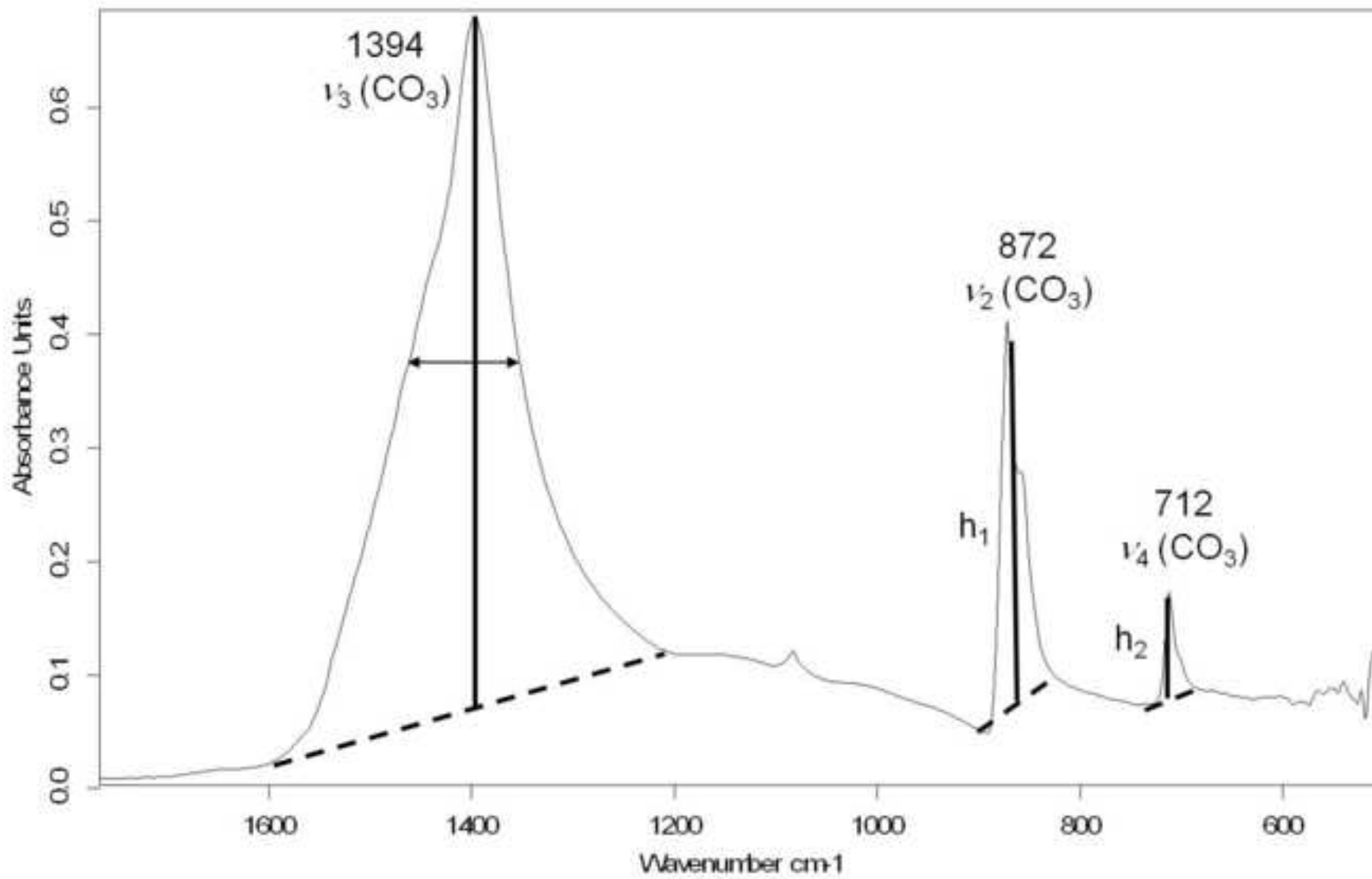


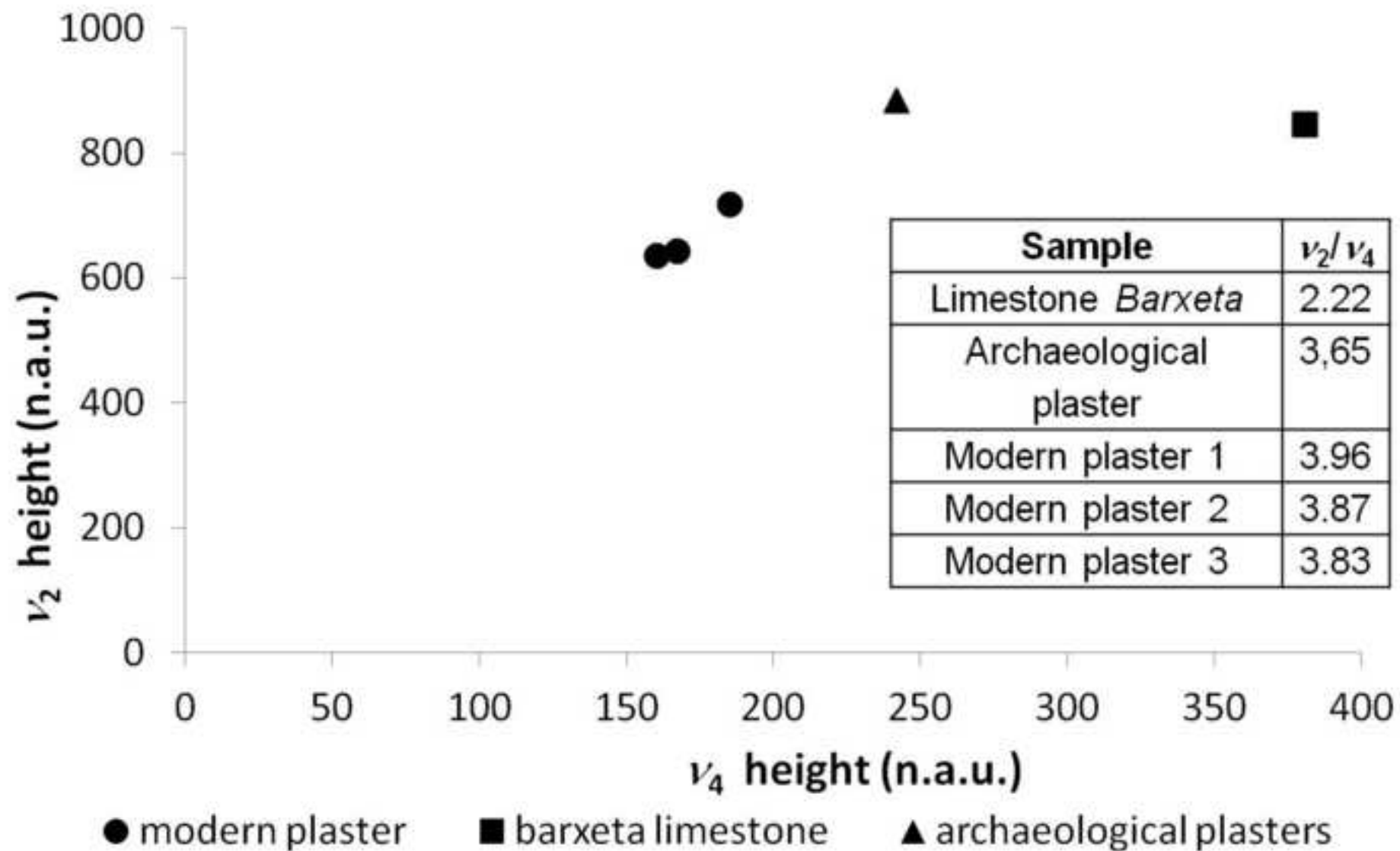


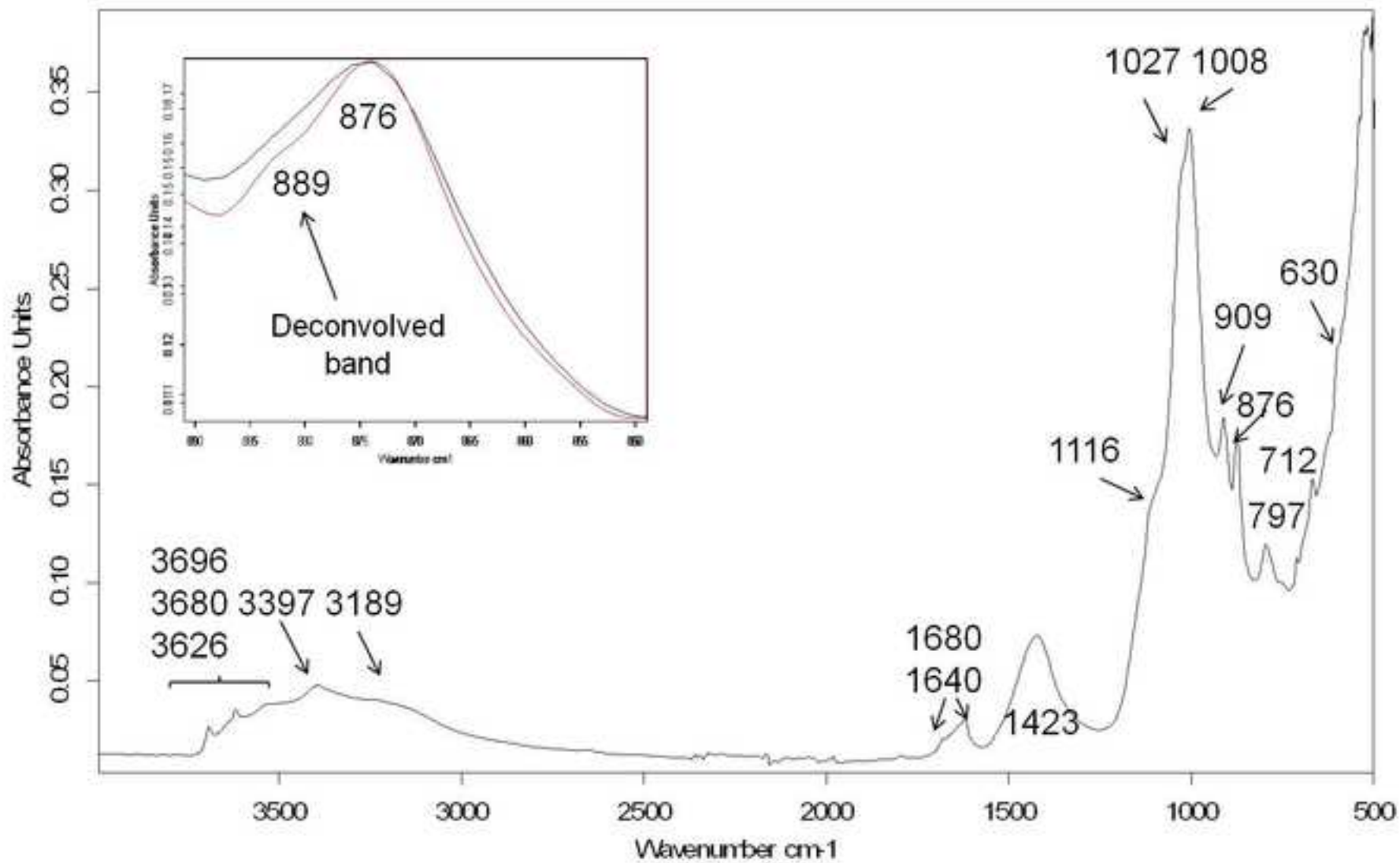




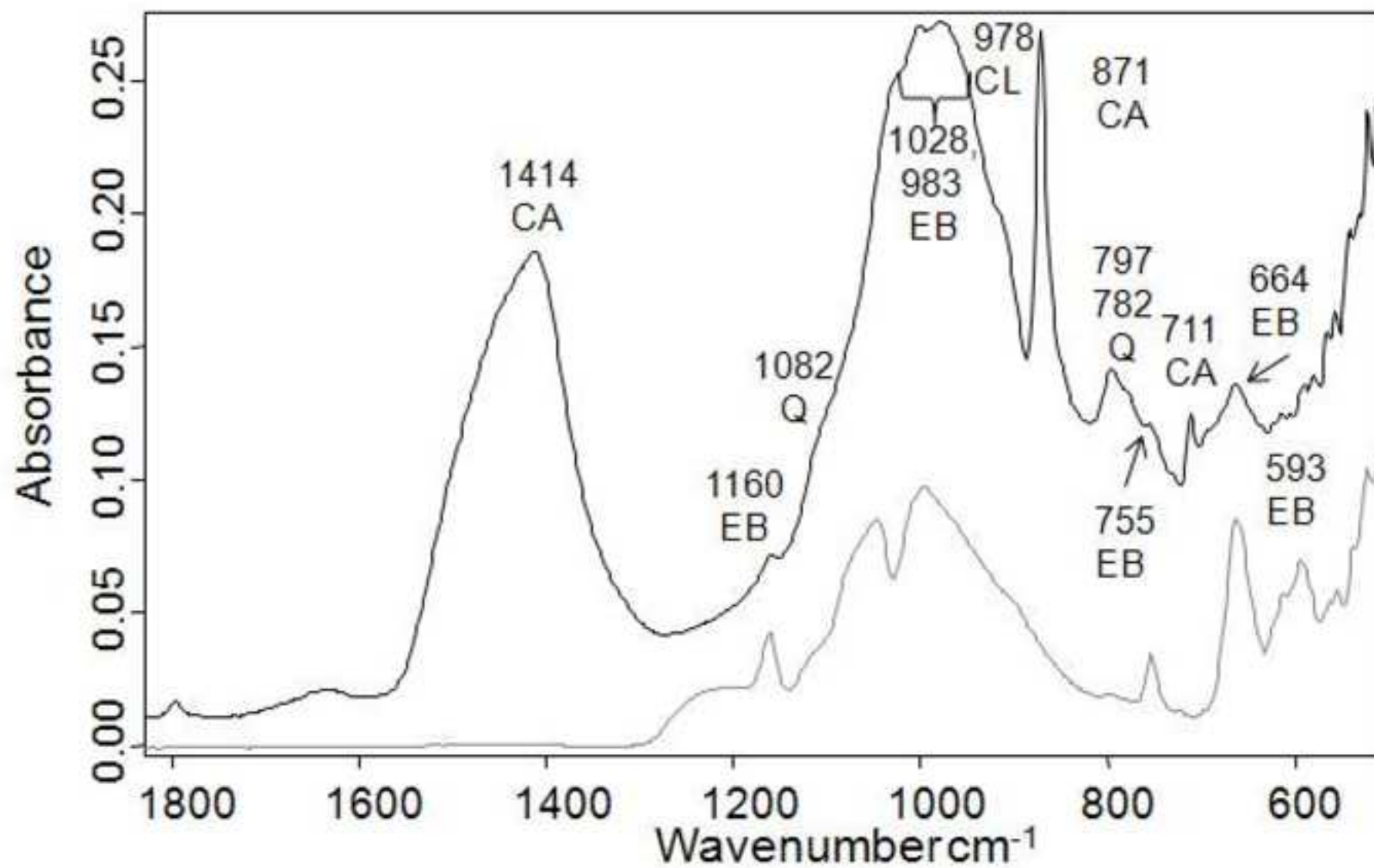


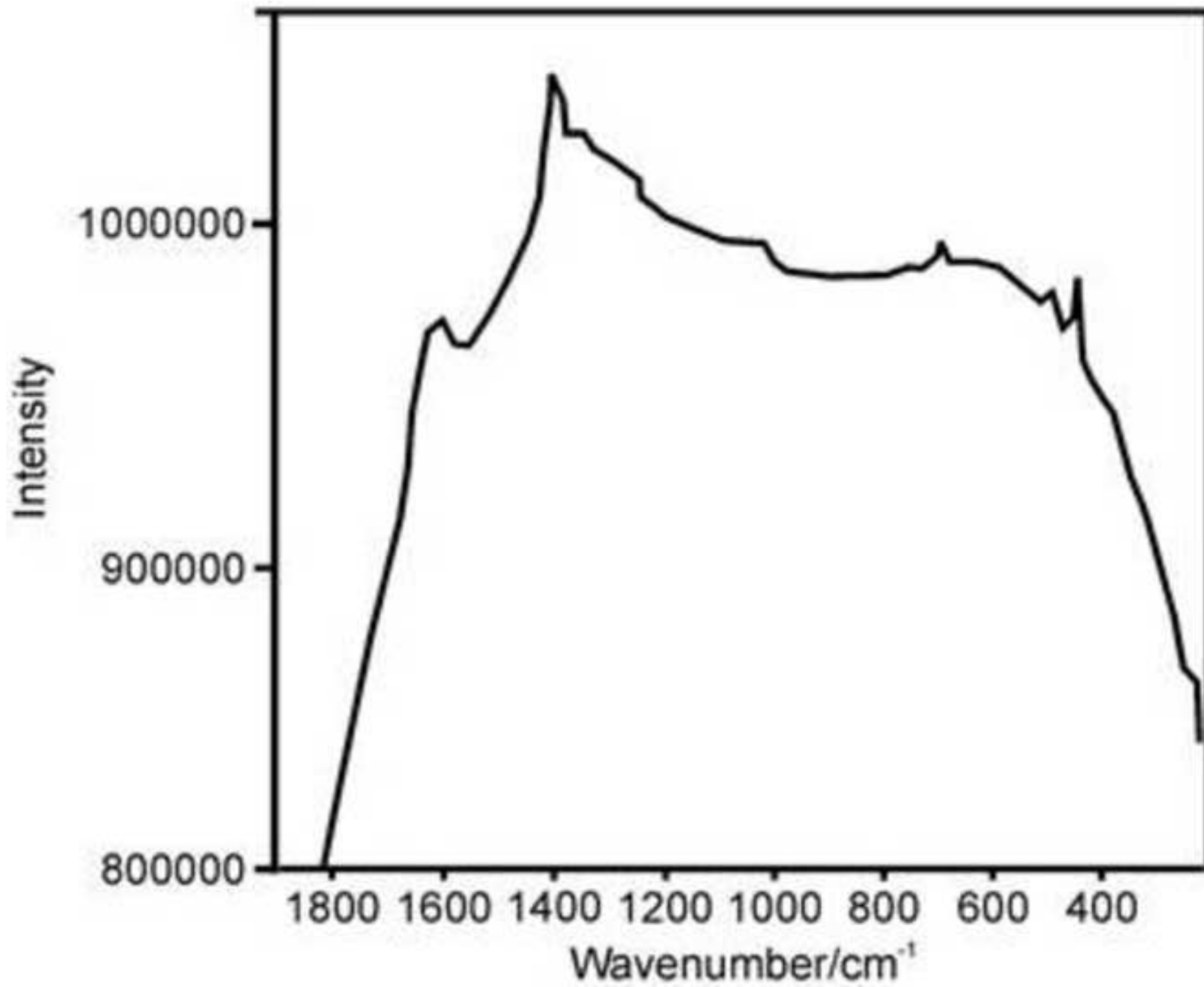


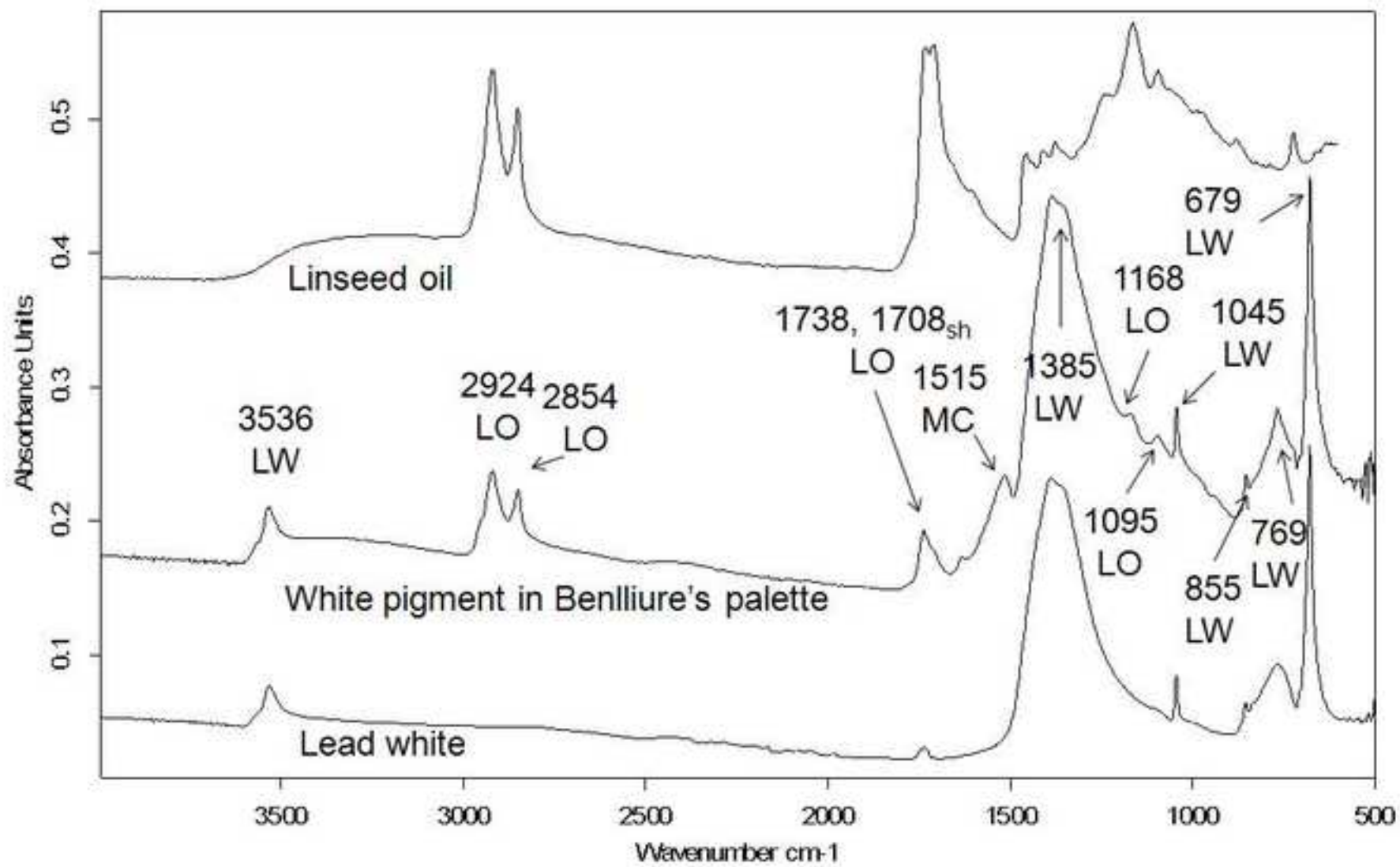


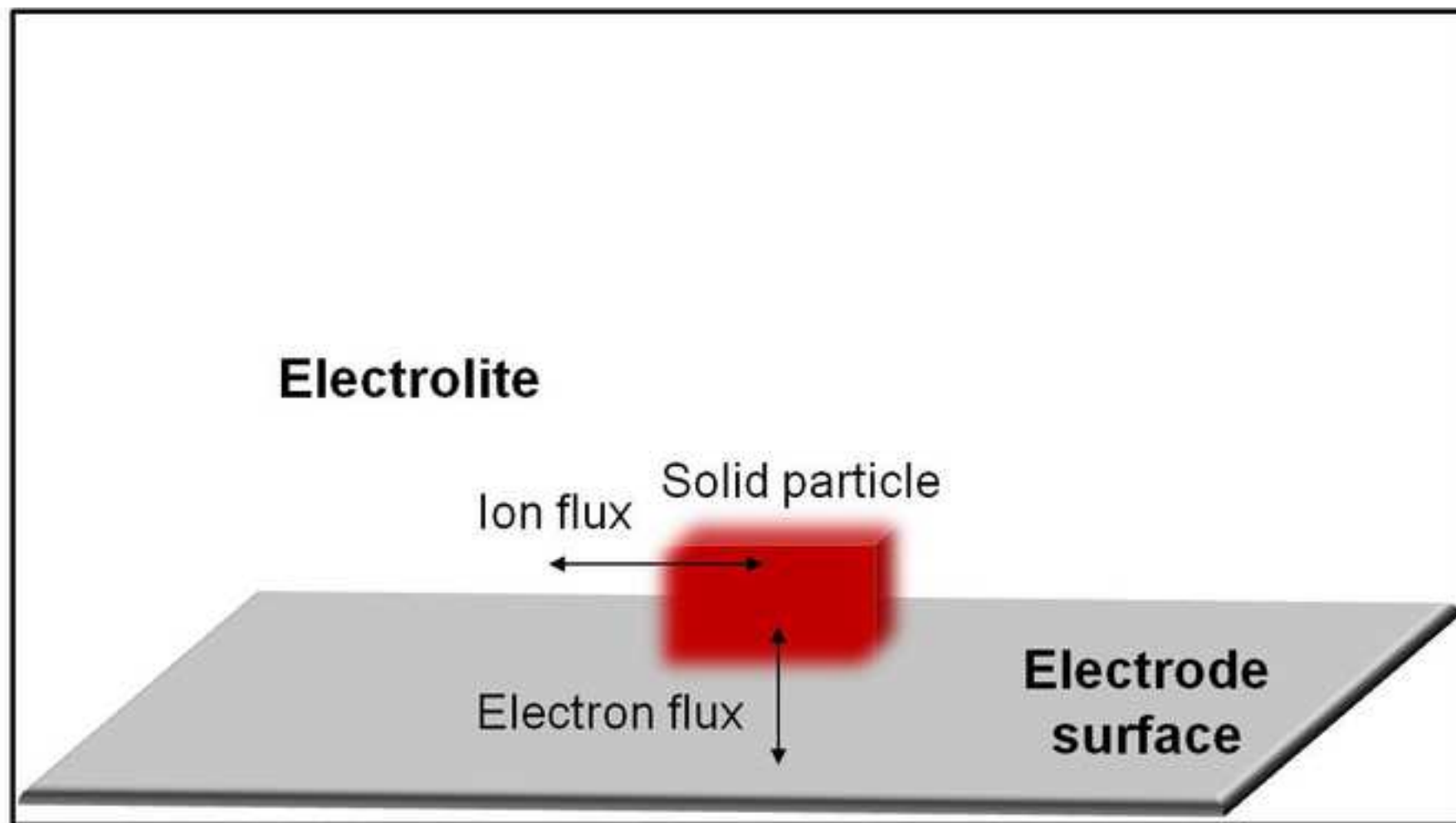


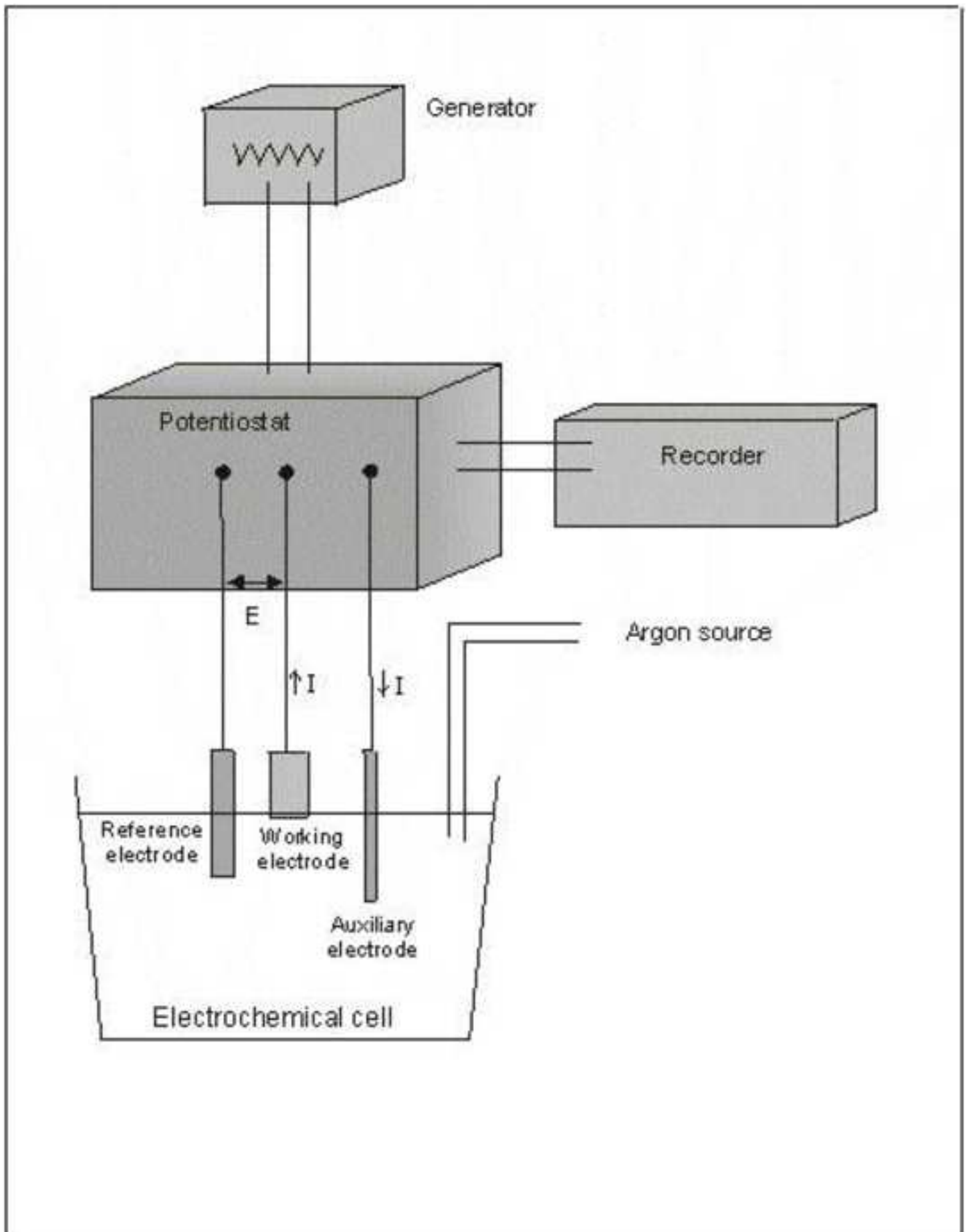


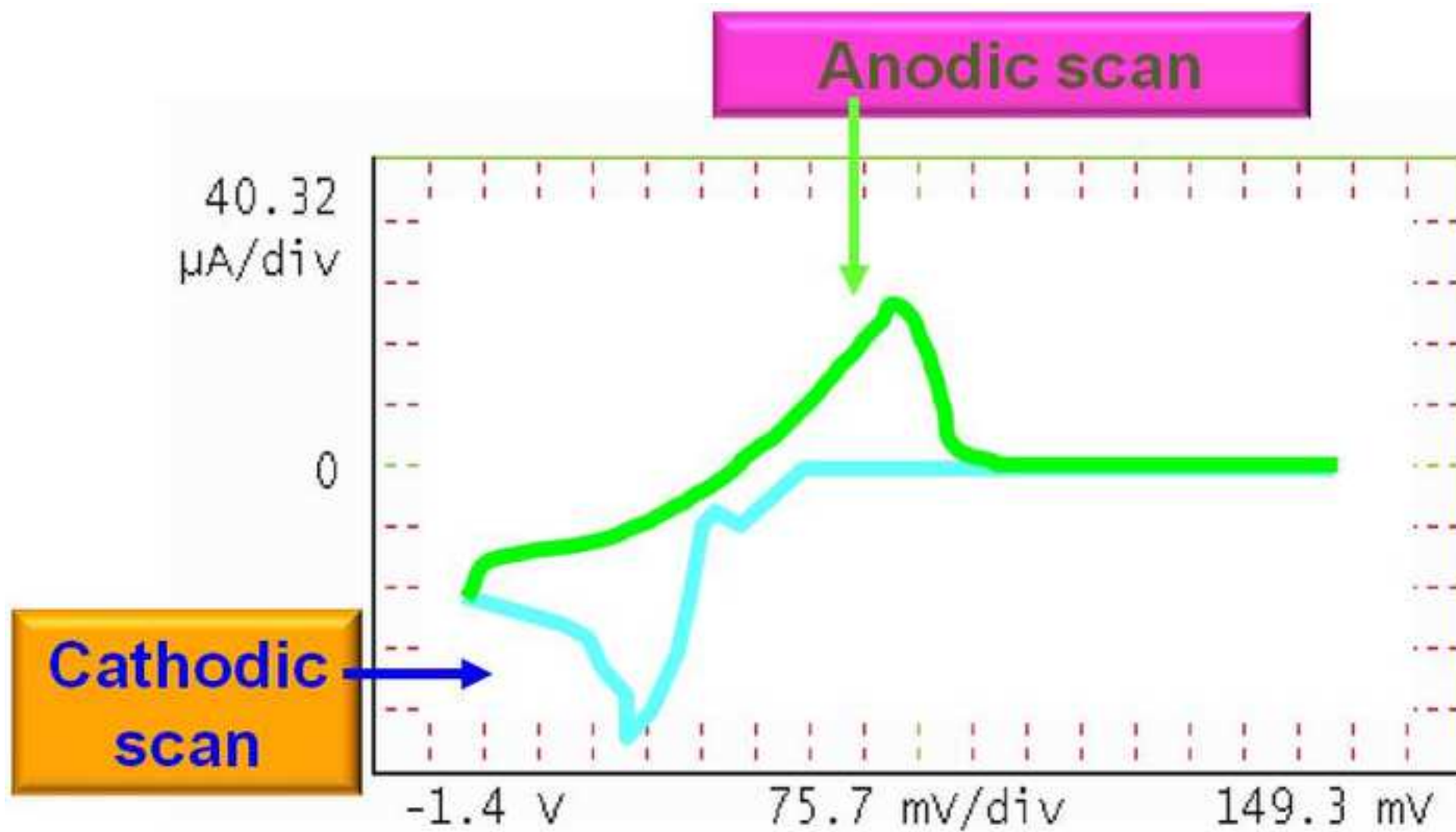


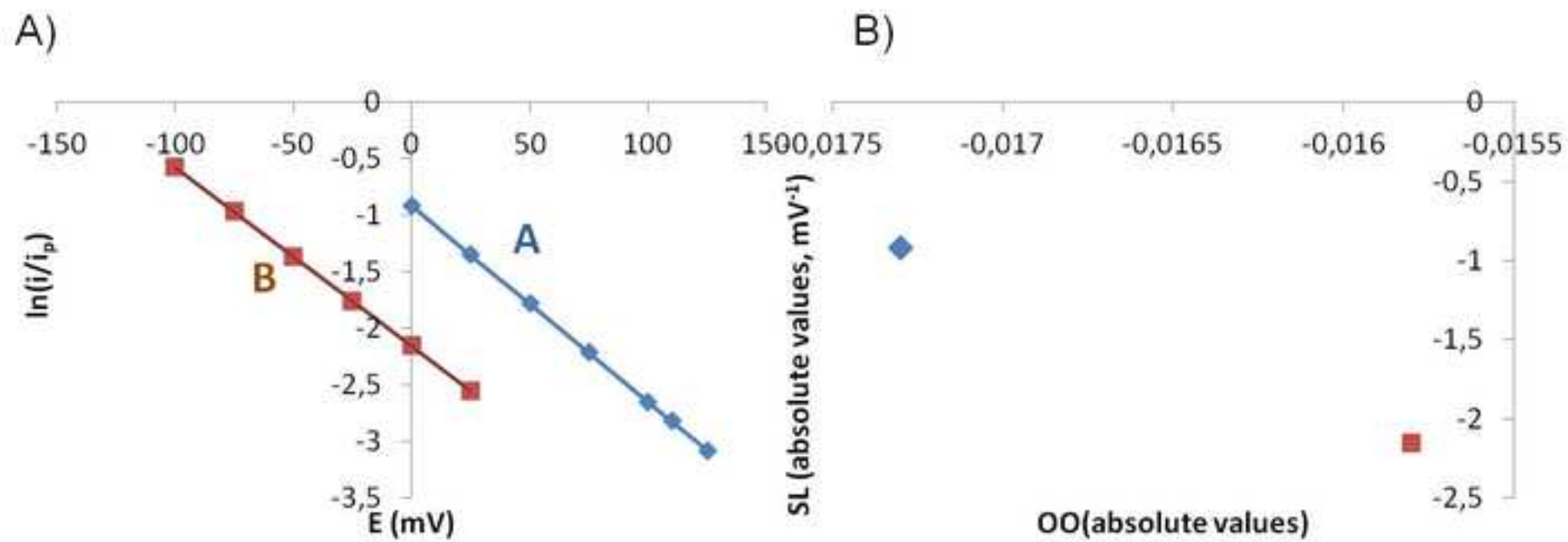


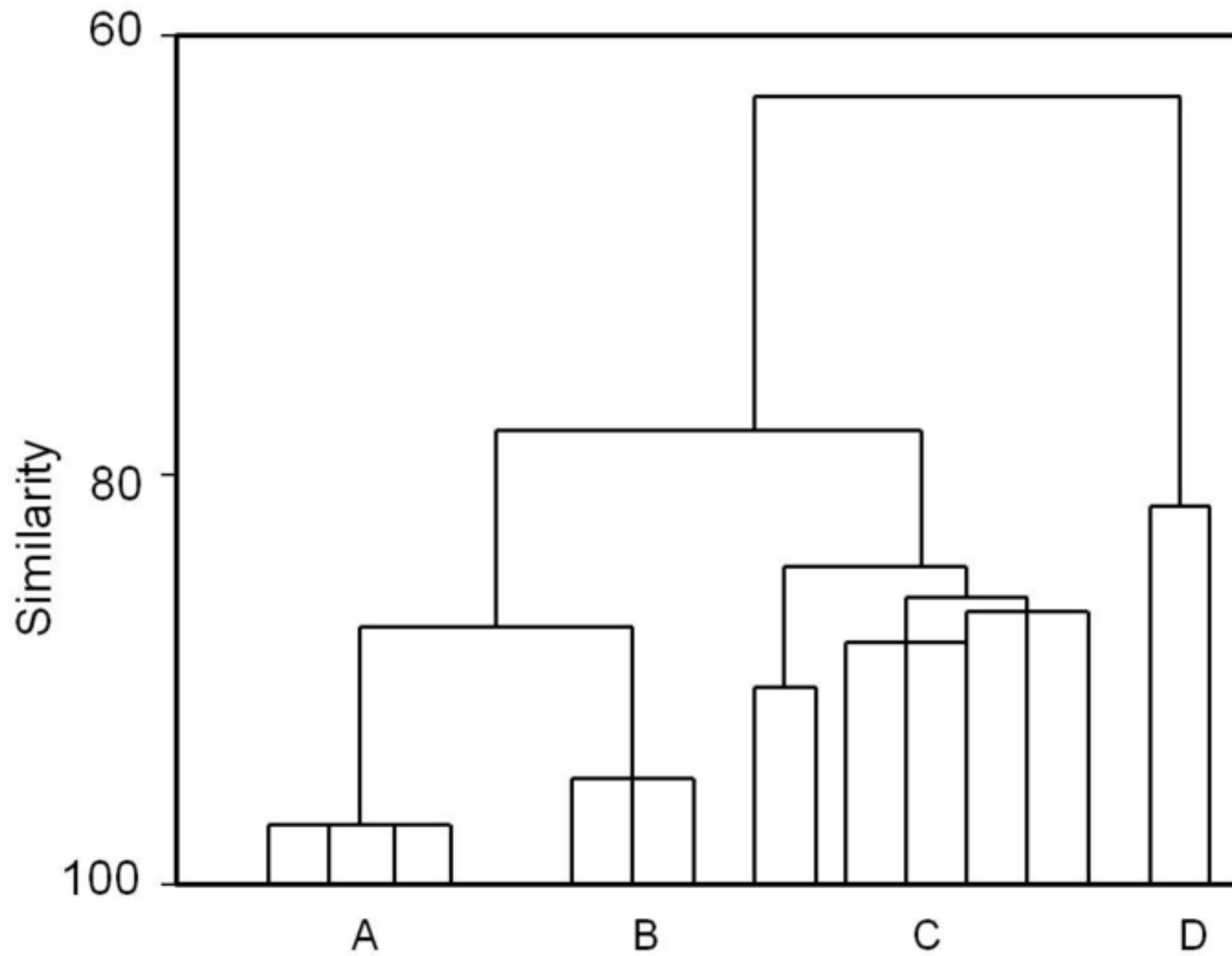




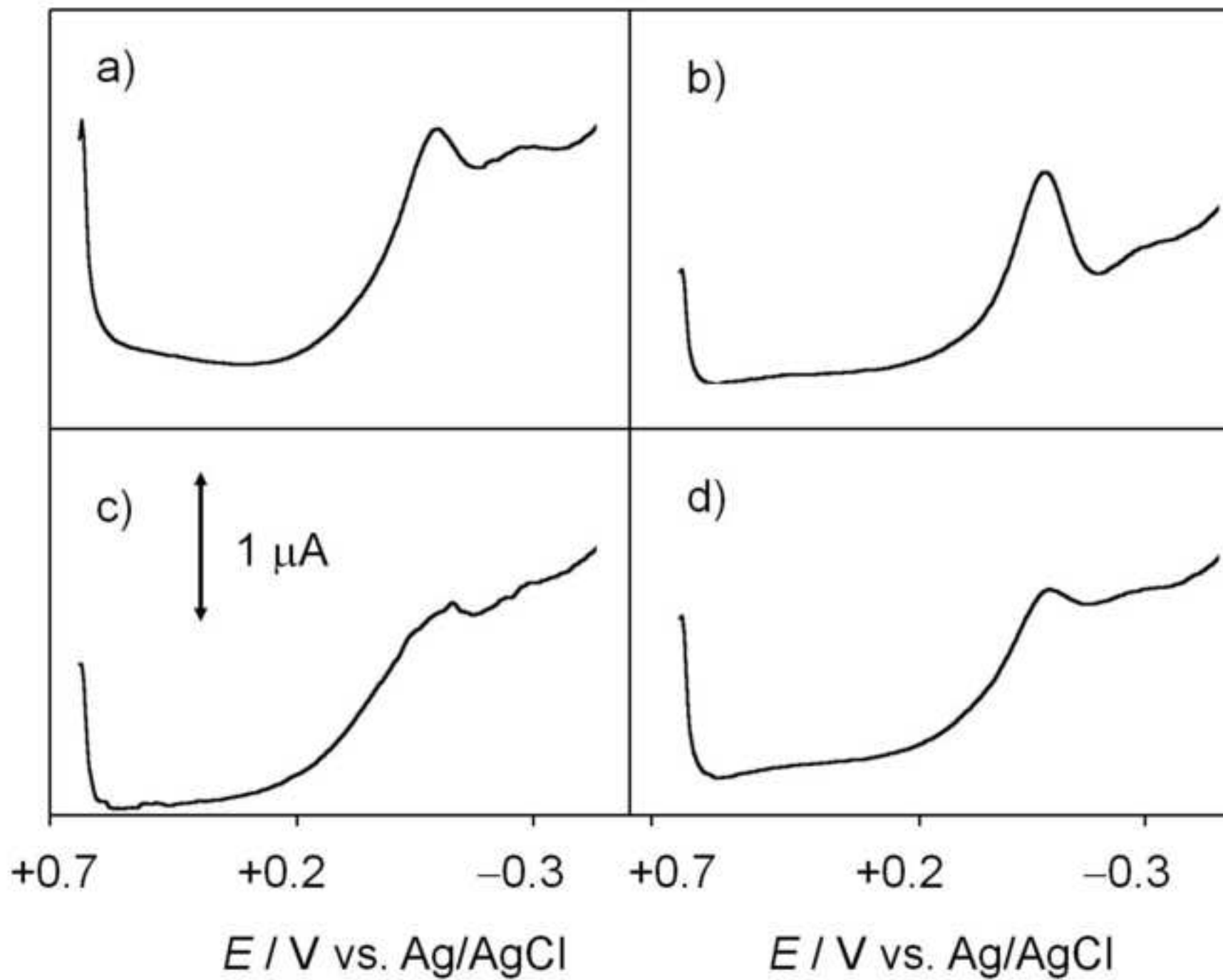


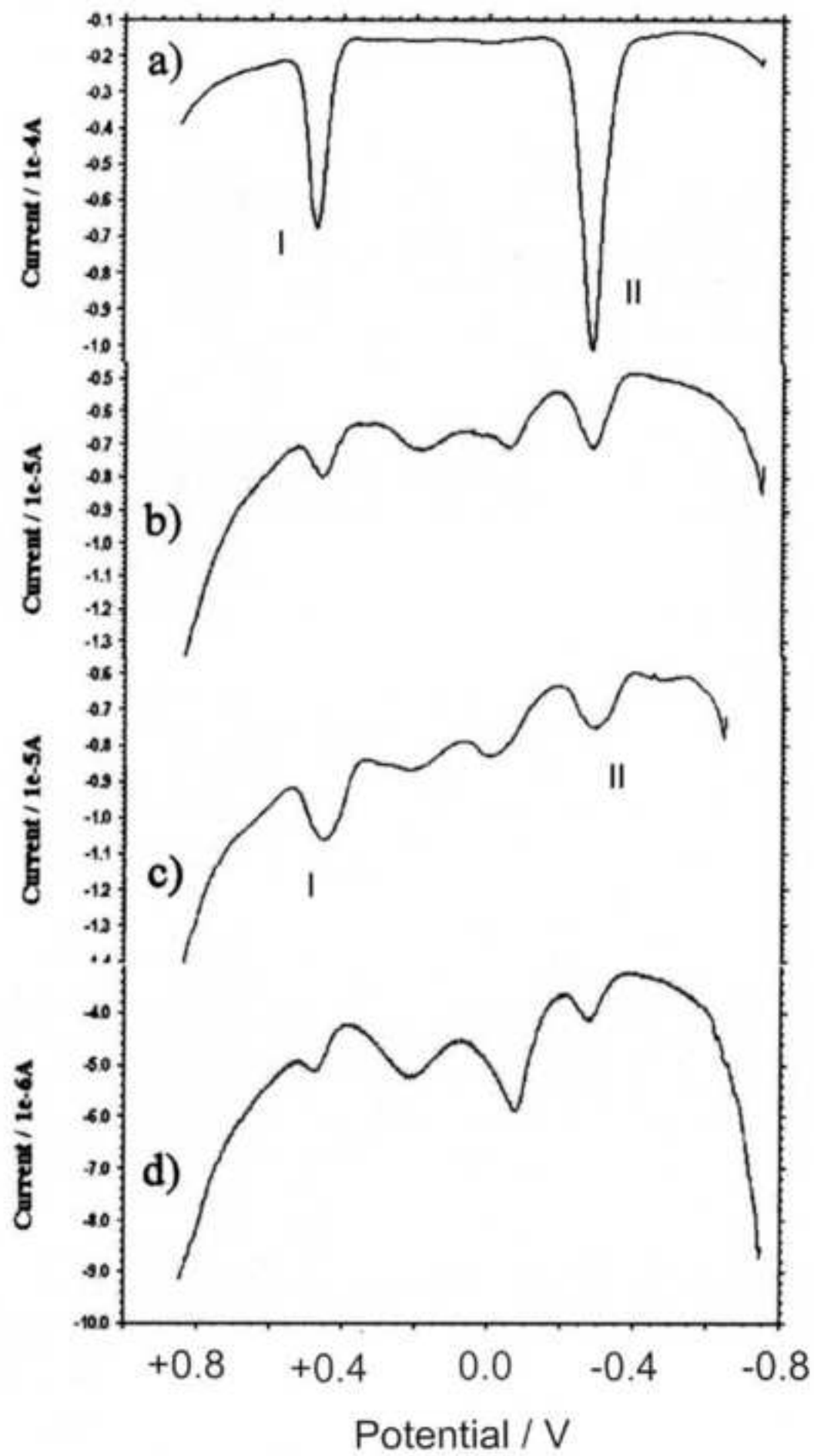












# UNA FACETA HERMOSA DE LA QUÍMICA ANALÍTICA: ANÁLISIS QUÍMICO DE PIGMENTOS INORGÁNICOS PROCEDENTES DE OBJETOS ARTÍSTICOS Y ARQUEOLÓGICOS

María Teresa Doménech-Carbó\*, Laura Osete-Cortina

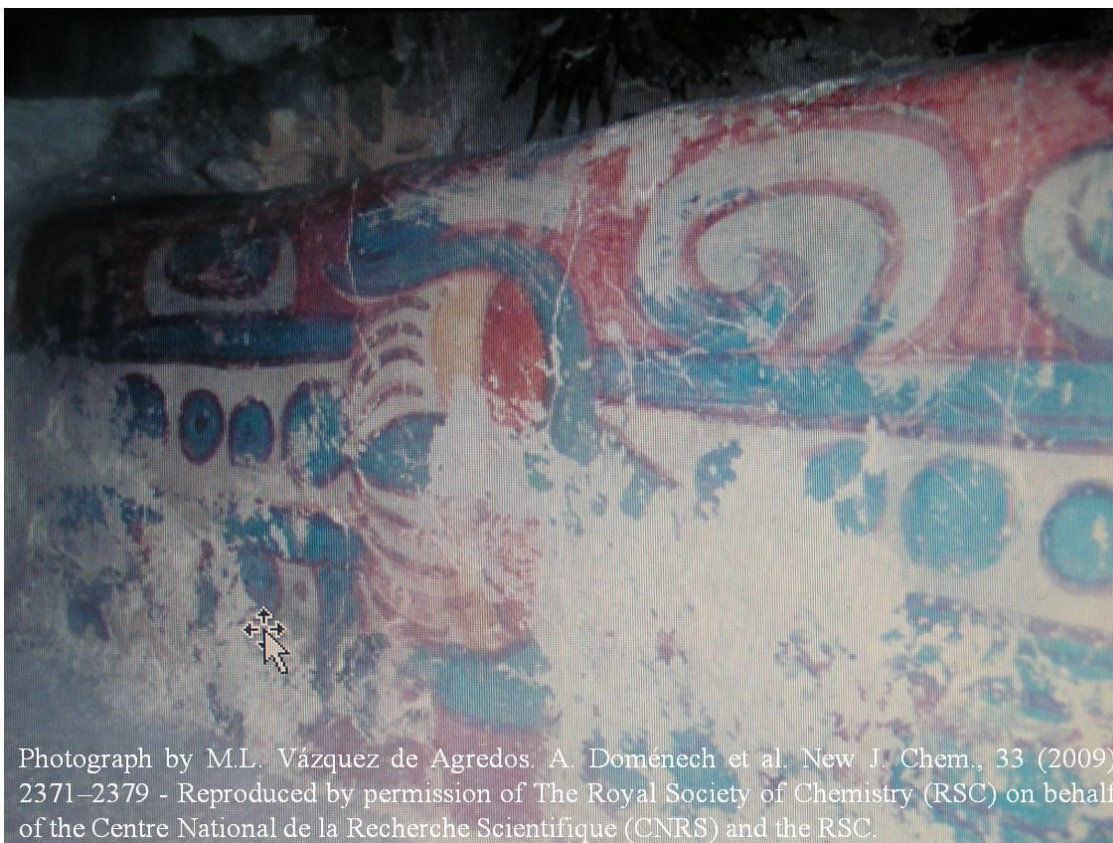
*Institut de Restauració del Patrimoni, Universitat Politècnica de València, Cami de Vera s/n, 46022 Valencia (Spain), email: tdomenec@crbc.upv.es, phone: +34963877835, FAX: +34963877836.*

*\* Autor de correspondencia*

**Palabras clave:** pigmentos artísticos, arqueometría, voltamperometría de micropartículas, técnicas microscópicas, técnicas espectroscópicas, ensayos microquímicos

## Resumen

Este tema muestra las actividades analíticas tan fascinantes que los químicos acometen en el campo de la Conservación y Restauración de Obras de Arte y la Arqueología y es de esperar que los estudiantes al leer esto se den cuenta de que la pasión por la ciencia, el arte y la historia no son mutuamente excluyentes. El tema está dedicado a describir las principales técnicas analíticas empleadas desde el siglo XVIII y, en particular, las técnicas instrumentales desarrolladas a lo largo de este último siglo, en el análisis de pigmentos y materiales inorgánicos, en general, que componen los bienes culturales. La exposición comienza con una revisión histórica sobre el uso de los métodos analíticos aplicados en el análisis de pigmentos procedentes de objetos artísticos y arqueológicos. En la historia de la aplicación de la Química Analítica en los estudios arqueométricos y de conservación de arte pueden establecerse tres periodos: a) el periodo de “Formación” (siglo XVIII-1930), b) periodo de “Madurez” (1930-1970) y c) periodo de “Expansión” (1970-actualidad). También se proporciona una clasificación de los métodos analíticos establecidos específicamente en los ámbitos de la Arqueometría y la Ciencia de la Conservación. Posteriormente, se dedican algunas secciones a la descripción de algunas técnicas analíticas más comúnmente empleadas en los análisis de rutina de pigmentos del patrimonio cultural. En cada sección instrumental se describen los fundamentos de las técnicas, junto con datos analíticos relevantes y algunos ejemplos de aplicaciones.



## 1. Introducción

Desde la primera reseña de examen técnico de bienes culturales, que data de finales del siglo XVIII, la aplicación de las técnicas analíticas ha ido constantemente en aumento. Entre los materiales que constituyen un objeto artístico, los compuestos inorgánicos empleados como agentes colorantes de las películas pictóricas, o como preparaciones y soportes, han atraído la atención de arqueólogos, historiadores del arte y de los profesionales de la conservación de patrimonio debido a la susceptibilidad de estos materiales de experimentar cambios morfológicos y químicos con el envejecimiento. La importancia de conocer la composición química de los bienes culturales ha sido comprendida por el personal responsable de elaborar los programas de los estudios de grado y posgrado en Conservación del Patrimonio y Arqueología y, en consecuencia, la Química, y en particular, la Química Analítica han sido incluidas progresivamente como una asignatura en los cursos o como tema de seminarios y talleres. Paralelamente, esta temática ha sido considerada de manera creciente en el temario de la asignatura de Química Analítica incluida en los estudios de la licenciatura/grado en Química.

En la bibliografía se puede encontrar un número reducido de textos orientados a describir los principios físicos y químicos de interés en la conservación del patrimonio cultural [1-7] y las técnicas instrumentales empleadas en el análisis de bienes culturales [8-19]. El presente artículo presenta, en este contexto, los contenidos que, en opinión de las autoras, deberían ser incluidos en un curso de Química Analítica aplicada a la Arqueometría<sup>1</sup> y la Ciencia de la Conservación<sup>2</sup> como materia específica dirigida al análisis de pigmentos inorgánicos y materiales relacionados. Después de un resumen de la evolución histórica y una revisión de la instrumentación más comúnmente empleada, se dan datos analíticos de interés y ejemplos de aplicaciones de estas técnicas.

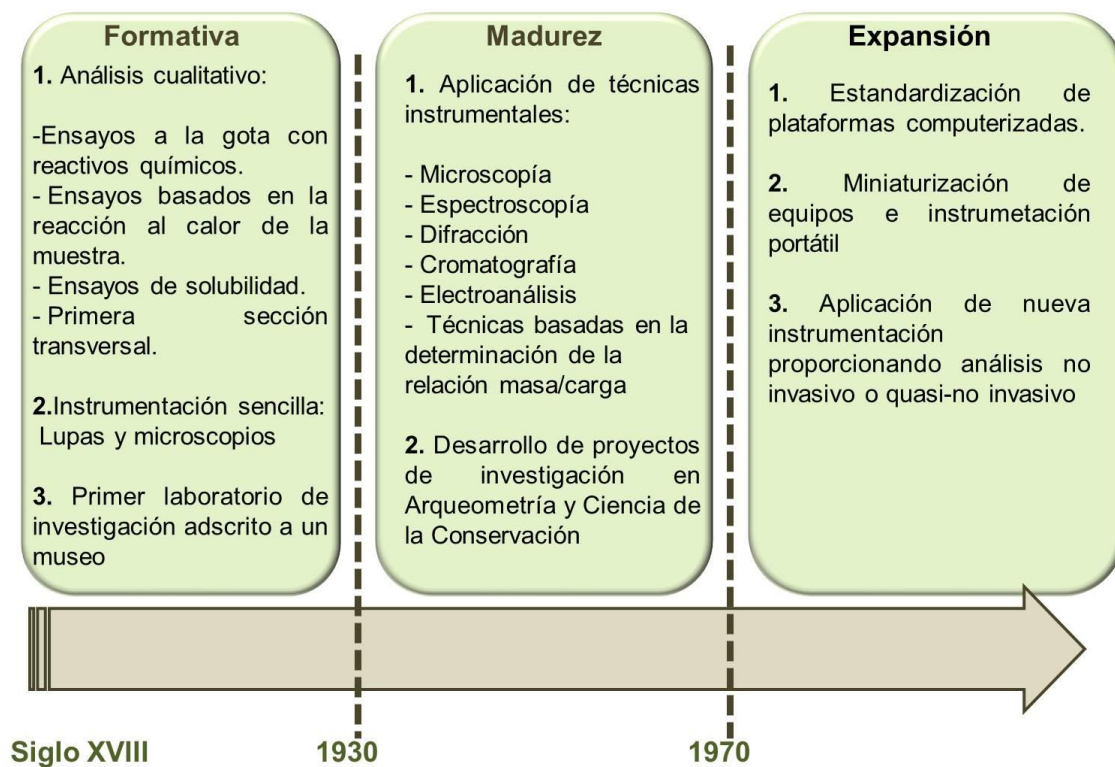
## **2. Antecedentes históricos**

El uso de la Química y la Física en la resolución de cuestiones relacionadas con la Arqueología, la Historia del Arte y la Ciencia de la Conservación data del siglo XVIII como resultado de la diseminación de los nuevos conceptos e ideas del historiador y arqueólogo alemán Johann Winckelmann (1717-1768) relativos a los estudios sobre la metodología aplicada en Historia del Arte y Arqueología. Esta nueva apreciación se basaba en el conocimiento de civilizaciones antiguas, no solo a partir del estudio de viejos tratados y documentos, sino también del examen de restos arqueológicos y obras de arte [23]. Desde estos comienzos hasta la actualidad, el análisis químico de los bienes culturales ha progresado notablemente, llegando a ser una herramienta esencial en los estudios de Arqueometría y Ciencia de la Conservación. En la Figura 1 se muestran los tres periodos establecidos en el desarrollo del análisis químico de bienes culturales [24,25].

---

<sup>1</sup> Este término se asocia a la revista *Archaeometry*, establecida en 1958 por el Laboratorio de Investigación de arqueología y de Historia del Arte de la Universidad de Oxford. Se han dado varias definiciones para esta rama de la arqueología. Entre ellas, “medidas realizadas en materiales arqueológicos”[20] o “aplicación e interpretación de datos de ciencia natural en estudios arqueológicos y de historia del arte” [21].

<sup>2</sup> El término “ciencia de la conservación”, que ahora está ampliamente aceptado dentro del sector del patrimonio cultural, entró en uso en los años 1980. Abarca la Arqueometría. El término también ha sido empleado en anuncios para empleos que implican trabajos de campo en la naturaleza y la conservación mediomambiental [22].



**Figura 1.-** Esquema del desarrollo histórico del análisis químico de bienes culturales.

## 2.1 Etapa Formativa

Los primeros estudios de objetos artísticos y arqueológicos datados documentalmente se restringían al examen geológico de los objetos como en el caso de la caracterización del material pétreo del sitio prehistórico de Stonehenge llevada a cabo por el astrónomo y científico inglés Edmond Halley (1656-1742) en 1720. El análisis de los pigmentos y aglutinantes de un sarcófago egipcio por el médico y naturalista alemán Johann Friedrich Gmelin (1748-1804) en 1781 es el primer informe documentado sobre un estudio analítico llevado a cabo por un médico/naturalista [23]. Antes de esto, fueron llevados a cabo varios exámenes técnicos de objetos artísticos o arqueológicos por historiadores de arte basados en la aplicación de ensayos de solubilidad [23]. La primera publicación de un análisis cuantitativo de un pigmento histórico, llevada a cabo por el químico francés Louis-Nicolas Vauquelin (1763-1829) [23], tuvo lugar en 1826. En el siglo XIX, químicos relevantes participaron activamente en estudios de patrimonio. El químico inglés Sir Humphry Davy (1778-1829) (Figura 2) en 1815 analizó los pigmentos de pinturas murales de diferentes yacimientos (Pompeya y los Baños de Titus y Livia) [26], el científico inglés Michael Faraday (1791-1867) (Figura 3) analizó

materiales del Propileum de Atenas en 1837 y el químico estadounidense de origen irlandés John William Mallet (1832-1912), séptimo presidente de la Sociedad Americana de Química, llevó a cabo su tesis doctoral sobre la caracterización analítica de objetos celtas prehistóricos (incluyendo piedras preciosas, abalorios de vidrio, pigmentos, bronce y ornamentos de oro) en la Universidad de Göttingen (Alemania) en 1882 [27]. Muchos de los estudios se basaron en ensayos microquímicos<sup>3</sup>, ensayos basados en el calentamiento de la muestra y pruebas de limpieza (ensayos de solubilidad). Aunque muchos de estos análisis no alcanzarían los estándares actuales de calidad, los resultados eran suficientemente precisos como para proporcionar nuevos conocimientos acerca de estos objetos.



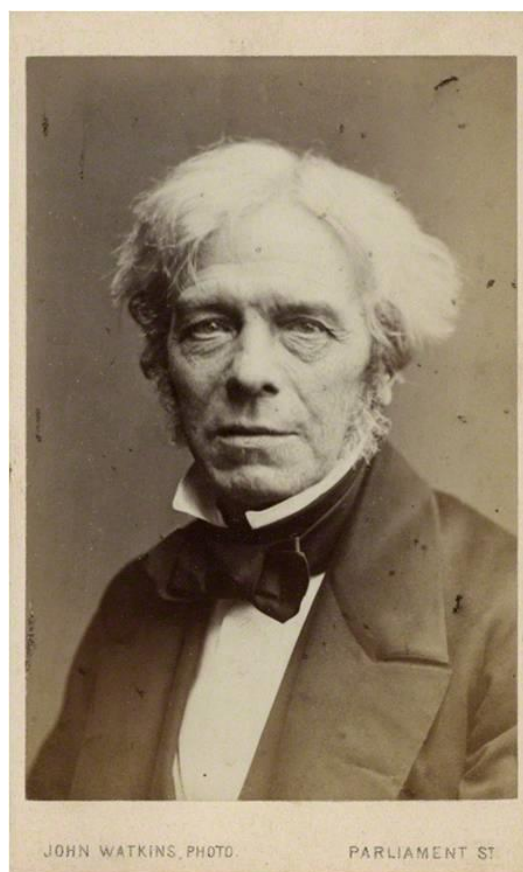
**Figura 2.-** Sir Humphry Davy (1778-1829) por Thomas Phillips. © National Portrait Gallery, London.

La primera referencia del empleo de lentes de aumentos para la observación de la

---

<sup>3</sup> El término análisis microquímico es ambiguo e históricamente ha sido usado con diferentes significados. Aquí se utiliza de forma genérica para designar el análisis de muestras del orden del  $\mu\text{g}$  o  $\mu\text{L}$ . A menudo este término se usa para referirse a muestras mucho más pequeñas.

reacción de una muestra de pintura tras la aplicación de un reactivo es el estudio de esculturas y pinturas llevado a cabo por el miniaturista inglés Christopher Barber (1736–1810) en 1786 [23]. En 1783, este artista también describe un procedimiento para embutir una muestra pictórica en un bloque de cera de la tumba medieval de Crouchback en la Abadía de Westminster. Pero la preparación de una sección transversal en el sentido moderno del término fue realizada en primer lugar por el químico escocés Arthur Pillans Laurie (1861-1949) en 1914 [28]. Las primeras referencias al uso de un microscopio en el examen de muestras pictóricas se encuentran en la investigación del arquitecto y crítico de arte alemán Gottfried Semper (1803-1879) sobre el techado de El Teseión de Atenas en 1834 [23].

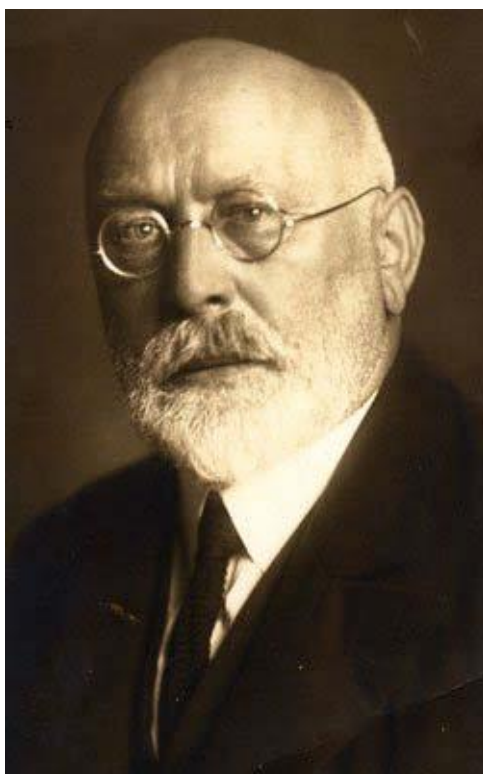


**Figura 3.-** Michael Faraday (1791-1867) por John Watkins. © National Portrait Gallery, London.

En 1888 se fundó el primer laboratorio de investigación adscrito a un museo, el *Chemisches Labor der Königlichen Museen zu Berlin* (Laboratorio de Química de los



Reales Museos de Berlín). Friedrich Rathgen (1862-1942) (Figura 4), que fue su primer director, puede ser considerado el primero en adoptar una metodología científica en el tratamiento de los objetos exhibidos en museos [29]. En el siglo XX, se establecen nuevos laboratorios científicos. El Laboratorio del Museo de Bellas Artes de Boston se creó en 1920. El *Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France* y el Laboratorio del British Museum se fundaron in 1931.



**Figura 4.-** Friedrich Rathgen (1862-1942). © bpk-Bildagentur für Kunst, Kultur und Geschichte/Rathgen Forschungslabor Staatliche Museen zu Berlin.

## **2.2 Etapa de madurez**

Los avances en el análisis y el examen físico de bienes culturales tuvieron lugar paralelamente a la incorporación, por primera vez, de instrumentación analítica en este campo (Tabla 1). Las técnicas de datación, así como las técnicas espectroscópicas, cromatográficas, electroanalíticas y las técnicas de microscopía, de difracción o las basadas en la determinación de la relación masa/carga, fueron introducidas durante las

últimas décadas del siglo XIX y principios del siglo XX (Figura 1). El uso de la espectrografía de emisión óptica en el estudio de objetos arqueológicos data de 1931 [30]. Esta técnica fue aplicada por primera vez en el examen de objetos metálicos. Uno de los primeros científicos que emplearon la espectroscopía infrarroja para la caracterización de materiales presentes en pinturas fue el químico Robert L. Feller, director del *National Gallery of Art Research Project* y del *Research Center on the Materials of the Artist and Conservator at Carnegie Mellon Research Institute* en Pittsburgh [31]. Los microanalizadores de sonda electrónica (EPMA) y los microscopios electrónicos de barrido acoplados con sistemas de microanálisis de rayos X por dispersión de energías (SEM-EDX), que comenzaron a emplearse en las décadas de 1950 y 1960, respectivamente, proporcionaron una caracterización fiable de pigmentos con un tamaño de grano comprendido entre 2-5  $\mu\text{m}$  [32]. El desarrollo de todas estas nuevas técnicas instrumentales contribuyó notablemente a la mejora de los análisis de obras de arte y restos arqueológicos y, en consecuencia, la labor potencial de la Química Analítica en los estudios arqueológicos y de Ciencia de la Conservación se vio incrementada. La mayor sensibilidad y selectividad en los análisis de especies atómicas y moleculares ayudó a los científicos no sólo en el reconocimiento de los materiales (pigmentos, aglutinantes, soportes, etc.) sino también en la diferenciación entre objetos. Los ensayos a la gota<sup>4</sup>, basados en procedimientos analíticos clásicos, fueron empleados frecuentemente en laboratorios especializados durante este periodo en paralelo a las técnicas instrumentales [28,33-35]. Éstos no sólo sirvieron para calibrar los métodos instrumentales, sino que además proporcionaron un método rápido para la identificación de materiales y todavía son empleados en la actualidad.

---

<sup>4</sup> Ensayos a la gota (en inglés ‘spot test’, en alemán ‘Tüpfelanalyse’, en francés ‘analyse de tache’ o ‘réaction à la touche’, en portugués ‘análise de toque’) son ensayos analíticos en los que una gota de la disolución de la muestra y del reactivo son puestas en contacto en una porción de papel de filtro o en una placa de porcelana donde un color característico indica la presencia de un compuesto, ión, etc. Los ensayos a la gota fueron ampliamente desarrollados y popularizados por el químico de origen judío-austríaco Fritz Feigl (1891-1971) quien escapó de la ocupación Nazi en Austria y vivió desde 1940 en Brasil.

**Tabla 1.-** Cronología del desarrollo de las técnicas espectroscópicas, difractométricas, técnicas basadas en la determinación de la relación masa/carga, cromatográficas, de microscopía y electroanalíticas.

Espectroscopía, difracción	Cromatografía, técnicas basadas en la determinación de la relación masa/carga	Microscopía	Electroanálisis
<b>Siglo XVI</b>			
		1590: Primer microscopio compuesto fabricado por ópticos holandeses	
<b>Siglo XVII</b>			
		1625: Microscopio compuesto de Galileo Galilei	
<b>Siglo XVIII</b>			
			1776: H. Cavendish realiza, por primera vez, medidas conductimétricas
<b>Siglo XIX</b>			
1800: W. Herschel identifica la región IR midiendo el calor producido por efecto de la acción solar			1805: L.V. Brugnatelli realiza la primera electrodeposición
1822: Primer desarrollo de transformada matemática por J.B.J. Fourier			
		1834: Primer uso del microscopio para el examen de muestras pictóricas llevado a cabo por W. Semper	1834: M. Faraday presenta la ley de la electrolisis
		Década 1840: H.C. Sorby es pionero en el establecimiento de una nueva rama de la geología, la petrografía microscópica	
	1850: F.F. Runge realiza la separación de los componentes de un pigmento		
	1861: C.F. Schönbein y F. Goppelsroeder llevan a cabo		Década 1860: F. Kohlrausch desarrolla la conductimetría en electrolitos

	experimentos de análisis capilar		
			Década 1860: C. Luckow y O.W. Gibbs establecen las bases de las aplicaciones analíticas de la electrodeposición (electrogravimetría)
1871-1799: J.W. Strutt ( <i>The Lord Rayleigh</i> ) describe el fenómeno de dispersión de la radiación			
	1886: E. Goldstein observa rayos anódicos en descargas de un gas a baja presión		1884: S.A. Arrhenius presenta su tesis doctoral " <i>Recherches sur la conductivité galvanique des electrolytes</i> " y postula la existencia de iones como resultado de la disociación de sales
			1889: W.H. Nernst deriva la ecuación para calcular el potencial de electrodo (ecuación de Nernst)
1891: A. Michelson desarrolla el interferómetro para el estudio de la velocidad de la luz		1893: A. Köhler desarrolla el principio básico de la iluminación de muestras mediante luz transmitida y reflejada	
1895: W.C. Röntgen observa el fenómeno de producción de rayos X			
<b>Siglo XX</b>			
1905: W.W. Coblentz lleva a cabo experimentos que permiten obtener espectros IR de materiales	1900: D.T. Day formula una hipótesis sobre filtración		1906: M. Cremer muestra que una membrana que separa disoluciones acuosas (electrodo de vidrio) produce una fuerza electromotriz de electrodo aplicable para efectuar medidas de pH
1909-10: C.G. Barkla evidencia la producción de rayos X característicos por materiales y muestra que los rayos X son plano-polarizables	1905: M.S. Tsvet describe la técnica de la cromatografía de adsorción		1909: F. Haber y Z. Klemensiewicz desarrollan el electrodo de vidrio como una herramienta analítica
1912: Primera utilización de una metodología basada en la espectrometría	1913: J. J. Thomson, basándose en el trabajo previo de W. Wien (1908),		

de rayos X por H. Moseley	canaliza un haz de neón ionizado a través de campos magnéticos y eléctricos y mide su deflexión interponiendo una placa fotográfica en su trayectoria. Este experimento asienta los fundamentos de la espectrometría de masas (MS)		
1912: M. von Laue en colaboración con W. Friedrich y P. Knipping observa el fenómeno de difracción de rayos X por un cristal			
1912-13: W.L. Bragg y W.H. Bragg establecen las condiciones para la difracción de rayos X de cristales y son pioneros en la espectroscopía de emisión de rayos X			
Década 1920: Primera aplicación de la difracción de rayos X a la mineralogía, metalurgia y bioquímica Primera aplicación de la espectroscopía de rayos X (XRF) para el análisis químico (minerales)	Décadas 1920-40: F.W. Aston, A.J. Demster and A. Nier, trazan las modernas técnicas de MS		1922: J. Heyrovský lleva a cabo un experimento pionero con un electrodo de gotas de mercurio y desarrolla la técnica denominada polarografía 1924: J. Heyrovský, junto con M. Shikata, desarrolla el primer polarógrafo
1928: C.V. Raman y K.S. Krishnan observan el efecto Raman (simultáneamente G. Landsberg y L. Mandelstam)	1927: R.E. Liesegang lleva a cabo el primer análisis mediante cromatografía en papel		1929: H. Fritz y A. Glazunov, por primera vez, y de modo independiente, introducen el uso de métodos electroquímicos para identificar muestras sólidas (electrografía)
Década 1930: Desarrollo de los primeros prototipos de espectrómetros IR	1937-39: N.A. Izmailov y N.S. Shraiber realizan los primeros ensayos con cromatografía en capa fina	Década 1930: E. Ruska, M. Knoll y M. von Ardenne desarrollan los primeros microscopios de transmisión, barrido y transmisión-barrido, respectivamente	1932: Ch. Zbinden lleva a cabo la primera determinación mediante redisolución anódica
1932: G. von Heversey sugiere el uso de rayos X en lugar de electrones como			

método de excitación en XRF			
	Década 1940: se comercializan los primeros MS	Década 1940: Primera patente de un analizador por sonda electrónica (EPMA) desarrollada por J. Hillier.	
1947: H. Friedman y L.S. Birks convierten un difractor de rayos X en un espectrómetro de rayos X	1941: A.J.P. Martin y R.L.M. Synge desarrollan la cromatografía de reparto	1942: V.K. Zworykin y colaboradores usan SEM para examinar muestras sólidas.  Primera fuente de emisión de campo de electrones	
1949: P. Fellgett calcula un espectro IR a partir de un interferograma	1942: A.W.K. Tiselius coloca un detector detrás de la columna en un cromatógrafo líquido (LC)		
Década 1950: Desarrollo el primer equipo XRF comercial	Década 1950: Desarrollo de la técnica de MS: sistemas de trampa de iones, tiempo de vuelo y cuadrupolo	1951: R. Castaing construye el primer instrumento EPMA	1952: G.C. Barker y I.L. Jenkins introducen la voltamperometría de onda cuadrada y sugieren el uso de un electrodo de gota de mercurio estacionario para la voltamperometría de redisolución anódica
	1951: J.G. Kirshner desarrolla la cromatografía en capa fina	1953 y 1955: F. Zernike y G. Nomarski desarrollan la microscopía óptica por contraste de fase y por contraste de interferencia diferencial, respectivamente	
	1952: A.J.P. Martin y A.T. James desarrolla la cromatografía de gases (GC)	1956-58: Primer equipo EPMA comercial. Primer analizador por sonda electrónica de barrido desarrollado por V.E. Cosslett y P. Duncumb	1956: W. Kemula y Z. Kublik comienzan a publicar abundantemente sobre voltamperometría de redisolución anódica y popularizan este método
	1954-58: Desarrollo de detectores acoplados a GC: conductividad térmica, ionización en llama, captura electrónica, cuadrupolo	1957: M. Minsky patenta el principio de la microscopía confocal	

Década 1960: se introduce LiF como cristal analizador en instrumentación XRF junto con tubos de rayos X de Cr y Rh	Década 1960: desarrollo de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)		Década 1960: T. Kuwana colaboradores desarrollan el electrodo de pasta de carbono
1960: Primer laser construido por T.H. Maiman	Desde la década 1960: se desarrollan nuevos detectores acoplados a HPLC		
1965: J. Cooley y J. Tukey desarrollan el algoritmo de la transformada de Fourier (FFT)		1965: Primer microscopio electrónico de barrido comercial (SEM)	
1969: Primer espectrómetro FTIR comercial	1968: Finnigan Instrument Co. desarrolla el primer cromatógrafo de gases acoplado a un detector cuadrupolo comercial	1968: R. Fitzgerald y colaboradores acoplan un espectrómetro de rayos X por dispersión de energías a un SEM	
Década 1970: Primer espectrómetro de rayos X por dispersión de energías comercial Primeras pruebas realizadas por M. Delhay y P. Dhamelincourt paralelamente a G. Rosasco y E. Etz con equipos de microscopía Raman		Década 1970: T. Cremer y C. Cremer diseñan un sistema de barrido laser (microscopio 4Pi de barrido laser basado en hologramas)	1970: T.M. Florence introduce el electrodo de film de mercurio para efectuar determinaciones de redisolución anódica de elevada sensibilidad
1981-83: R.Z. Muggli adapta un microscopio a un espectrómetro FTIR. Primer instrumento comercializado por Digilab	1988: J. Fenn y M. Yamashita desarrollan la técnica de ionización por <i>electrospray</i>		
Finales de los años 1980: Desarrollo de espectrómetros Raman miniaturizados y detectores multicanal de precisión Primer espectrómetro Raman portátil	1988: M. Karas, y F. Hillenkamp desarrollan la técnica de ionización/desorción laser asistida por matriz (MALDI)	1986: Primer microscopio de fuerza atómica (AFM) desarrollado por G. Binnig y colaboradores.	1989: F. Scholz desarrolla la voltametría de micropartículas (VMP)
1990: Primeras mediciones con filtro holográfico de muesca en equipos Raman realizadas por M. Carrabba y colaboradores			
1999: Primer microscopio Raman móvil aplicado a objetos históricos y			

arqueológicos			
<b>Siglo XXI</b>			
	2004: Desarrollo de la cromatografía líquida de ultra-resolución		Década 2000: Primeros análisis de pigmentos artísticos usando AFM-VMP realizados por A. Doménech y colaboradores
			Década 2010: Primeros análisis de pigmentos artísticos y aglutinantes proteicos mediante microscopio electroquímico de barrido por A. Doménech y colaboradores y G. Sciutto y colaboradores, respectivamente.



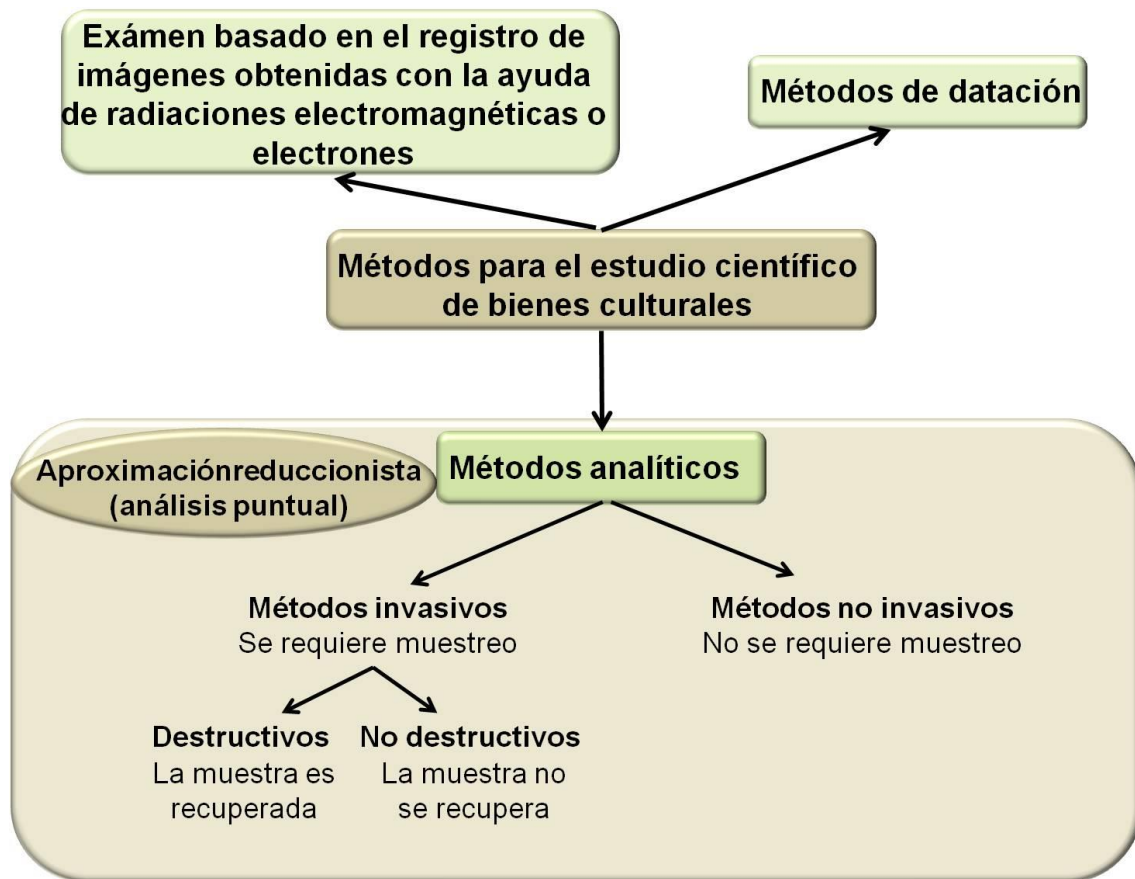
### **2.3 Etapa de expansión**

Desde la década de 1970, la aplicación de las técnicas instrumentales en el análisis de bienes culturales se ha incrementado notablemente. La instrumentación ha mejorado de manera progresiva debido a la estandarización de las plataformas informatizadas que apoyan los equipos analíticos. Las primeras aplicaciones de la espectroscopía Raman en la identificación de pigmentos inorgánicos datan de finales de la década de los años ochenta del siglo XX, por ejemplo. A mediados de los años noventa un número reducido de investigadores empleaban la espectroscopía Raman para el análisis de obras de arte e históricas [36]. En la década de los noventa la espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) reemplazó a la espectroscopía de absorción atómica (AAS) [37]. Por otro lado, la miniaturización de equipamientos permitió el desarrollo de instrumentación portátil en técnicas como la fluorescencia de rayos X, la difracción de rayos X o la espectroscopía Raman, entre otras. El campo de aplicación de la microscopía se incrementó con el desarrollo de nueva instrumentación como los microscopios de fuerza atómica o confocales. Las técnicas basadas en la determinación de la relación masa/carga fueron mejoradas con el desarrollo de nuevos dispositivos instrumentales tal y como la ionización de electrospray y la ionización suave por desorción laser. La cromatografía líquida de ultraresolución (UPLC) contribuyó al incremento de las aplicaciones de las técnicas cromatográficas en el análisis de pigmentos orgánicos e híbridos orgánicos-inorgánicos [38].

Las técnicas de activación como el análisis de activación neutrónica (NAA) o el análisis de activación protónica (PAA) [10,11] y nuevos métodos electroquímicos como la voltametría de micropartículas [39] han aumentado la variedad de metodologías instrumentales capaces de analizar pigmentos en las últimas décadas. Métodos analíticos de microhaz, también desarrollados a finales del siglo XX, tienen nulo o mínimo impacto en la integridad del objeto y permiten una elevada resolución espacial que varía de  $10^2$  to  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$  [15,40].

### **3. Clasificación de las técnicas analíticas**

De acuerdo con Lahanier [16] los métodos actualmente disponibles para el estudio científico de bienes culturales se clasifican en tres categorías como se muestra en la Figura 5:

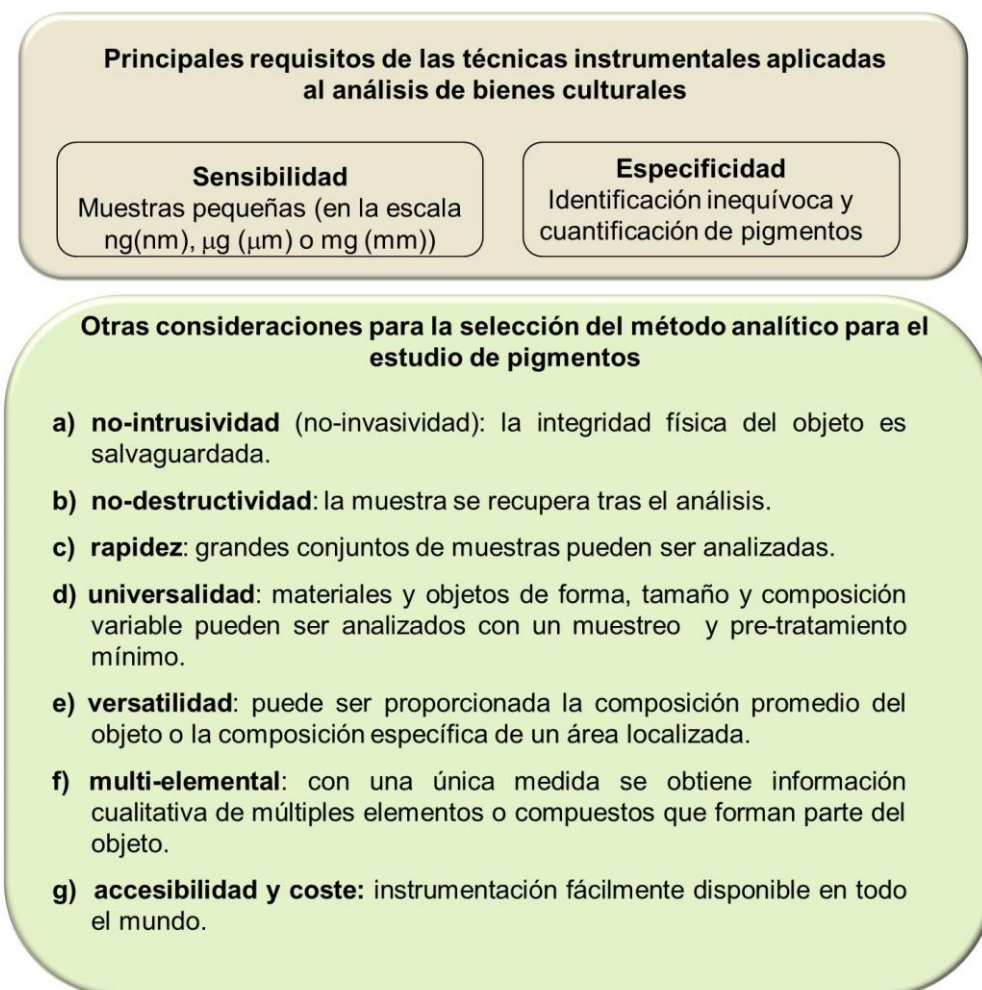


**Figura 5.-** Clasificación general de los métodos de estudio científico de bienes culturales.

1) *Exámenes basados en imágenes producidas mediante radiaciones electromagnéticas o electrones.* Esta aproximación holística incluye imágenes del objeto como un conjunto visible a simple vista. Las imágenes pueden ser adquiridas en el intervalo de la luz visible, ultravioleta e infrarrojo, rayos X, rayos beta y gama. Proporcionan principalmente información morfológica y cualitativa del objeto que complementa los datos analíticos proporcionados por los métodos de datación y analíticos [11].

2) *Métodos de datación.* Proporcionan un marco cronológico de una región específica o yacimiento arqueológico. En general, los métodos de datación siguen un esquema basado en un parámetro o cantidad dependiente del tiempo con un valor bien conocido asociado a un determinado evento, que se usa como “punto de partida o de referencia” en una escala temporal relativa a la arqueología de interés. Hay que destacar que las técnicas de datación presentan limitaciones en la aplicabilidad relativas a la tipología de materiales, antigüedad y estado de conservación del objeto [9,10,41].

3) *Métodos analíticos*. Permiten la identificación y caracterización de materiales y la elucidación de sus procesos de deterioro [10-12,16]. Adicionalmente, también proporcionan información acerca de la procedencia, cronología y técnica de elaboración (muchos objetos y obras de arte son el resultado de procesos industriales y tecnologías del pasado poco documentadas o casi desconocidas). Las principales características y requisitos de los métodos analíticos se describen más adelante.

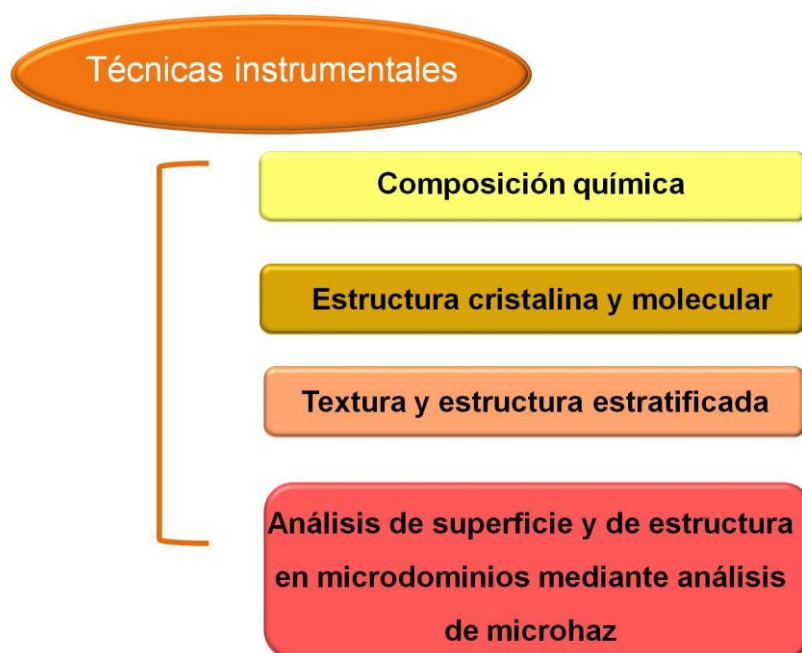


**Figura 6.-** Requerimientos de las técnicas instrumentales aplicadas al análisis de bienes culturales.

Los métodos analíticos, en general, se basan en la aproximación reduccionista en la cual se analiza una pequeña porción del objeto (análisis puntual). El análisis puede ser llevado a cabo en el interior del objeto o en su superficie. Las medidas se realizan directamente en el objeto (métodos no invasivos) o en una muestra (métodos invasivos).

En los métodos invasivos el análisis se considera destructivo o no destructivo dependiendo de que la muestra sea recuperada o destruida durante el análisis (ver Figura 5).

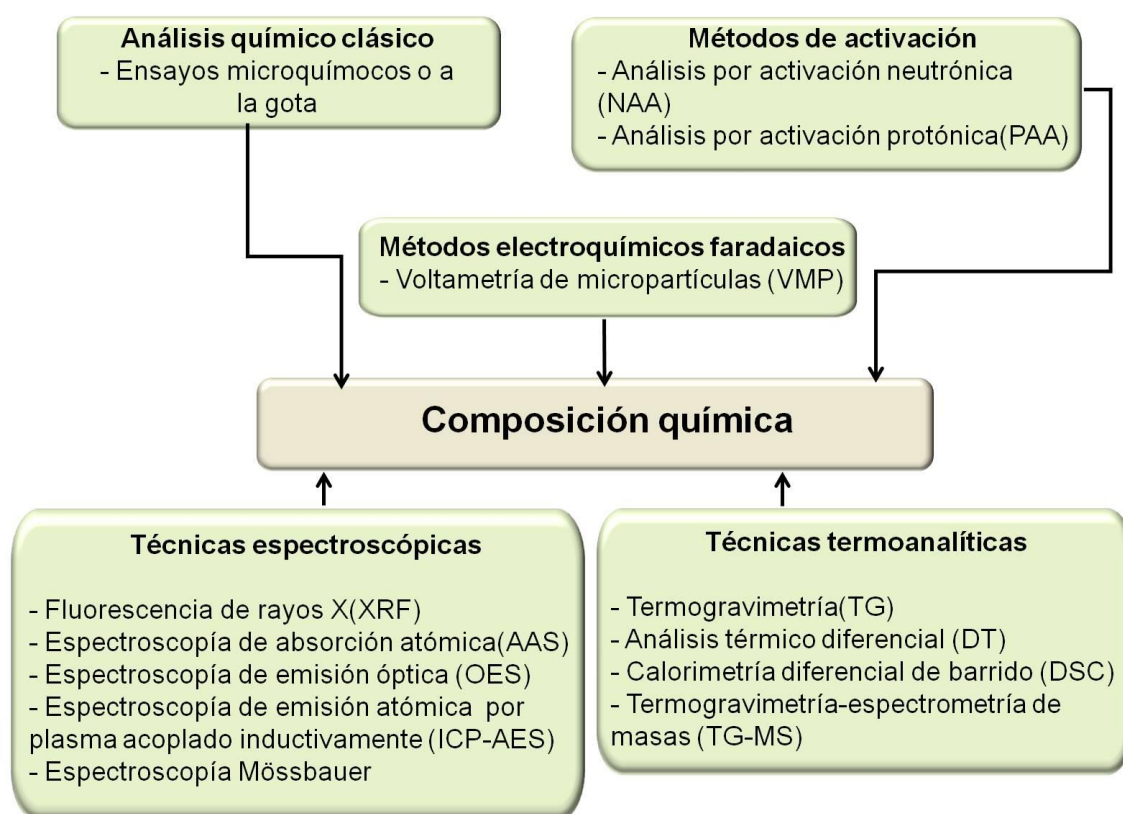
Dos requisitos básicos han de cumplirse para una técnica instrumental en el análisis de un bien cultural (Figura 6): sensibilidad, para la obtención de resultados a partir de pequeñas muestras en nano, micro o mili (-gramo, -metro) escala, y especificidad, para la identificación y cuantificación inequívoca de pigmentos y compuestos inorgánicos de mezclas complejas. También son deseables otros requisitos en un método analítico aplicado en el análisis de bienes culturales [16,37] como se resume en la Figura 6. De forma similar a la propuesta por Mairinger and Schreiner [42], los métodos analíticos en Ciencia de la Conservación y Arqueometría pueden clasificarse en cuatro categorías dependiendo del tipo de información proporcionada, como se muestra en la Figura 7. El análisis de pigmentos puede llevarse a cabo mediante técnicas incluidas en cualquiera de estos grupos. A menudo se aplican estrategias multi-técnica con el fin de obtener mayor información.



**Figura 7.-** Clasificación de las técnicas instrumentales aplicadas al análisis de bienes culturales.

### 1) Composición química.

Las técnicas analíticas incluidas en este grupo proporcionan composición elemental y/o la identificación de especies iónicas presentes en el pigmento. De acuerdo con los principios físicos o químicos en los que se basa el método, pueden clasificarse en cinco grupos como se muestra en la Figura 8: a) análisis químico clásico [11,12,28,33,43], b) técnicas espectroscópicas [10,11,17,44,45], c) técnicas de activación [10,11,19], d) métodos electroquímicos [14,46-50] y e) técnicas termoanalíticas [11,18,51].

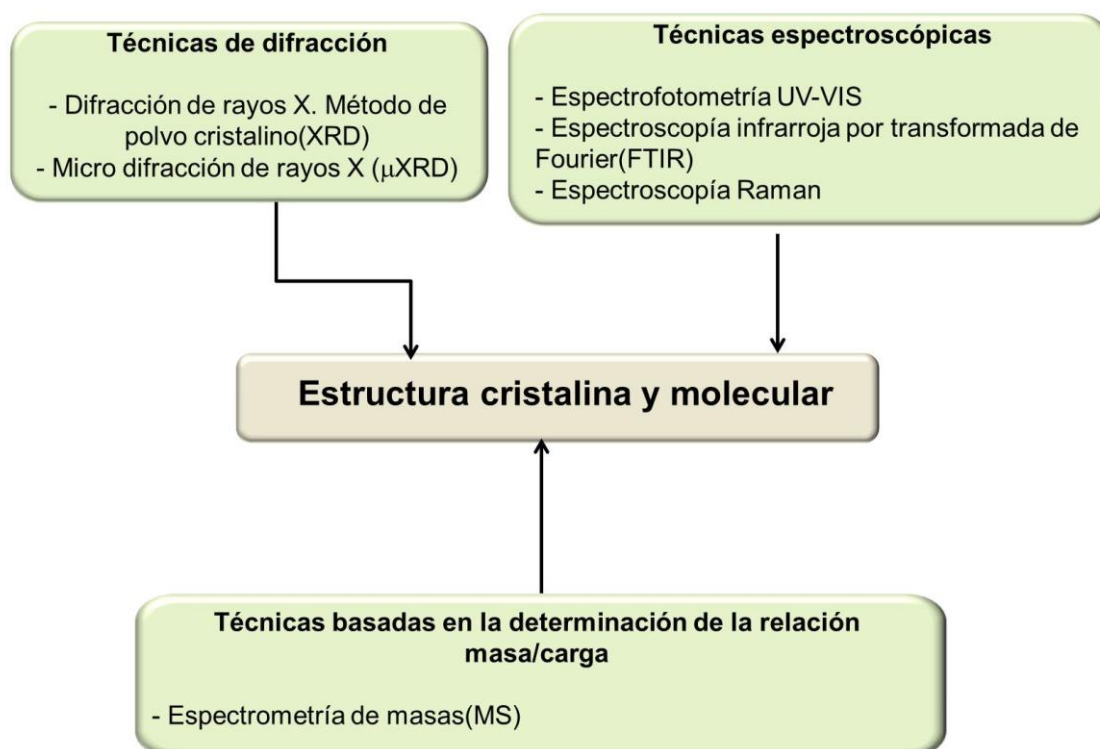


**Figura 8.-** Clasificación de las técnicas instrumentales más frecuentemente aplicadas en el análisis de bienes culturales que proporcionan información sobre la composición química.

### 2) Estructura molecular y cristalina

Las técnicas empleadas para analizar pigmentos que se incluyen en esta categoría pueden agruparse en tres clases como se muestra en la Figura 9: a) espectroscópicas

[11,13,15,17], b) técnicas de difracción [10,11] y c) técnicas basadas en la determinación de la relación masa/carga [11].



**Figura 9.-** Clasificación de las técnicas instrumentales más frecuentemente aplicadas en el análisis de bienes culturales que proporcional información sobre la estructura cristalina y molecular.

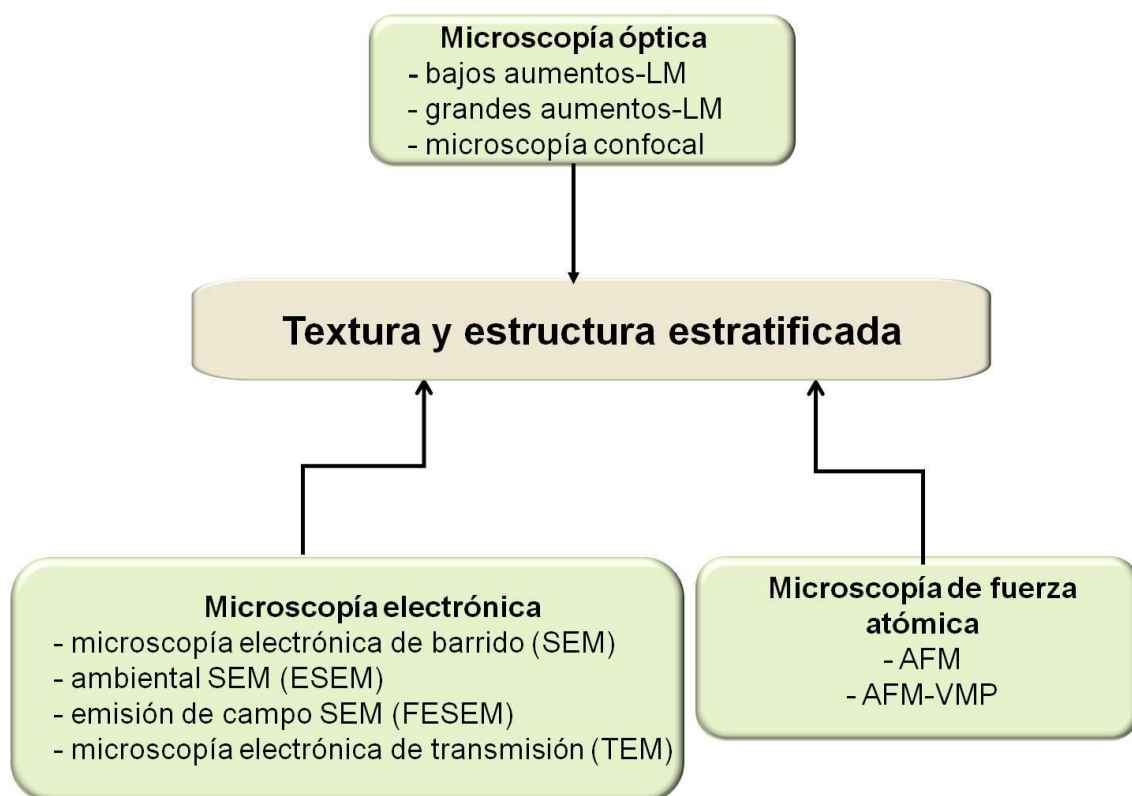
### 3) Textura y distribución estratigráfica

Las técnicas de microscopía incluidas en esta categoría pueden agruparse en tres clases como se muestra en la Figura 10: a) microscopía óptica [11,52], b) microscopía electrónica [45,53] y c) microscopía de fuerza atómica [54].

### 4) Análisis de microhaz de estructura de microdominios, estructura superficial y composición

Estos métodos se basan en la interacción de la energía incidente proporcionada por un microhaz de fotones, electrones o partículas con los átomos o moléculas localizados en la materia subyacente del pigmento alcanzándose una profundidad en el intervalo de varios micrómetros [40]. Partículas secundarias tales como fotones, electrones o

partículas neutras son liberadas como resultado de la interacción. Estos corpúsculos liberados pueden ser las mismas partículas primarias del microhaz tras la interacción o bien partículas secundarias eyectadas de los átomos o moléculas. Estos corpúsculos emitidos son portadores de información analítica que es registrada por un sistema de detección. Estas técnicas proporcionan una elevada resolución espacial y pequeñas dimensiones para el área analizada. La Tabla 2 resume las técnicas de microhaz más comúnmente empleadas en el análisis de pigmentos.



**Figura 10.-** Clasificación de las técnicas instrumentales más frecuentemente aplicadas en el análisis de bienes culturales que proporciona información sobre textura y distribución de estratos.

#### **4. Análisis de pigmentos en práctica**

##### **4.1 Muestreo y pretratamiento de la muestra**

El análisis de pigmentos de bienes culturales está condicionado por la premisa de que el objeto es único e irremplazable. Por consiguiente, el objeto ha de mantenerse tan intacto como sea posible por lo que el proceso de análisis completo está sujeto a este

carácter singular inherente al patrimonio, y en particular el muestreo. No siempre es posible analizar pigmentos mediante técnicas no-invasivas y por ello, el muestreo requerido en las técnicas invasivas está sometido a severas restricciones como se describe seguidamente. Aunque la técnica analítica sea no-invasiva, en ocasiones, se ha de tomar una muestra debido a que el objeto es demasiado grande para ser introducido en la cámara portamuestras del instrumento.

**Tabla 2.-** Clasificación de las técnicas de microhaz usadas en el análisis de pigmentos.

Emisión	Excitación		
	Fotón	Electrón	Ión
Fotón	Microespectroscopía de imagen con luz visible, microspectrofluorimetría, LIBS, microespectroscopía Raman y FTIR de imagen, $\mu$ XRF, $\mu$ SRXRF, $\mu$ XANES, XAS $\mu$ SRXRD	SEM-EDX EPMA	PIXE, PIGE
Electrón	XPS	AES, EELS, TEM	
Ión	LDMS		RBS, SIMS TOF-SIMS

LIBS: espectroscopía de plasmas inducidos por láser,  $\mu$ XRF: microespectroscopía de fluorescencia de rayos X,  $\mu$ SRXRF: microespectroscopía de fluorescencia de rayos X sincrotrónica,  $\mu$ XANES: Microespectroscopía de absorción de rayos X en estructura fina cercana al borde, XAS: espectroscopía de absorción de rayos X,  $\mu$ SRXRD: microdifractometría de rayos X sincrotrónica, XPS: espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, PIGE: emisión de rayos  $\gamma$  inducida por partículas, PIXE: emisión de rayos X inducida por partículas, LDMS: espectrometría de masas por desorción con laser, SEM-EDX microscopía electrónica de barrido-microanálisis de rayos X por dispersión de energías, EPMA: microanálisis por sonda electrónica, AES: espectroscopía de electrones Auger, EELS: espectroscopía de pérdida de energía de electrones, RBS: espectrometría de retrodispersión Rutherford, SIMS: espectrometría de masas de iones secundarios, TOF-SIMS: con analizador de tiempo de vuelo- espectrometría de masas de iones secundarios.

El muestreo es el primer paso en el análisis de pigmentos o materiales inorgánicos presentes en el objeto. La estrategia de muestreo implica tomar decisiones sobre el número y tamaño de las muestras, los puntos de toma de muestras y el método de muestreo, como se resume en la Tabla 3.

El número de muestras depende de la obra pictórica u objeto que va a ser analizado, el tipo de información requerida (identificación de la paleta del artista, reconocimiento de alteraciones de un pigmento) y el nivel de precisión requerido. En general, a mayor número de muestras, mayor precisión se alcanza en el análisis. Sin embargo, el número de muestras a tomar está restringido por las limitaciones dentro del ámbito del

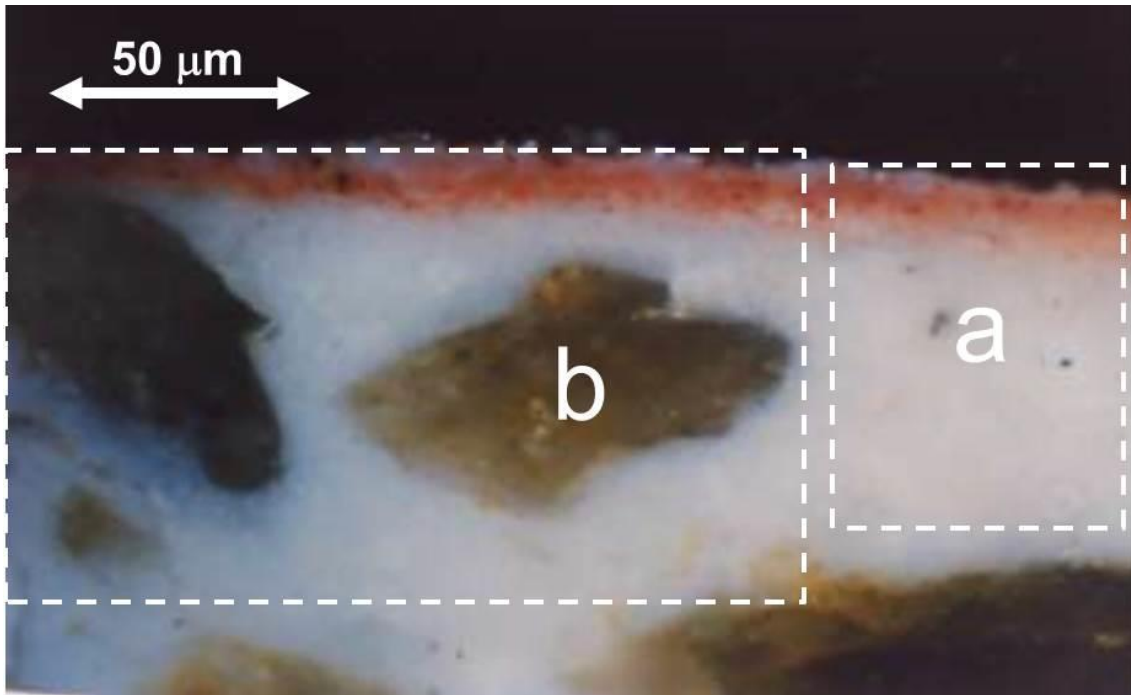


Patrimonio Cultural. Por consiguiente, debe alcanzarse un compromiso entre estos requisitos.

**Tabla 3.-** Resumen de requisitos y criterios para diseñar la estrategia de muestreo en el análisis de pigmentos de los bienes culturales.

<b>Requisito</b>	<b>Criterio</b>	<b>Observaciones</b>
Número de muestras	Alcanzar un compromiso entre exactitud y daño mínimo al objeto	-
Tamaño de la muestra	Alcanzar un compromiso entre tamaño mínimo por encima del patrón de heterogeneidades del material analizado y daño mínimo al objeto	-
Puntos de muestreo	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Análisis del objeto completo</li> <li>b) Homogenización del objeto y análisis de una porción</li> <li>c) Muestreo aleatorio</li> <li>d) muestreo siguiendo un patrón regular</li> <li>e) selección arbitraria de puntos</li> <li>f) Selección intencionada de componentes de la muestra no analizados</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) No se aplica nunca</li> <li>b) No se aplica nunca</li> <li>c) Escasamente aplicado</li> <li>d) Escasamente aplicado</li> <li>e) Frecuentemente aplicado</li> <li>f) Habitualmente aplicado</li> </ul>
Método de muestreo	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Excisión mecánica</li> <li>b) transferencia abrasiva</li> <li>c) Disolución con un disolvente impregnado en un hisopo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>a) Habitualmente aplicada</li> <li>b) Aplicada en algunas técnicas</li> <li>c) Aplicado preferentemente para sales y compuestos solubles</li> </ul>

De manera similar al número de muestras, el tamaño de la muestra está significativamente restringido en el ámbito del Patrimonio Cultural. Sin embargo, para garantizar un nivel de confianza aceptable en el análisis, la muestra debe tener un tamaño mínimo que asegure que todos los componentes del material sean analizados (ver más adelante). En otras palabras, el analista debe asegurarse de que el tamaño de la muestra tomada está por encima del patrón de heterogeneidad del material. La figura 11 muestra, como un ejemplo, la sección transversal obtenida en una muestra de pintura al fresco. Dos posibles volúmenes de muestra pueden ser tomados. El volumen de muestra (a) contiene todos los estratos pictóricos pero se encuentra por debajo del patrón de heterogeneidades de la preparación y por ello no es adecuado para ser muestreado. En cambio, el volumen de muestra (b) contiene todos los estratos pictóricos y se encuentra por encima del patrón de heterogeneidades de la preparación y por ello es adecuado para ser muestreado.



**Figura 11.-** Sección transversal de una pintura al fresco obtenida mediante un microscopio óptico (XPL, X100). La preparación presenta una baja homogeneidad ya que esta capa fue preparada con arena y cal apagada de acuerdo con la técnica de pintura al fresco.

De acuerdo con Reedy y Reedy [55], pueden establecerse seis posibles estrategias de muestreo para el análisis de un objeto artístico o arqueológico:

a) *Análisis del objeto completo.* A pesar de que es el mejor método para la obtención de un resultado exacto, este método no es aplicado en el análisis de bienes culturales.

b) *Homogeneización del objeto completo y análisis de una porción.* De manera similar a la estrategia previa, este método de muestreo no se aplica para estudios arqueométricos y de conservación.

c) *Toma de muestras localizadas aleatoriamente.* Esta estrategia es estadísticamente equivalente a la estrategia (b) ya que proporciona una estimación de la composición del objeto completo a partir de una porción del mismo. Sin embargo, este método de muestreo sí que puede ser aplicado en bienes culturales.

d) *Selección de muestras según un patrón regular.* Esta estrategia se basa en la toma de muestras a intervalos regulares a lo largo del objeto. La exactitud de la estimación es similar a la estrategia (c). Sin embargo, el riesgo de obtener un resultado sesgado está

contemplado en esta estrategia cuando un patrón espacial está presente en el objeto a la misma escala que el intervalo de muestreo.

e) *Puntos seleccionados arbitrariamente.* Esta estrategia impone restricciones en el muestreo en posiciones particulares por razones estéticas o de preservación. De manera similar que para la estrategia (d) existe un riesgo de obtener una estimación sesgada.

f) *Selección intencionada o componentes de la muestra que aún no han sido analizados.* Esta estrategia se aplica frecuentemente a la caracterización de la paleta del artista para la identificación de un pigmento o alteración específicos.

El método de muestreo también está condicionado por las premisas éticas relativas a la preservación del objeto. En algunos casos, como en manuscritos ilustrados, las muestras se toman de manchas de pigmentos que han sido transferidas a la página opuesta hecho que permite la toma de una cantidad relativamente grande de muestra sin la alteración de la miniatura. Cuando las muestras son extraídas directamente de la pintura, el analista ha de evitar que la laguna sea discernible a simple vista, incluso mediante examen microscópico a bajos aumentos.

El método de muestreo depende de la técnica analítica seleccionada para llevar a cabo el análisis. La extracción mecánica de las muestras se lleva a cabo frecuentemente en el análisis de pigmentos. Escalpelos, lancetas y agujas se emplean habitualmente. Con menor frecuencia se emplean instrumentos diseñados específicamente para estos fines. En el examen mediante microscopía de secciones transversales obtenidas a partir de muestras pictóricas habitualmente se extraen muestras de un tamaño inferior a  $1 \text{ mm}^3$ . Sin embargo, pintura mural o retablos con preparaciones gruesas requieren la extracción de muestras de mayor tamaño para garantizar que la sección transversal incluye la distribución completa de estratos. Los ensayos microquímicos y el análisis mediante SEM-EDX se lleva a cabo sobre la misma sección transversal que se observó mediante microscopía óptica. Unos pocos granos de pigmento extraídos mecánicamente ( $\mu\text{g}$  o  $\text{ng}$ ) son la típica cantidad de muestra necesaria para efectuar el análisis por petrografía microscópica, microscopía electrónica y atómica, espectroscopía FTIR, micro-XRD y MS. Otras técnicas instrumentales tales como XRD, espectroscopía Raman, espectrofotometría UV-vis, técnicas termoanalíticas o espectroscopias de emisión y absorción requieren muestras en el rango ( $\text{mg}$ - $\mu\text{g}$ ). El muestreo es, algunas veces, llevado a cabo por transferencia mediante

abrasión de unos granos ( $\mu\text{g}$  o  $\text{ng}$ ) de pigmento o del material sólido a partir del objeto. Los granos de pigmento son directamente transferidos a un electrodo de grafito impregnado de parafina consistente en un cilindro de 0,25-1 mm diámetro en la técnica de voltametría de micropartículas “one touch”. Pequeños discos de CSi, material éste que no interfiere en el análisis directo de la muestra, se usa en la técnica de reflectancia total atenuada-espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR). Las muestras de materiales solubles como sales solubles o compuestos orgánicos pueden tomarse mediante disolución con un disolvente apropiado. En estos casos, un hisopo de algodón se impregna con el disolvente (1 gota  $< 40 \mu\text{L}$  es el volumen habitualmente utilizado) y se frota suavemente sobre la superficie del objeto hasta la completa extracción de los materiales solubles que son retenidos en el hisopo. Los materiales retenidos en el hisopo son re-disueltos (en el mismo volumen de disolvente aprox.  $40 \mu\text{L}$ ) y entonces la disolución obtenida es analizada. Con menor frecuencia, son analizados directamente en el hisopo (por ej: mediante pirolisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas (Py-GC-MS)).

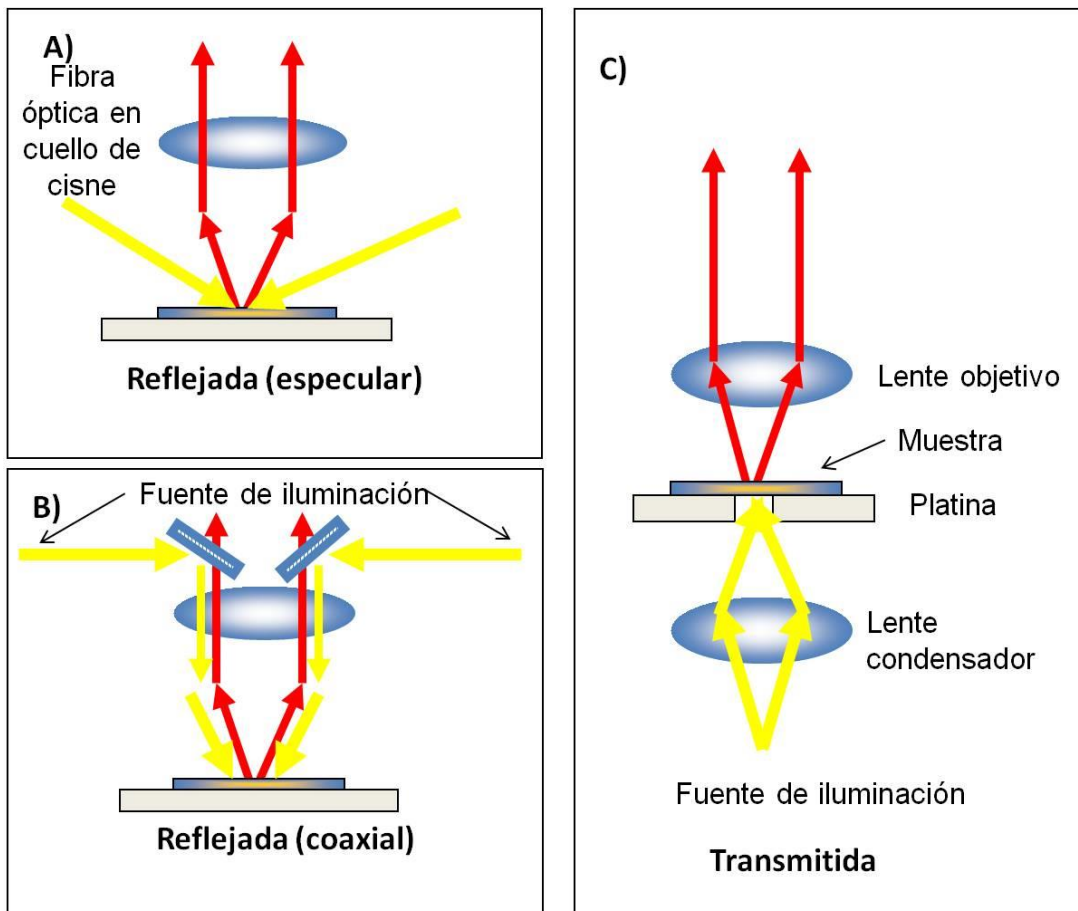
Muchas de las técnicas analíticas requieren la preparación de la muestra previa a la etapa de análisis. Aunque los procedimientos de preparación de las muestras varían en un amplio rango, tres son los procedimientos comúnmente empleados para analizar pigmentos y materiales inorgánicos: molturación, fusión y embutido.

Las muestras son pulverizadas o molturadas en técnicas tal y como XRD, DTA, TG o FTIR. La muestra pulverizada es mezclada con un aglutinante inerte (por ej: KBr en espectroscopía FTIR, celulosa o ácido bórico en XRF) y entonces prensada para formar un disco que se expone a la radiación electromagnética. El control del tamaño de partícula durante la molturación permite obtener los resultados más fiables.

En XRF las muestras de cerámicas y vidrios se funden con un fundente como el tetraborato de litio. Tras el enfriamiento del material fundido se forma una solución sólida de los compuestos de la muestra en el aglutinante.

El examen microscópico de las muestras puede llevarse a cabo directamente sobre la muestra, pero a menudo requiere la preparación de las muestras como secciones transversales y láminas delgadas o mediante la fijación de la muestra sobre un porta-objetos de vidrio mediante un medio de montaje. Las secciones transversales de las

muestras (ver Fig.11) se obtienen colocando la muestra en un molde de silicona y englobándolas en una solución polimérica (por ej: poliéster, acrílica o epoxi). Tras el curado del polímero, la sección delgada o transversal se obtiene mediante pulido de la muestra englobada con discos abrasivos de SiC. Suspensión de alúmina o pasta de diamante es, en ocasiones, empleada para la obtención de un acabado plano y uniforme de la sección obtenida.



**Figura 12.-** Esquema de los tres sistemas de iluminación estereomicroscópica empleados para el examen de objetos artísticos y arqueológicos. A) Iluminación reflejada especular. B) Iluminación reflejada coaxial. C) Iluminación transmitida. El camino óptico de la luz desde la fuente se representa en amarillo, mientras que el camino óptico de la luz reflejada/transmitida por la muestra se representa mediante flechas rojas.

## 4.2 Microscopía Óptica

### 4.2.1 Descripción de la instrumentación

Dependiendo del tipo de preparación de la muestra, se emplean diferentes modelos de microscopio y de configuraciones ópticas. La Figura 12 ilustra los esquemas de los

sistemas ópticos más comúnmente empleados para la observación de las muestras pictóricas bajo un microscopio óptico. El examen directo de la muestra se lleva a cabo comúnmente con microscopía óptica de bajos aumentos (X5-X80) operando con iluminación especular reflejada (episcópica) (Fig. 12-a) proporcionada por brazos de fibra óptica externos. Las secciones transversales se observan mediante microscopía óptica de elevados aumentos (X100-X400) operando con iluminación coaxial reflejada (Fig. 12-b). La luz con nicoles cruzados (XPL) se prefiere para la caracterización del color y la morfología de los pigmentos mientras que la topología de la superficie y las láminas metálicas se reconocen mejor empleando luz con nicoles paralelos (PPL). Los pigmentos dispersados en un medio de montaje y las láminas delgadas de las capas pictóricas se observan empleando luz transmitida (diascópica) (Fig. 12-c). Variando la configuración óptica del microscopio pueden determinarse las propiedades ópticas y morfológicas de pigmentos y minerales.

#### **4.2.2 Propiedades de los pigmentos**

Las características morfológicas, cristalográficas y mineralógicas de pigmentos y materiales inorgánicos pueden ser reconocidas mediante su examen con un microscopio óptico. Como se describió previamente, las muestras pueden ser observadas directamente bajo el microscopio, preparadas como secciones transversales/delgadas o preparando las muestras pulverizadas con un medio de montaje. La Tabla 4 resume las diversas aplicaciones dependiendo del sistema óptico y la iluminación empleados en el microscopio y el tipo de información proporcionada. En tratados generales sobre petrografía microscópica se pueden encontrar descripciones detalladas de las propiedades ópticas de los minerales preparados en láminas delgadas [52]. Una descripción más específica de las propiedades ópticas y morfológicas de los pigmentos dispersados en medios de fijación también se puede encontrar en tratados específicos sobre pigmentos históricos [56,57].

**Tabla 4.-** Aplicaciones del examen de muestras pictóricas mediante microscopía dependiendo del pre-tratamiento, sistema óptico y tipo de iluminación del microscopio.

<b>Tipo de iluminación</b>	<b>Sistema óptico</b>	<b>Preparación de la muestra</b>	<b>Aplicaciones</b>
Ordinaria (no polarizada)	Reflejada	Examen directo de la muestra	Propiedades morfológicas Distribución de estratos
Polarizada (nicoses cruzados)	Reflejada	Sección transversal	Propiedades morfológicas y ópticas Distribución de estratos
Ordinaria (no polarizada)	Transmitida	- Partículas dispersadas en un medio de montaje - Lámina delgada	Propiedades morfológicas: -Color* -Homogeneidad -Tamaño y distribución de tamaño de partícula -Forma de la partícula -Superficie de la partícula -Agregación -Inclusiones -Fractura y rotura -Diafanidad
Polarizada (nicoses paralelos)	Transmitida	- Partículas dispersadas en un medio de montaje - Lámina delgada	Propiedades ópticas: -Pleocroismo -Relieve e índice de refracción
Polarizada (nicoses cruzados)	Transmitida	- Partículas dispersadas en un medio de montaje - Lámina delgada	Propiedades ópticas: Birefringencia Extinción Colores de interferencia Zonación y maclado Elongación

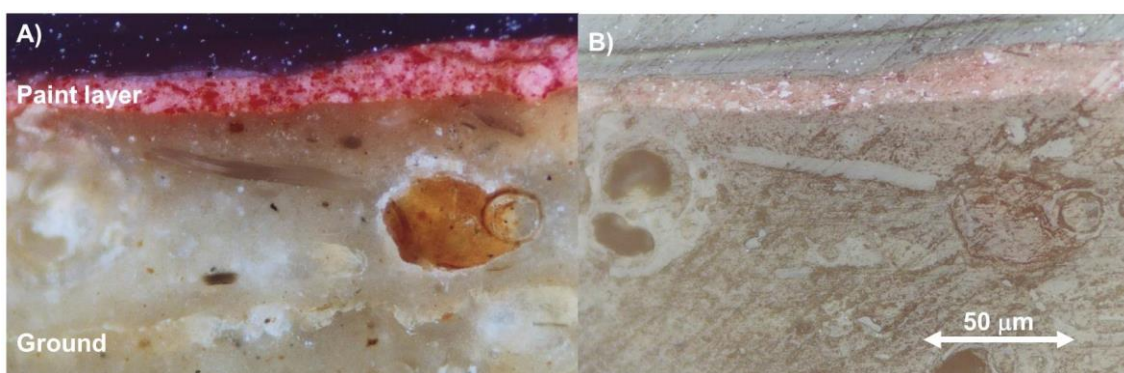
\*se recomienda uso de filtro dicroico

### 4.2.3 Examen de muestras pictóricas

En esta sección se proporcionan ejemplos para ilustrar la metodología de examen de muestras pictóricas.

La Figura 13 muestra la imagen de la sección transversal de una muestra extraída de una pintura anónima (Italia, siglo XVII). El espesor medio de cada estrato presente en la muestra se puede determinar fácilmente a partir de ambas fotografías adquiridas con una magnificación de 100 aumentos. La luz polarizada con nicoses cruzados permite una mejor caracterización de los diferentes estratos encontrados en la muestra (capa pictórica y preparación) (Fig. 13-a). Los pigmentos blanco y rojo presentes en la capa pictórica son claramente distinguibles proporcionando una estimación del color, forma,

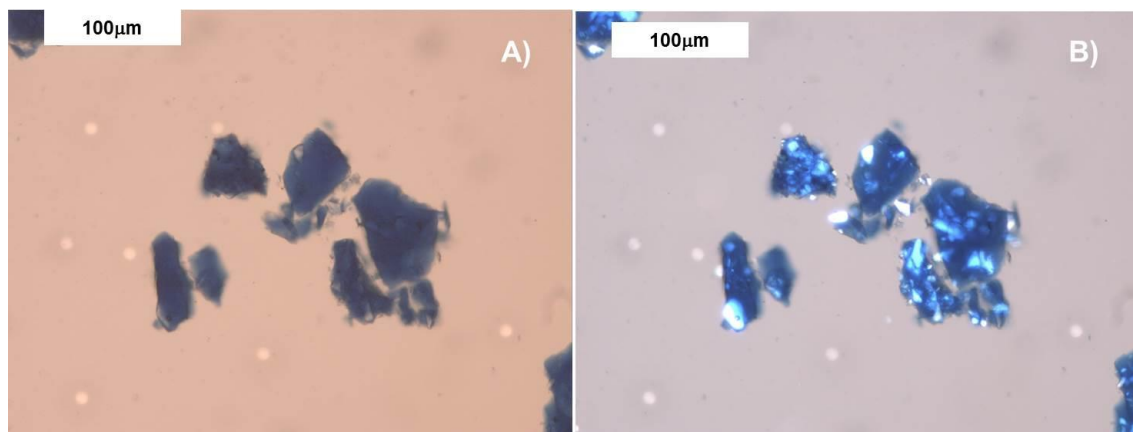
tamaño, agregación y contenido relativo de ambos pigmentos en dicha capa. La baja homogeneidad, característica de los pigmentos de tipo tierra empleados en la preparación, también se reconoce mediante esta configuración óptica. En la preparación se observan formas de gran tamaño y hábito columnar y huecos. La fotografía adquirida con luz plano polarizada (Fig. 13-b) muestra, en la película pictórica, granos rojos que exhiben una reflectancia elevada característica del pigmento bermellón. Las formas que aparecen como huecos con iluminación XPL son identificadas claramente con iluminación PPL como fragmentos de microfósiles de la *phylum* foraminífera (o foraminera) adscrita a la familia *Globigerinidae*.



**Figura 13.-** Fotografía de la sección transversal de una muestra extraída de una pintura anónima (Italia, siglo XVII). A) imagen adquirida con una configuración XPL (X100). B) imagen adquirida con una configuración PPL (X100). Imagen adquirida con iluminación reflejada coaxial.

La Figura 14 muestra la imagen de partículas de esmalte dispersadas en un medio de montaje. La Figura 14-a muestra la imagen obtenida con luz plano polarizada. La talla de los granos de esmalte se encuentra comprendida entre la media y muy grande (1 a 40 µm) [57]. Este pigmento presenta una composición vítrea que determina la forma de sus partículas caracterizadas por su hábito angular con evidentes contornos curvos y arcos de presión concéntricos asociados a la ruptura con fractura conchoidal producida por la trituración llevada a cabo en el proceso de manufactura. Este pigmento se caracteriza por un relieve moderado y un índice de refracción en el intervalo de 1,49-1,55 [56]. En los granos de este pigmento normalmente se encuentran inclusiones debido a la formación de burbujas de gas durante el proceso de cocción aplicado en su manufactura. En la figura 14-b estas burbujas son claramente reconocibles (luz polarizada con nicols parcialmente cruzados) como puntos brillantes debido a su fuerte birrefringencia.



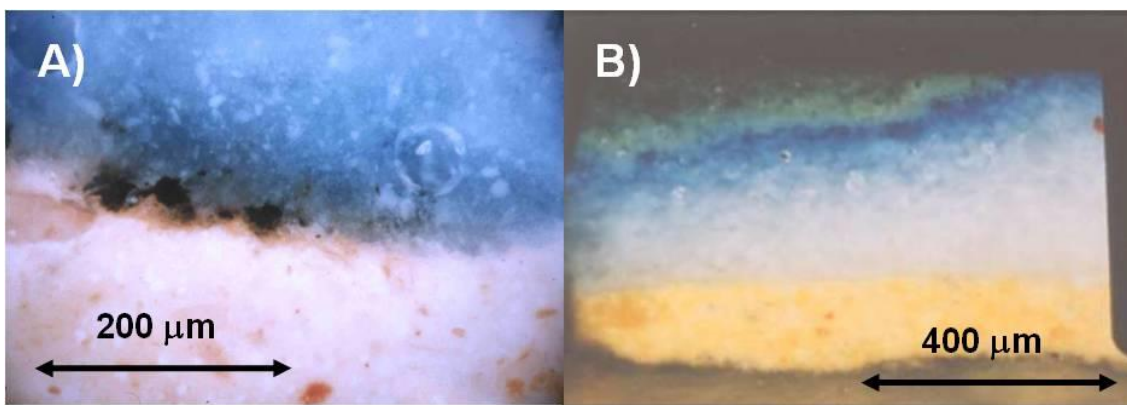


**Figura 14.-** Fotografía con iluminación transmitida del pigmento esmalte (Kremer Ref. K10000) preparada con un medio acrílico. A) Imagen adquirida con configuración PPL. B) Imagen adquirida con configuración de luz polarizada con nicoles parcialmente cruzados.

El examen de la sección transversal de obra pictórica y cerámica vidriada permite caracterizar la técnica artística o de manufactura empleada. La Figura 15-a muestra la sección transversal de un objeto cerámico, con decoración azul y blanca, producido en un taller de Manises (Valencia, España). En el siglo XV esta población llegó a ser un importante centro de producción de cerámica vidriada con decoración azul y blanca y con reflejo metálico, muy apreciada en Europa. La técnica bajo cubierta empleada para la aplicación del pigmento se reconoce por los restos de azul cobalto que permanecen en la interfase entre el cuerpo cerámico y el vidriado blanco. En contraste, la técnica “sobre cubierta” se reconoce en la Fig. 15-b, que muestra la sección transversal de un fragmento cerámico del siglo XVIII producido en un taller de Alcora (Valencia, España). La aplicación de dos pigmentos verde y blanco sobre el vidriado puede observarse en la imagen. Desde el siglo XV la antigua técnica “bajo cubierta” fue reemplazada progresivamente en los talleres valencianos por la técnica “sobre cubierta” que todavía continúa empleándose en los talleres valencianos modernos.

### 4.3 Ensayos microquímicos

Desde las épocas más tempranas del estudio científico de bienes culturales, el análisis químico fue aplicado para la identificación de pigmentos y materiales inorgánicos [23,26,28]. Ensayos de solubilidad, ensayos histoquímicos o ensayos para la determinación de algunas propiedades físicas del medio como el punto de fusión fueron empleados, paralelamente, para la identificación de los componentes orgánicos [23].

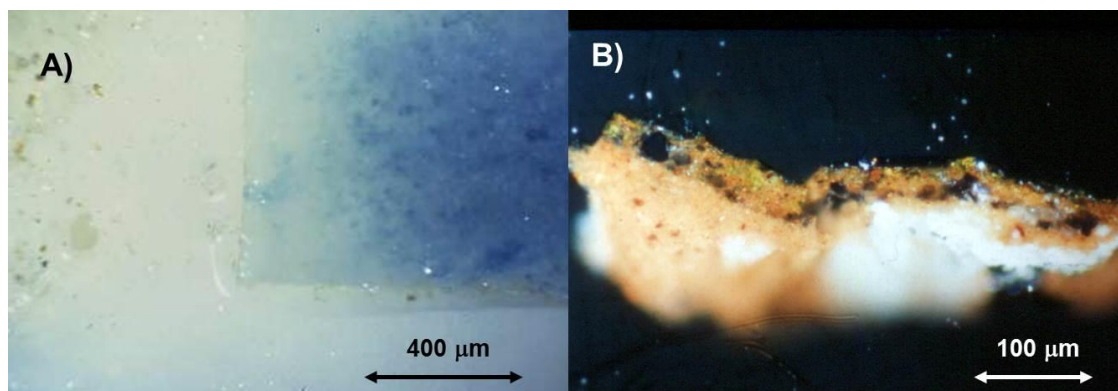


**Figura 15.-** a) Sección transversal de un objeto cerámico producido en un taller de Manises (Valencia, España). b) sección transversal de un fragmento cerámico datado en el siglo XVIII y producido en un taller de Alcora (Valencia, España). Imagen adquirida con iluminación reflejada coaxial y con una configuración XPL.

#### 4.3.1 Procedimiento experimental

Algunas partículas de pigmento o una pequeña muestra de pintura extraída de un área de interés de la pintura u obra de arte pueden ser directamente analizadas sobre placas de ensayo (porcelana) o vidrios portaobjetos, que pueden ser colocados en la platina del microscopio con el fin de que el desarrollo de la reacción pueda ser convenientemente observado. Los reactivos del orden de unos pocos  $\mu\text{L}$  son adicionados a la muestra o sección transversal con la ayuda de micropipetas. También pueden emplearse tiras de papel de filtro o finas fibras de algodón impregnadas con el reactivo. En este último caso, el cambio de color se observa directamente sobre la tira o fibra (Figura 16-a). Este método reduce el volumen de disolución del reactivo y los cambios en el sistema reactante se observan mejor.

La principal ventaja de los ensayos microquímicos es la viabilidad de identificar el pigmento dentro del estrato pictórico, ya que el ensayo puede ser llevado a cabo directamente sobre la sección transversal (Figura 16-b). El mismo procedimiento antes descrito para las partículas de pigmento y las muestras pictóricas puede ser empleado con las secciones transversales. Debido a que el volumen de reacción es bajo, pueden llevarse a cabo sucesivos ensayos microquímicos para diferentes pigmentos sobre la misma sección transversal por lavado del exceso del reactivo. Si es necesario, la sección transversal puede ser pulida unas pocas micras tras cada uno de los ensayos.



**Figura 16.-** a) Ensayo microquímico sobre partículas de pigmento tierra natural. Identificación de Fe(III) con  $K_4[Fe(CN)_6]$  utilizando una tira de papel. Fotografía adquirida con iluminación reflejada especular. B) Ensayo microquímico para identificar Pb(II) con KI llevado a cabo sobre una sección transversal que contiene el pigmento blanco de plomo. El Pb(II) se reconoce por el  $PbI_2$  amarillo formado en la película pictórica. Fotografía adquirida con iluminación reflejada coaxial y con una configuración XPL.

#### 4.3.2 Análisis de muestras pictóricas con ensayos microquímicos

La Tabla 5 proporciona una visión general de las reacciones químicas más comunes empleadas en la identificación de pigmentos inorgánicos en muestras sólidas de unos pocos miligramos. Puede obtenerse información adicional en trabajos específicos [12,26,28,34,35,58-61] y tratados de química analítica [33,43]. La realización correcta del ensayo requiere un tratamiento preliminar de la muestra que permita la solubilización de la especie iónica que se pretende identificar. Para ello se emplean soluciones ácidas concentradas y, con menos frecuencia, soluciones alcalinas. En algunos casos, la reacción del pigmento en medio ácido o alcalino da como resultado la aparición de burbujas de gas, o la formación de un precipitado coloreado que permite la identificación del ión marcador. Sin embargo, hay algunos pigmentos que no pueden ser solubilizados con un medio ácido o alcalino, lo cual restringe los ensayos microquímicos que pueden ser llevados a cabo sobre las secciones transversales. Si los ensayos microquímicos se realizan directamente sobre las partículas de pigmento o muestras pictóricas extraídas de la pintura, la solubilización del pigmento puede llevarse a cabo por calentamiento de la muestra en una espátula de platino con persulfato de sodio, fluoruro sódico/ácido sulfúrico y mezclas de carbonato de sodio/peróxido de sodio.

Se pueden emplear diferentes tipos de reacciones para la identificación de pigmentos: a) formación de precipitados insolubles, b) reacciones de complejación con la formación de complejos coloreados, c) reacciones redox como en pigmentos que contienen Mn(III) tales como fosfato de manganeso ( $\text{MnPO}_4$ ) o violeta permanente ( $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ) en los que la oxidación de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$  con la subsiguiente formación de un precipitado marrón de  $\text{MnO}_2$  permite la identificación del pigmento y d) también pueden emplearse ensayos a la llama para la identificación de pigmentos que contienen elementos como Ca, Ba, Sr, etc.

El examen previo bajo el microscopio de la muestra/sección transversal y la consideración del color y morfología del pigmento es esencial para la selección del ensayo microquímico a llevar a cabo. Los pigmentos azules, por ejemplo, están constituidos por  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y S como especies marcadoras, por consiguiente, los ensayos a llevar a cabo deberían restringirse a aquellos específicos para esas especies.

Las alteraciones de pigmentos pueden causar resultados falsos. En este sentido, el azul esmalte con un aceite secante es susceptible de lixiviar iones  $\text{Co}^{2+}$  que decoloran el pigmento por pérdida del agente colorante y la formación de carboxilatos de cobalto a partir de los ácidos grasos libres procedentes de la hidrólisis del aceite. Como consecuencia de estos procesos de alteración, el ensayo para el  $\text{Co}^{2+}$  puede distorsionarse.

En algunos casos es necesario más de un ensayo para la identificación inequívoca del pigmento. Los pigmentos amarillos tales como el amarillo de cromo, amarillo de bario y amarillo de estroncio tienen un resultado positivo en el ensayo de  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Por lo tanto, debe ser realizado un ensayo sucesivo para una identificación precisa. Un pigmento blanco con ensayo positivo para el  $\text{Ca}^{2+}$  puede ser asignado tanto a carbonato de calcio como a yeso. Para una identificación completa se debería realizar un segundo ensayo para  $\text{CO}_3^{2-}$  o  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Tabla 5.-** Lista de procedimientos microquímicos de análisis de pigmentos inorgánicos [12,28,35,58-61].

<b>Ensayos microquímicos aplicables en secciones transversales, partículas de pigmento y muestras pictóricas<sup>a</sup></b>			
<b>Especie identificada</b>	<b>Pigmento</b>	<b>Reactivo</b>	<b>Procedimiento</b>
Ba <sup>2+</sup>	Amarillo de bario (BaCrO <sub>4</sub> ), barita (BaSO <sub>4</sub> ), litopón (ZnS+BaSO <sub>4</sub> )	a) Rodizonato de sodio b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	Disolución del pigmento con HNO <sub>3</sub> concentrado a) Formación de un precipitado rojizo-marrón insoluble de rodizonato de bario b) Formación de un precipitado blanco insoluble de BaSO <sub>4</sub>
Cd <sup>2+</sup>	Amarillo y naranja claro de cadmio (CdS), rojo y naranja oscuro de cadmio (Cd(S,Se))	Di-p-nitrofenilcarbazona NaOH, KCN, formaldehído	Disolución del pigmento con HNO <sub>3</sub> concentrado Formación de un precipitado azul-verdoso
Co <sup>2+</sup>	Amarillo cobalto (K <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ].nH <sub>2</sub> O) (0<n<4), violeta cobalto oscuro (Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	α-nitroso-β-naftol	Disolución del pigmento con HNO <sub>3</sub> concentrado Formación de un complejo naranja-marrón
Cu <sup>2+</sup>	Azurita (2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub> ), malaquita (CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub> ), polvo de bronce, verde esmeralda (Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ).3Cu(AsO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), verde Scheele (CuHAsO <sub>3</sub> ), verdigrís neutro (Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O), verdigrís básico (xCu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .y(Cu(OH) <sub>2</sub> ).nH <sub>2</sub> O)	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Disolución de la muestra con HCl 3M o HNO <sub>3</sub> concentrado Formación de un complejo rojizo-marrón de Cu <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]
Fe <sup>3+</sup>	Jarosita (KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ), tierra verde (hidrosilicato Fe-Mg-Al-K) y rojo óxido de hierro, ocre amarillo, Siena, sombra, y todo tipo de pigmentos de tipo tierra natural y sintéticos que contienen Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O o FeOOH y arcillas Azul Prusia (Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> y KFe [Fe(CN) <sub>6</sub> ])	a) KSCN b) K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] c) NaOH <sup>c</sup>	Disolución del pigmento con HCl 3M o HNO <sub>3</sub> concentrado a) Formación de un complejo rojo de Fe(SCN) <sub>3</sub> b) Formación de un complejo azul de Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> c) Formación de un precipitado marrón-anaranjado insoluble de Fe(OH) <sub>3</sub>
Mn <sup>3+</sup>	Fosfato de manganeso (MnPO <sub>4</sub> ), violeta permanente ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> )	NaOH o KOH concentrado	Formación de un precipitado negro insoluble de MnO <sub>2</sub>
Pb <sup>2+</sup>	Amarillo de cromo (PbCrO <sub>4</sub> y PbCrO <sub>4</sub> . PbSO <sub>4</sub> ), amarillo de Nápoles (Pb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ), litargirio (PbO), blanco de plomo (2PbCO <sub>3</sub> .Pb(OH) <sub>2</sub> ), minio (Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), naranja de cromo (PbCrO <sub>4</sub> .PbO), naranja de molibdato (PbCrO <sub>4</sub> .PbMoO <sub>4</sub> .PbSO <sub>4</sub> )	KI	Disolución del pigmento con HNO <sub>3</sub> concentrado Formación de un precipitado amarillo insoluble de PbI <sub>2</sub>
Sr <sup>2+</sup>	Amarillo de estroncio (SrCrO <sub>4</sub> )	a) Rodizonato de sodio	Disolución del pigmento con HNO <sub>3</sub> concentrado a) Formación de un precipitado rojizo-marrón insoluble de rodizonato de estroncio
Zn <sup>2+</sup>	Amarillo de zinc (K <sub>2</sub> O.4ZnCrO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O), blanco de zinc (ZnO) verde cobalto (CoO y ZnO en solución sólida)	Ditizona	Disolución del pigmento con NaOH concentrado Formación de un complejo rosado

AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Oropimente (As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ), rejalgar (As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> )	SnCl <sub>2</sub>	Disolución del pigmento con HCl concentrado Formación de un precipitado marrón negruzco insoluble de arsenato estannoso
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Verde esmeralda (Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ).3Cu(AsO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ), verdigrís neutro (Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O), verdigrís básico (xCu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .y(Cu(OH) <sub>2</sub> ).nH <sub>2</sub> O)	AgNO <sub>3</sub>	Disolución del pigmento con HNO <sub>3</sub> Formación de un precipitado blanco insoluble de acetato de plata
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Blanco carbonato de calcio (CaCO <sub>3</sub> )	HCl concentrado	Efervescencia debido a la formación de burbujas de CO <sub>2</sub>
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Amarillo de cromo (PbCrO <sub>4</sub> y PbCrO <sub>4</sub> . PbSO <sub>4</sub> ), amarillo de estroncio (SrCrO <sub>4</sub> ), naranja de cromo (PbCrO <sub>4</sub> .PbO), naranja de molibdato (PbCrO <sub>4</sub> .PbMoO <sub>4</sub> .PbSO <sub>4</sub> )	a) Difenilcarbazida b) AgNO <sub>3</sub> c) Acetato de plomo	Disolución del pigmento con HNO <sub>3</sub> a) Formación de un complejo violeta b) Formación de un precipitado rojo-violeta insoluble de Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> c) Formación de un precipitado amarillo insoluble de PbCrO <sub>4</sub>
S <sup>2-</sup>	Amarillo de cadmio (CdS), azul ultramar artificial (Na <sub>6-10</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>2-4</sub> ), azul ultramar natural ((Na,Ca) <sub>8</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ,S,Cl) <sub>2</sub> ), bermellón (HgS)	Azida de sodio/yodo/KI	Disolución del pigmento con HCl 3M Efervescencia debido a la formación de burbujas de N <sub>2</sub>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Yeso (CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)	HCl diluído	La gota de reactivo se transfiere a un vidrio portaobjetos con micropipeta. Se forman agregados estrellados de glomero-cristales aciculares radiales a partir de un único punto de nucleación formados por recristalización de los iones Ca <sup>2+</sup> y SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> disueltos
Ag	Láminas y polvo de plata	HNO <sub>3</sub> concentrado	Formación de un precipitado insoluble blanco de AgNO <sub>3</sub>
Au	Láminas y polvo de oro	Agua regia (3 HCl:1H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Soluble
S	Azul ultramar artificial (Na <sub>6-10</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>2-4</sub> ), azul ultramar natural ((Na,Ca) <sub>8</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ,S,Cl) <sub>2</sub> )	HCl 3M o HNO <sub>3</sub> concentrado	Efervescencia debido a la formación de burbujas de SH <sub>2</sub> , el pigmento se vuelve blanco
Sn	Polvo	Ácido fosfomolibdico /NH <sub>3</sub>	Disolución del pigmento con HCl concentrado Formación de un complejo azul
<b>Ensayos microquímicos aplicables a partículas de pigmento y muestras pictóricas<sup>d</sup></b>			
<b>Especie identificada</b>	<b>Pigmento</b>	<b>Reactivo</b>	<b>Procedimiento</b>
Al <sup>3+</sup>	Azul Thénard (CoO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> o CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	NaOH concentrado	Formación de un precipitado de Al(OH) <sub>3</sub>
Ba <sup>2+</sup>	Amarillo de bario (BaCrO <sub>4</sub> ), barita (BaSO <sub>4</sub> ), litopón (ZnS+BaSO <sub>4</sub> )	Ensayo a la llama	Color de llama amarillo-verdoso
Ca <sup>2+</sup>	Blanco carbonato de calcio (CaCO <sub>3</sub> ), negro de huesos (C+Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ), yeso (CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)	Ensayo a la llama	Color de llama rojo brillante
Co <sup>2+</sup>	Azul cerúleo (CoO.nSnO <sub>2</sub> o Co <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> ), azul Thénard (CoO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> o CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), esmalte (K-Co-Al vidrio de silicato), verde cobalto	α-nitroso-β-naftol	Formación de un complejo naranja-marrón

	(CoO.nZnO or CoZnO <sub>2</sub> ), violeta cobalto claro (Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )		
Hg <sup>2+</sup>	Bermellón (HgS)	Difenil carbazona	Formación de una mancha azul-violeta
Na <sup>+</sup>	Azul ultramar artificial (Na <sub>6-10</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>2-4</sub> ), azul ultramar natural ((Na,Ca) <sub>8</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ,S,Cl) <sub>2</sub> )	Ensayo a la llama	Color de la llama amarillo dorado
Sr <sup>2+</sup>	Amarillo de estroncio (SrCrO <sub>4</sub> )	Ensayo a la llama	Color de llama púrpura
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Verde óxido de cromo (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), viridián (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O)	a) Difenilcarbazona b) AgNO <sub>3</sub> c) Acetato de plomo	a) Formación de un complejo violeta b) Formación de un precipitado rojo-violeta insoluble de Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> c) Formación de un precipitado amarillo insoluble de PbCrO <sub>4</sub>
S <sup>2-</sup>	Amarillo de cadmio (CdS), bermellón (HgS)	Azida de sodio/yodo/KI	Efervescencia debido a la formación de burbujas de N <sub>2</sub>

<sup>a</sup>Previamente a la adición del reactivo el pigmento debe ser solubilizado añadiendo una gota de ácido concentrado (habitualmente ácido clorhídrico o nítrico) o álcali (habitualmente NaOH o KOH).

<sup>b</sup>Ensayo a la gota para amarillo de bario.

<sup>c</sup>Aplicado a azul de Prusia. El pigmento se disuelve directamente con NaOH.

<sup>a</sup>Previamente el pigmento debe ser solubilizado calentado la muestra en una espátula de platino con HNO<sub>3</sub>, HCl, persulfato de sodio o mezclas de ácido sulfúrico/fluoruro de sodio o carbonato de sodio/peróxido de sodio.

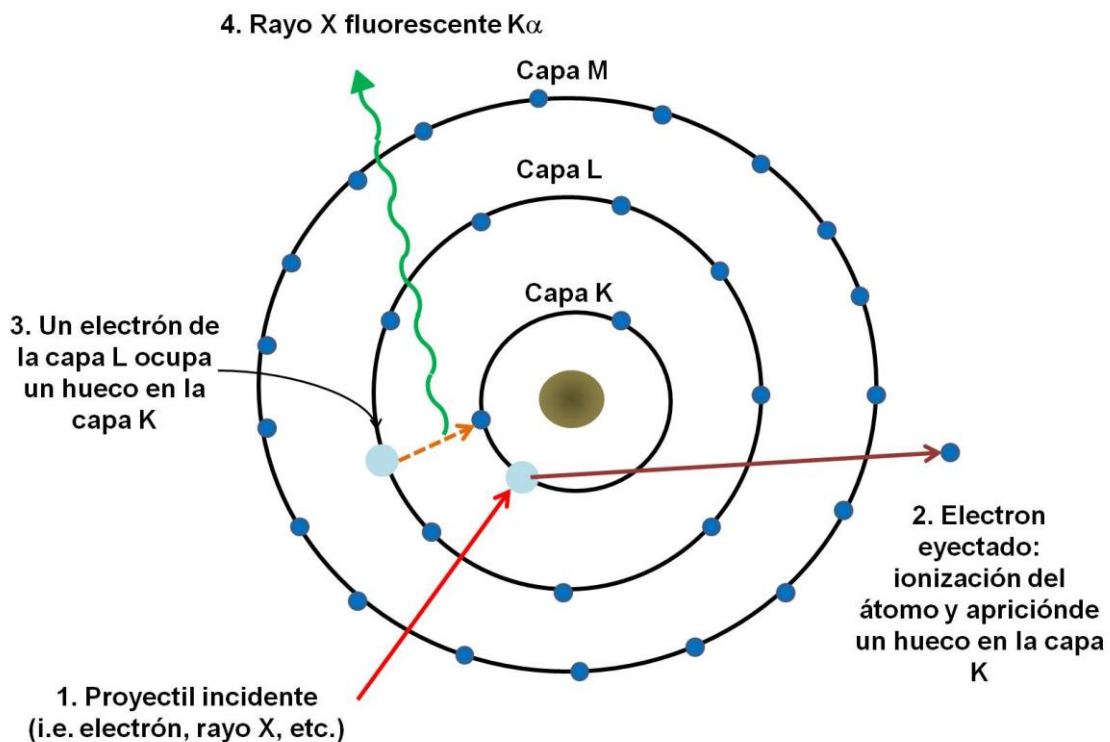
## 4.4 Fluorescencia de rayos X

### 4.4.1 Fundamentos de la técnica

Esta técnica instrumental está basada en las propiedades atómicas de la material. Cada elemento tiene una distribución característica de electrones en capas y orbitales alrededor del núcleo de modo que cada electrón tiene una energía específica. Cuando un átomo es irradiado con radiación electromagnética de alta energía (rayos X) o partículas aceleradas (electrones, iones ligeros), como se muestra en la Figura 17, un electrón situado en las capas internas (*K,L*) es eyectado dejando una posición vacante en esa capa. A este proceso le sucede la transición de un segundo electrón situado en una capa más externa (*N,M,L*) que pasa a ocupar la posición vacante y libera la energía absorbida en forma de un fotón (rayo-X fluorescente) de frecuencia ( $\nu$ ) proporcional a la energía ( $E$ ) liberada de acuerdo a la ecuación de Planck:

$$E = h\nu$$

Donde  $h = 6,626 \times 10^{-34}$  Js es la constante de Planck.



**Figura 17.-** Esquema de producción de rayos X característicos.

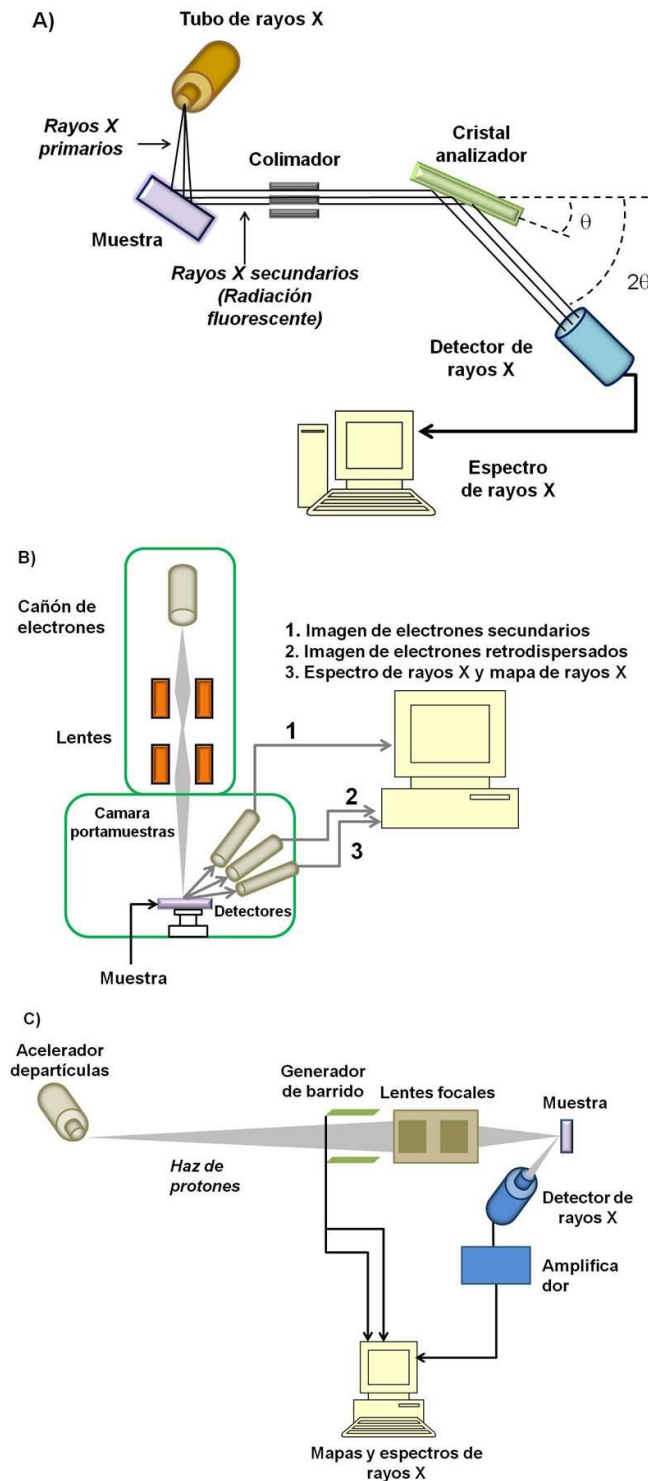


La espectroscopía de rayos X se basa en la medida de las transiciones de alta energía entre electrones localizados en los orbitales más profundos de un átomo ( $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ ). Debido a su característica distribución de electrones alrededor del núcleo, cada elemento tiene un patrón específico de líneas de emisión cuyas intensidades son proporcionales al número de átomos que emiten. Esto permite la identificación y cuantificación de cada elemento. De este modo, los elementos característicos de un pigmento inorgánico pueden ser identificados mediante el análisis por fluorescencia de rayos X realizado en la superficie del objeto. El patrón de líneas de emisión obtenido a partir de un pigmento es la combinación de los patrones de líneas de emisión características de cada elemento que compone el pigmento, los cuales son como huellas dactilares que permiten su identificación.

#### **4.4.2 Instrumentación**

En las diversas técnicas de espectroscopía de rayos X se emplean varios métodos de excitación de los átomos incluyendo los fotones procedentes de los tubos de rayos X (XRF) (Figura 18-a) y sincrotrón ( $\mu$ SRXRF), electrones (EPMA, SEM-EDX) (Figura 18-b), y protones (PIXE, PIGE) (Figura 18-c). Estos haces de excitación interactúan principalmente en la superficie de la muestra hasta una profundidad que puede llegar hasta 200  $\mu\text{m}$  dependiendo de la fuente de excitación. El haz de excitación puede realizar barridos a través de la superficie de la muestra generando mapas de concentración elemental (distribución de elementos). Los sistemas de dispersión de energía (EDX) son los métodos de detección de emisión de rayos X más comúnmente empleados. Aquí la energía ( $E$ ) se mide usando un valor conocido del ángulo de cristal. El sistema EDX permite la identificación rápida y determinación cuantitativa de la mayor parte de los elementos que componen los pigmentos. Este método es, en principio, aplicable a todos los elementos del sistema periódico excepto para los dos primeros (H and He). Los elementos de número atómico relativamente bajo pueden reconocerse mejor empleando sistemas de dispersión de longitud de onda (WDS). La longitud de onda ( $\lambda$ ) se mide en WDS a diferentes ángulos a partir de la muestra. Los pigmentos que exhiben líneas de emisión al mismo valor de energía, por ej:  $K_{\alpha}$  (S) y  $M_{\alpha}$  (Hg) en el bermellón, pueden ser mejor discriminados mediante este sistema de detección. La cuantificación de elementos se lleva a cabo mediante la aplicación de diferentes métodos matemáticos para la corrección de los efectos

matriz/interelementales en las muestras [44].



**Figure 18.-** Esquema de instrumentación de espectroscopía de rayos X: a) espectrómetro de rayos X (XRF), b) microscopio electrónico de barrido-microanálisis de rayos X por dispersión de energías (SEM-EDX) y c) espectroscopio de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE).

Los equipos convencionales de XRF no son los métodos más adecuados para la identificación de pigmentos. El uso de cámaras de alto vacío en instrumentos más antiguos permitía, con gran dificultad, la detección de elementos por debajo de  $z = 12$  (Mg). A pesar de que la instrumentación más moderna viene provista de filtros especiales que permiten el análisis de casi todos los elementos, esta metodología se emplearía únicamente cuando se dispone de muestras desprendidas del objeto y preferiblemente cuando se sospecha que el pigmento ha sido empleado sin mezclarlo con ningún otro y aplicado en una única capa sobre un soporte orgánico que no interfiere en el análisis (por ej: manuscritos ilustrados).

Los actuales espectrómetros de rayos X portátiles son capaces de detectar *in situ* pigmentos en obra pictórica debido a la gran sensibilidad y separación de picos que consiguen. La principal desventaja es que están limitados a aquellos elementos que pueden ser analizados en el aire. El efecto pantalla asociado a la presencia de recubrimientos (barnices), la rugosidad y las partículas depositadas sobre la superficie debido a la polución puede afectar también al resultado de los análisis [45]. Además, los elementos detectados pueden proceder de cualquier componente de los diferentes estratos de la obra pictórica debido a la gran penetración del haz de rayos X que produce la excitación de los constituyentes de las capas subyacentes, lo cual puede generar cierta confusión en la interpretación de los resultados. Por esta razón, esta instrumentación está siendo aplicada preferentemente al análisis de obras de arte donde sólo hay un estrato pictórico cubriendo el soporte, tal como frescos y cerámicas, de modo que los rayos X característicos observados pueden adscribirse directamente a los constituyentes del estrato pictórico externo.

Los instrumentos basados en sincrotrones permiten el análisis de microhaz con alta sensibilidad debido a su fuente intensa emisora de rayos X. En la técnica PIXE un acelerador de partículas genera un intenso haz de protones que causa la aparición de vacantes de electrones en los átomos de la muestra. La principal ventaja de esta técnica es su capacidad para analizar pigmentos directamente en el objeto, en presencia de aire y sin toma de muestras.

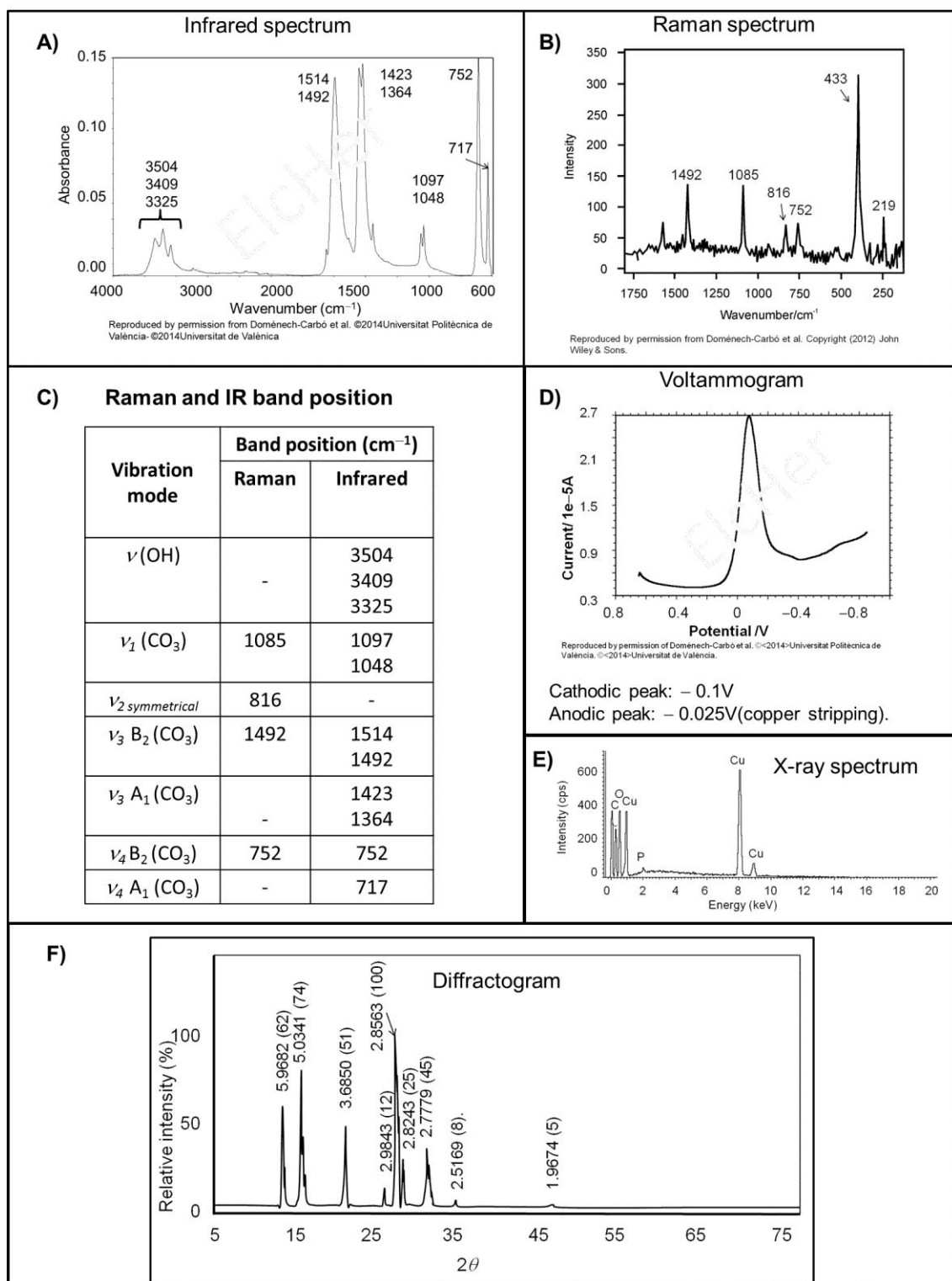
La composición de pigmentos en una muestra y, especialmente, en la sección transversal de una obra pictórica puede ser establecida de manera precisa empleando microanálisis

de rayos X por dispersión de energías en el microscopio electrónico de barrido (SEM-EDX). Estos equipamientos tienen una gran sensibilidad y resolución espacial (habitualmente se trabaja en superficies de 1 a 40  $\mu\text{m}$ ). Por esta razón, estos instrumentos son utilizados en el análisis de rutina de pigmentos. Los electrones secundarios liberados a partir de los átomos en la superficie de la muestra permiten obtener mapas topográficos de la muestra mientras que los electrones retrodispersados producidos en las interacciones de los electrones primarios con el núcleo atómico se asocian con el número/masa atómica. Con esta técnica se puede obtener la composición elemental de granos de pigmento individuales con un elevado nivel de confianza. Por esta razón, han llegado a ser la instrumentación preferida para el análisis de rutina de pigmentos. La cuantificación normalmente se lleva a cabo aplicando el método ZAF basado en la corrección de los efectos de número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F) en el valor de la intensidad de rayos X observada para un elemento presente en una muestra que posee una matriz desconocida. Además, también se puede obtener la variación lineal de la composición química y se puede mapear con exactitud la distribución 2D de pigmentos en una muestra o sección transversal [53].

#### **4.4.3 Características espectrales e identificación de pigmentos**

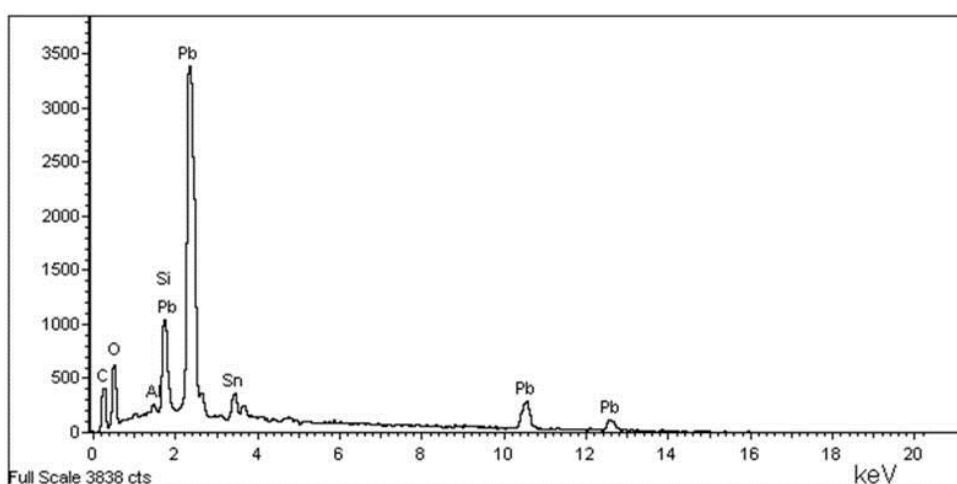
##### **4.4.3.1. Análisis cualitativo**

La identificación de un pigmento se lleva a cabo mediante el reconocimiento de las líneas de emisión de los elementos que lo componen (ver Figura 19-e). Los valores de energía para las líneas de emisión de los elementos de interés analítico utilizados en los instrumentos EDX son proporcionadas por el software de los sistemas de microanálisis de rayos X y también están disponibles en el *CRC Handbook for Physics and Chemistry* [62]. Las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  se emplean para la mayor parte de los elementos presentes en los pigmentos (C, O, N, F, Cl, S, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, etc.). Un cierto número de elementos como el Sb o el Sn se identifican por sus intensas líneas de emisión en la serie L ( $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ). Los elementos pesados presentes en algunos pigmentos como el Pb, Hg y algunos metales (Au) exhiben líneas  $M_{\alpha}$  de emisión intensas acompañadas por las de la serie L ( $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $L_{\gamma}$ ).



**Figure 19.-** Caracterización experimental del pigmento histórico malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ). A) Espectro IR (resolución  $4 \text{ cm}^{-1}$ ); B) Espectro Raman (excitación  $\lambda_e$ : 785nm, objetivo 20X, resolución espectral  $2 \text{ cm}^{-1}$ , rango de longitud de onda 150–1800  $\text{cm}^{-1}$ ); C) Asignación de bandas IR y Raman de interés analítico; D) Espectro de rayos X (Voltaje del tubo de rayos X 20 kV); E) Voltograma de onda cuadrada con electrodo de grafito modificado con pigmento (Alpino, Masats SL, Spain) en disolución acuosa 0,25 M HAc/NaAc a pH 4,75. Barrido en sentido negativo. Incremento de paso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz; F) Diffractograma (longitud de onda de rayos X: 1,541838 nm).

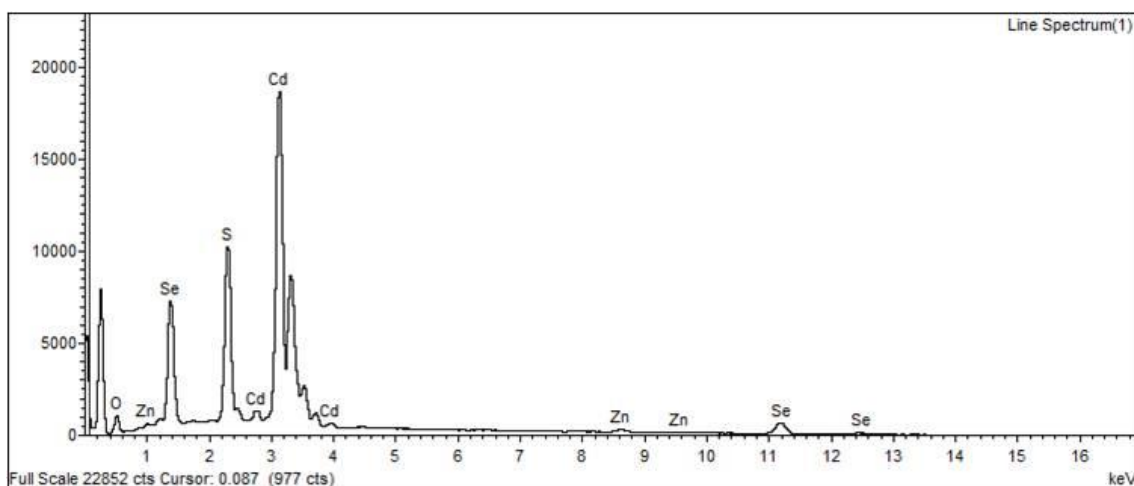
En la práctica, la identificación de un pigmento se lleva a cabo principalmente por el reconocimiento del elemento más pesado debido a que presenta la máxima concentración en el pigmento, sin embargo, se requiere la selección o reconocimiento de dos elementos para discriminar entre aquellos pigmentos que contienen el mismo elemento [45]. Por ejemplo, los pigmentos amarillos litargirio y amarillo de Nápoles pueden ser fácilmente discriminados por la presencia de Sb junto con Pb en el caso del segundo.



**Figura 20.-** Espectro de rayos X del pigmento amarillo de estaño-plomo (Kremer K10110) obtenido mediante SEM-EDX. Espectro adquirido a 20kV.

La Figura 20 muestra el espectro de rayos X del pigmento de tipo II amarillo de estaño y plomo. Este pigmento es una variedad del óxido de estaño y plomo con una fórmula aproximada  $Pb(Si_xSn_{1-x})O_3$ , que puede contener óxido de estaño libre y sílice adicional. El espectro de rayos X está dominado por la línea  $M_\alpha(Pb)$  que aparece a 2,34 keV. También se observan líneas de emisión débiles  $L_\alpha(Pb)$ ,  $L_\beta(Pb)$  y  $L_\gamma(Pb)$  a 10,45, 12,30 y 14,76 keV, respectivamente. Asimismo se reconocen picos débiles en el intervalo de 3-4 keV que corresponde a la serie L(Sn). La intensa línea  $K_\alpha(Si)$  y la débil línea  $K_\beta(Si)$  a 1,74 y 1,83 keV, respectivamente, aparecen solapadas junto con la débil línea  $M_{22}(Pb)$  a 1,84 keV. También se identifica la línea  $K_\alpha(Al)$  a 1,49 keV. Este elemento probablemente se asocia con las materias primas de tipo aluminosilicato empleadas en la preparación de este pigmento. La línea de emisión del C se debe al soporte empleado para colocar la muestra en la cámara de vacío del microscopio electrónico.

La Figura 21 muestra el espectro de rayos X del pigmento naranja de cadmio. Este pigmento es un sulfoseleniuro de cadmio y es el resultado del reemplazamiento de parte de los átomos de azufre por los de selenio en el retículo de CdS. Las líneas de emisión características de este pigmento son fácilmente reconocibles, principalmente,  $K_{\alpha}(S)$  a 2,31 keV,  $L_{\alpha}(Se)$  a 1,38 keV y  $L_{\alpha}(Cd)$ ,  $L_{\beta}(Cd)$  y  $L_{\gamma}(Cd)$  a 3,13, 3,32 and 3,72 keV. Cabe destacar que las líneas de emisión  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  del Zn también se identifican a 8,64 y 9,57 keV. Muchos de los pigmentos de sulfuro de cadmio están constituidos por sulfuro de cinc en solución sólida con el cadmio [63]. El espectro de rayos X de este sulfuroseleniuro de cadmio comercial sugiere que, de manera similar a los pigmentos de sulfuro de cadmio puro, el sulfuro de cinc puede estar presente en el pigmento de tipo de sulfuro-seleniuro. Sin embargo, la presencia de cinc también puede ser debida a alguna adulteración de este pigmento con óxido de cinc o carbonato de cinc, de manera similar a lo citado para pigmentos de cadmio [63].



**Figura 21.-** Espectro de rayos X del pigmento naranja de cadmio de una pintura del siglo XX obtenido mediante SEM-EDX. Espectro adquirido a 20kV.

#### 4.4.3.2. Análisis cuantitativo

La Tabla 6 muestra la composición química del pigmento tierra de sombra natural (Kremer K40610) obtenida mediante SEM-EDX y aplicando el método ZAF para la corrección de efectos interelementales. La composición química se presenta como porcentaje en peso elemental y como porcentaje atómico. Éste último permite calcular la estequiometría del compuesto en el caso de pigmentos constituidos por compuestos químicos puros (ver más adelante). La composición de los pigmentos de tipo tierra se

expresa comúnmente como porcentaje en óxidos, como se muestra en la última columna de la tabla 6.

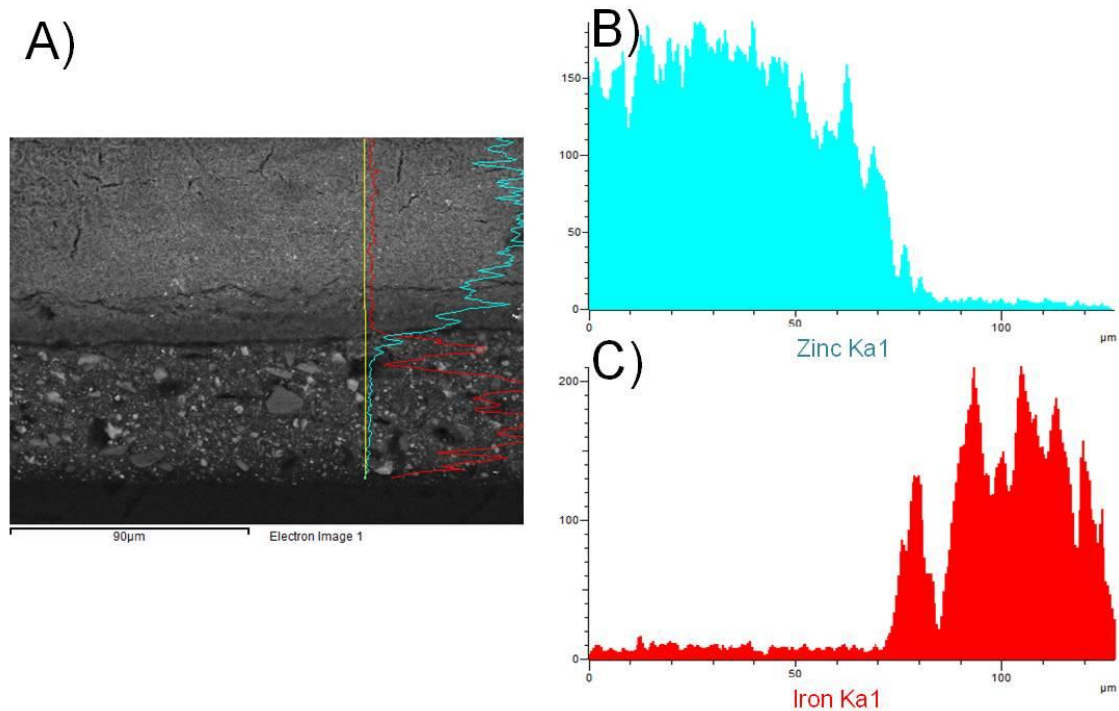
**Tabla 6.-** Composición química del pigmento sombra natural (Kremer K40610) obtenida mediante SEM-EDX aplicando el método ZAF.

Elemento	% masa	%atómico	%compuesto	Formula
Mg K	0.26	0.15	0.34	MgO
Al K	0.47	0.24	0.72	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si K	2.19	1.09	3.78	SiO <sub>2</sub>
P K	0.19	0.08	0.34	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
S K	0.31	0.14	0.63	SO <sub>3</sub>
K K	0.17	0.06	0.17	K <sub>2</sub> O
Ca K	1.32	0.46	1.5	CaO
Mn K	3.17	0.81	3.3	MnO
Fe K	18.32	4.61	19.05	FeO
O	73.61	64.65		
Totales	100			

#### 4.4.3.3. Barrido lineal y mapeado de elementos

La combinación de microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos X permite determinar la distribución de pigmentos en la superficie de una muestra o en una sección transversal mediante el barrido de la señal de rayos X a través de una línea o por mapeo de la señal de rayos X en un área restringida. En el modo de barrido lineal se obtiene un gráfico de intensidad de rayos X frente a la posición a partir del barrido del detector de rayos X a lo largo de una línea. Este método se emplea para estudiar la composición de una muestra de pintura en la interfase de las capas pictóricas y, de esa manera, detectar la posible migración de iones. Aunque el detector de rayos X adquiere de manera simultánea rayos X emitidos por todos los elementos presentes en la muestra, en la práctica, el analista selecciona los elementos de interés. El resultado es un gráfico que muestra la variación de la emisión de rayos X con la distancia. La Figura 22 muestra la imagen de electrones retrodispersados (Fig. 22-a) y los gráficos obtenidos a partir del escaneo de rayos X de las señales de K<sub>α</sub> (Zn) (Fig. 22-b) y K<sub>α</sub> (Fe) (Fig. 22-c) a lo largo de una línea de una longitud de 130 μm perpendicular a la sección transversal de una muestra pictórica en la interfase entre una capa pictórica de blanco de cinc y una preparación de sombra tostada. La intensidad de rayos X del Zn decrece de manera abrupta a los 75 μm



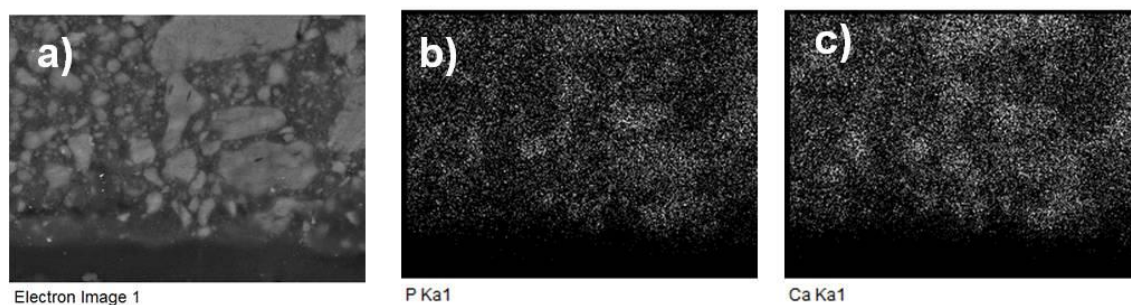


**Figura 22.-** A) Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de una pintura al óleo compuesta por una capa de blanco de cinc (arriba) aplicada sobre una preparación de sombra tostada (abajo). Gráficos de intensidad de rayos X vs posición para: (B) la línea de emisión  $K_{\alpha}$  (Zn) y (C) la línea de emisión  $K_{\alpha}$  (Fe).

proporcionando una medida del espesor de la capa pictórica y confirmando que no ha tenido lugar la migración de los iones  $Zn^{2+}$  en la preparación. Una información similar se puede obtener de la preparación. En la Fig. 22-c se observa variaciones notables en la intensidad de rayos X de la línea de emisión  $K_{\alpha}$  (Fe), que se asocian con los agregados de granos ricos en óxido de hierro. La sombra tostada es un pigmento de tipo tierra compuesto por abundantes granos de óxido de hierro junto con minerales arcillosos, y otros minerales accesorios. El método de barrido lineal proporciona una imagen de la distribución espacial y el tamaño de esos granos de óxido de hierro, que son los principales minerales responsables del color de ese pigmento.

El mapeado de las líneas de rayos X de los diferentes elementos presentes en la muestra puede realizarse también en áreas seleccionadas de la superficie de una muestra o de una sección transversal, tal y como se muestra en la Figura 23, que corresponde a una capa de pintura al óleo de negro de huesos. Este pigmento, obtenido a partir de la calcinación de huesos, contiene una cantidad apreciable de materiales resultado de la combustión parcial de hidroxilapatito de calcio ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ), el principal

componente en la matriz inorgánica de los huesos animales y dientes. La imagen de electrones retrodispersados de la Fig. 23-a y los mapas de rayos X para el P y Ca en la Fig. 23-b y Fig. 23-c, respectivamente, son concordantes, ya que muestran la forma y tamaño de los granos ricos en Ca y P que constituyen este pigmento negro.



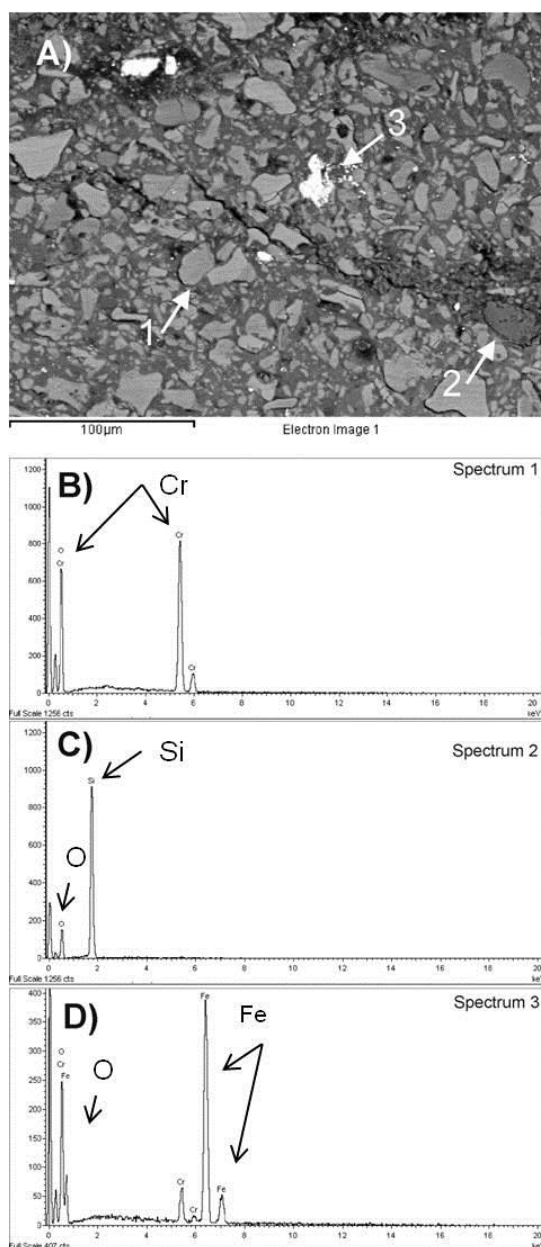
**Figura 23.-** (A) Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de una capa pictórica de negro de huesos aglutinado con aceite de linaza. Distribución puntual de rayos X 2D realizada con (B) línea de emisión  $K_{\alpha}$  (P) y (C) línea de emisión  $K_{\alpha}$  (Ca).

#### 4.4.4 Examen de muestras pictóricas

##### 4.4.4.1. Identificación de pigmentos

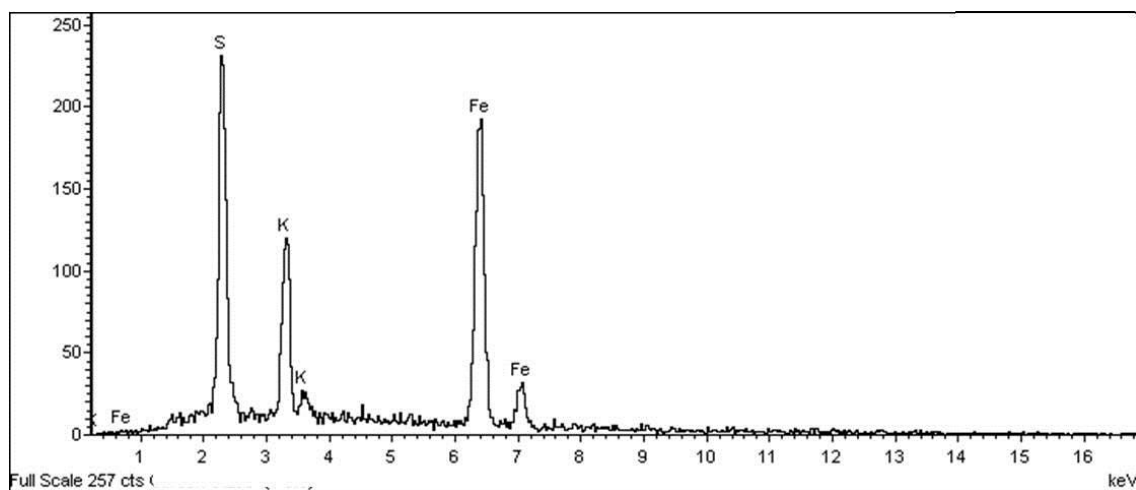
El estudio de la paleta de colores de los pintores se lleva a cabo frecuentemente mediante aproximaciones multitécnica que incluyen SEM-EDX entre otras técnicas instrumentales avanzadas. El análisis elemental proporcionado por el sistema de microanálisis de rayos X se combina con la caracterización de propiedades morfológicas tal y como la homogeneidad, el tamaño de partícula, la forma y agregación que proporciona el SEM. La Figura 24 muestra la sección transversal de una muestra de una pintura al óleo verde extraída de la paleta de color del pintor español José Benlliure (1855-1937). La imagen de electrones retrodispersados representada en la Fig. 24-a permite la caracterización morfológica de este pigmento con una distribución de tamaño de partícula heterométrica en un intervalo entre grueso y fino de acuerdo con la clasificación de Feller's y Bayard [57] y hábito tabular de subangular a redondeado. El microanálisis de rayos X llevado a cabo en la mayoría de los granos (Fig. 24-b) muestra líneas de emisión características  $K_{\alpha}$ (Cr) y  $K_{\beta}$ (Cr) que se asocian a un pigmento óxido de cromo, principalmente, verde óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) o viridián ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Un análisis adicional por

espectroscopía FTIR confirmó que la muestra analizada correspondía a viridián. Además de las partículas de óxido de cromo hidratado, también se identifican algunos granos de sílice (Fig. 24-c) y óxido de hierro (Fig. 24-d), que se asocian a impurezas, adiciones o adulteraciones del fabricante.



**Figura 24.-** A) Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal de una muestra de una pintura comercial verde al óleo extraída de la paleta de colores del pintor español José Benlliure (1855-1937). B) espectro de rayos X adquirido en un grano de óxido de cromo (punto 1 en Figura 24-a), C) espectro de rayos X adquirido en un grano de sílice (punto 2 en la Figura 24-a), D) espectro de rayos X adquirido en un grano de óxido de hierro (punto 3 en la Figura 24-a).

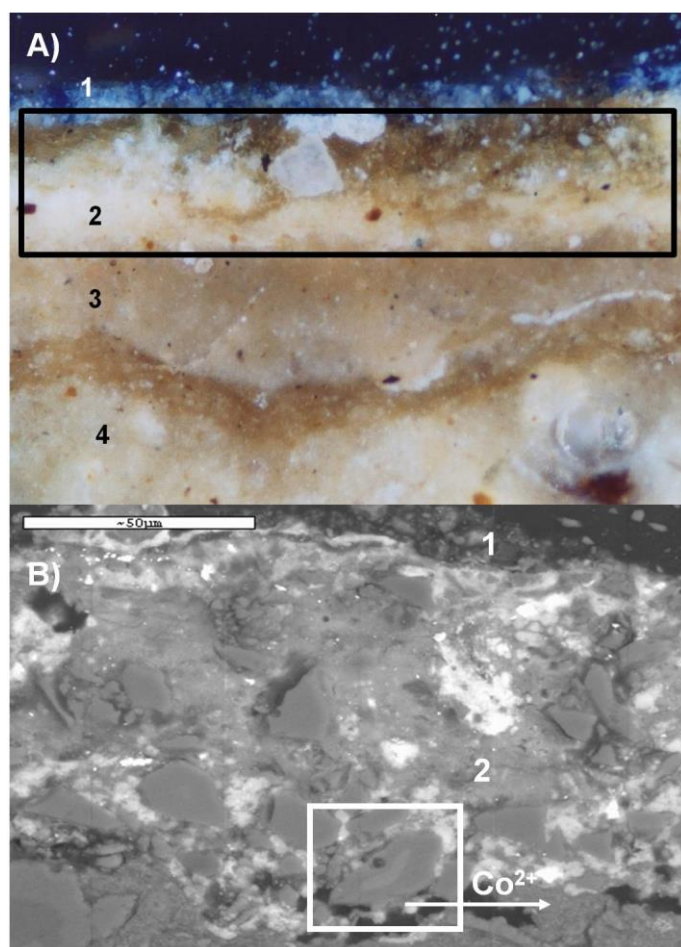
La Figura 25 muestra el espectro de rayos X correspondiente al análisis de un pigmento amarillo precolombino. Las líneas de emisión intensas  $K_{\alpha}(S)$ ,  $K_{\alpha}(K)$ ,  $K_{\beta}(K)$ ,  $K_{\alpha}(Fe)$  y  $K_{\beta}(Fe)$  sugieren que este pigmento tiene una composición química que implica principalmente estos elementos. Los valores de porcentajes atómicos proporcionados por el análisis puntual llevado a cabo en diferentes cristales individuales permiten la estimación de la química de este mineral empleado como pigmento. Los valores de porcentaje atómicos obtenidos, S(12,5-12,6%), K(6,3%) y Fe(19,8-20,2%) proporcionan una estequiometría en el intervalo  $(K_{1,00})(Fe_{0,99-1,05})_3(S_{1,07-1,10}O_4)_2(OH)_6$ , que se ajusta satisfactoriamente a la estequiometría ideal del mineral jarosita dada por la fórmula  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  [64].



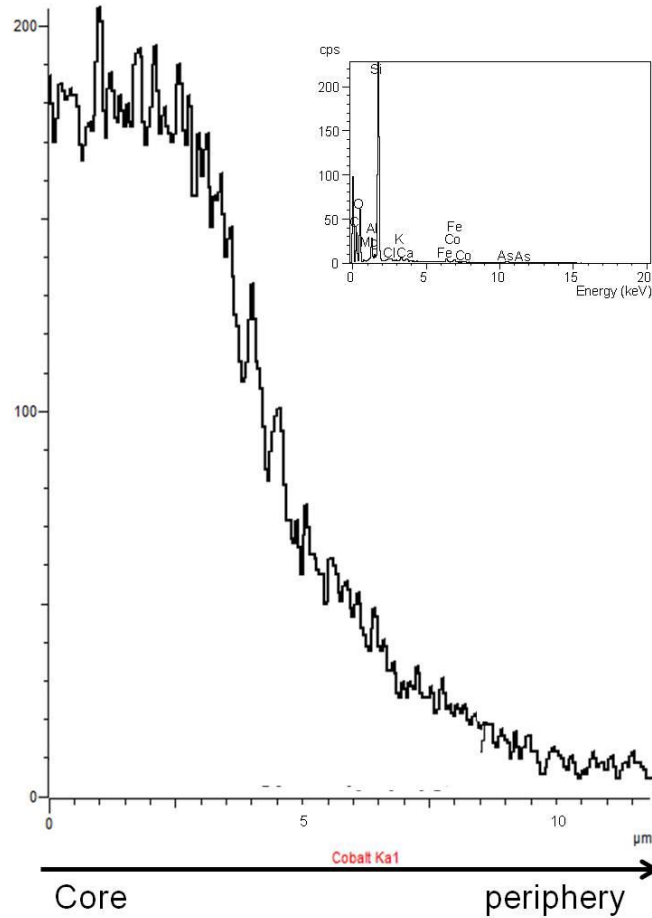
**Figura 25.-** Espectro de rayos X de jarosita obtenido mediante SEM-EDX. Espectro adquirido a 20 kV.

Las alteraciones de los pigmentos también pueden ser identificadas por SEM-EDX. La Fig. 26-a muestra la fotografía de la sección transversal de una muestra pictórica azul procedente de una pintura al óleo Italiana anónima del siglo XVII. Esta pintura exhibía un repinte en un área azul (capa 1) que fue aplicado en una restauración anterior debido a la decoloración notable exhibida por el pigmento azul esmalte original empleado (capa 2). La imagen de electrones retrodispersados en la Fig. 26-b muestra la capa azul original (2) en la que los granos de azul esmalte se reconocen por su talla grande y forma subangular. Cabe destacar, que el núcleo del grano de esmalte (color gris claro) exhibe una fluorescencia de rayos X más intensa para Co si se compara con la zona externa del grano (color gris oscuro), que presenta una menor fluorescencia de rayos X para Co. Esta variación se pone claramente en evidencia mediante la realización de un barrido lineal de

la emisión de rayos X del Co. Como puede observarse en la Figura 27 una reducción significativa en la intensidad de la línea de emisión  $K_{\alpha}(\text{Co})$  tiene lugar en la periferia del grano. Es bien sabido que el esmalte aglutinado con un medio oleoso a menudo sufre una decoloración y se han propuesto una serie de factores combinados como la causa más probable de la decoloración de este pigmento en la pintura al óleo. Entre ellos, la pérdida del ión cobalto por migración desde el grano y la subsiguiente interacción con el medio oleoso con la consiguiente disminución del color del pigmento se ha propuesto como causa principal de esta alteración [65].

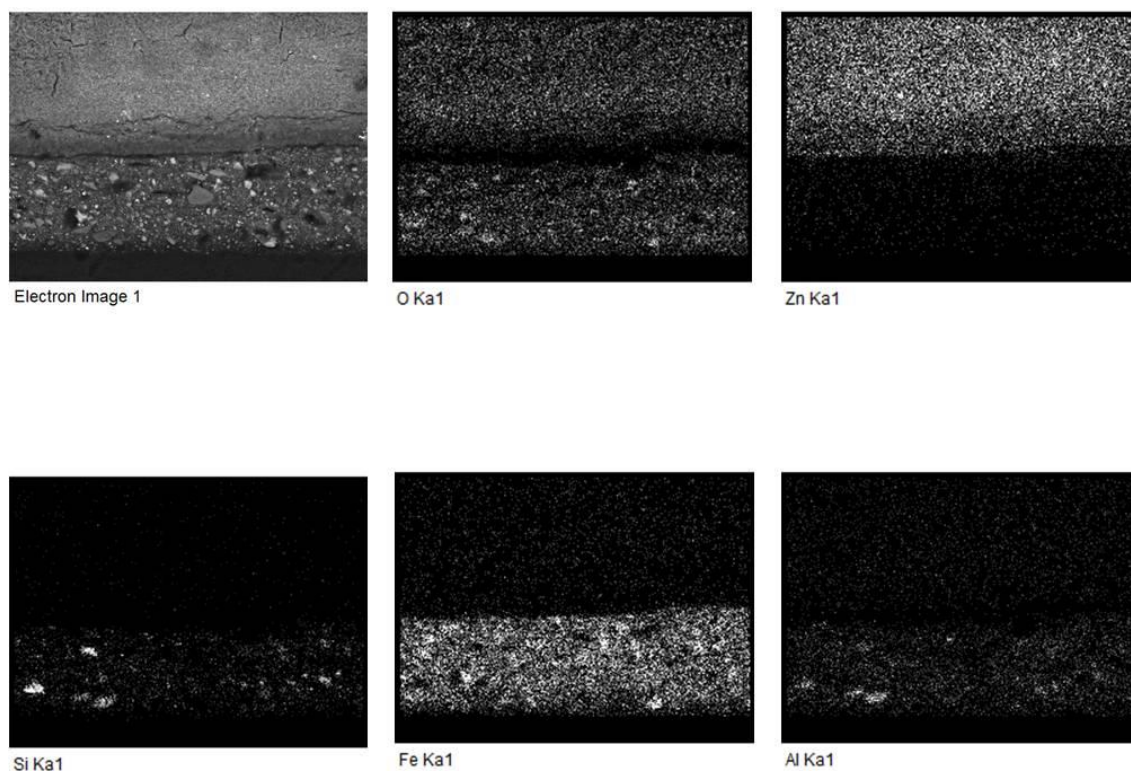


**Figura 26.-** A) Fotografía (iluminación reflejada coaxial, XPL, X100) de la sección transversal de una muestra azul de una pintura al óleo anónima del siglo XVII. Distribución de estratos: (1) capa de repinte azul, (2) capa de esmalte original. Los granos de pigmento están notablemente decolorados, (3) capa de preparación superior, (4) capa de preparación inferior. B) Imagen de electrones retrodispersados obtenida con SEM de las películas pictóricas (1) y (2). La zona interior del grano de esmalte marcado con un cuadrado exhibe una fluorescencia de rayos X más intensa, mientras que la zona externa en la periferia de los granos exhibe una fluorescencia de rayos X menor como resultado de la lixiviación de los iones metálicos, especialmente,  $\text{Co}^{2+}$ .



**Figura 27.-** Barrido lineal de la línea de emisión de rayos X  $K_{\alpha}$  (Co) llevado a cabo en el grano alterado de esmalte. El centro del grano es el punto de partida del barrido lineal que finaliza en la superficie del grano.

La Figura 28 muestra un segundo ejemplo de mapeado 2D obtenido en una muestra pictórica datada en el siglo XX, compuesta de una capa pictórica de blanco de cinc y una preparación de tierras de sombra tostada. Mientras que la emisión de rayos X del Zn está únicamente presente en la capa pictórica superficial (Fig. 28-c), la emisión de rayos X del Fe se restringe a la preparación (Fig. 28-e). Los gráficos de rayos X del Si (Fig. 28-d) y Al (Fig. 28-f) permiten el reconocimiento de algunos granos de sílice y feldespato que acompañan al óxido de hierro y de las arcillas que componen principalmente este pigmento de tipo tierra.



**Figura 28.-** (A) Imagen de electrones retrodispersados de la sección transversal y distribución puntual de rayos X 2D llevada a cabo en la sección transversal de la Figura 22. Distribución de rayos X 2D para (B)  $K_{\alpha}$  (O), (C)  $K_{\alpha}$  (Zn), (D)  $K_{\alpha}$  (Si), (E)  $K_{\alpha}$  (Fe) y (F)  $K_{\alpha}$  (Al).

#### 4.4.4.2. Cuantificación de pigmentos

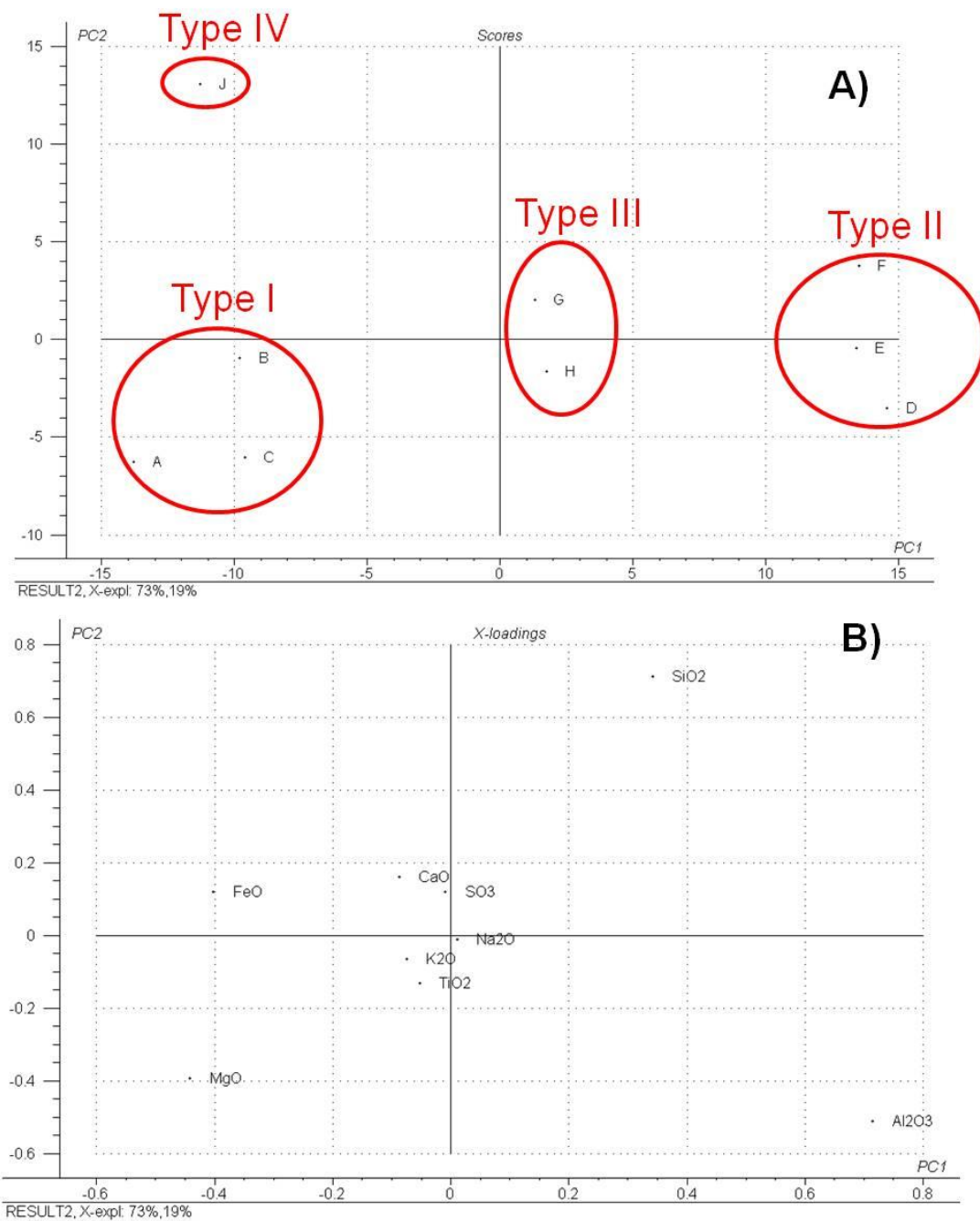
El microanálisis cuantitativo puede emplearse para la discriminación de pigmentos tierra a partir de su composición química. Este tipo de estudios puede proporcionar información interesante relativa a la procedencia y/o datación de la pintura. La Tabla 7 resume la composición química de diferentes pigmentos tierra españoles empleados tradicionalmente como boles en las técnicas de dorado. La discriminación entre pigmentos se puede realizar más satisfactoriamente mediante el empleo de herramientas quimiométricas. Entre los métodos estadísticos aplicables, el Análisis por Componentes Principales (PCA) ha llegado a ser una de las herramientas más empleadas para la resolución de un gran número de problemas en Ciencia de la Conservación tal como componentes solubles en medio ácido de los enlucidos pintados, distribuciones granulométricas de agregados y caracterización multivariante de los espectros de masas y

perfil de aminoácidos de los aglutinantes proteicos [66]. El diagrama PCA mostrado en la Figura 29-a permite la discriminación entre pigmentos de tipo tierra empleados como boles en dorados. Todos los porcentajes en peso de los óxidos han sido considerados como variables. Se han considerado dos componentes principales que representan el 92% de la varianza. Se puede observar que las muestras analizadas pueden agruparse en cuatro tipos diferentes de pigmentos de tipo tierra de acuerdo a su composición. Un primer grupo que incluye los boles A, B y C se caracteriza por un elevado contenido en FeO y MgO sobre 12% y 11%, respectivamente. Un segundo grupo integrado por los pigmentos D, E y F se caracteriza por un elevado contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre 34%, que sugiere que esta tierra natural podría estar compuesta de cantidades notables de bauxita o silicato de aluminio y hierro. El tercer grupo que incluye los pigmentos G y H está caracterizado por un contenido moderado en óxido de hierro, óxido de aluminio y sílice, y finalmente, el pigmento J exhibe el contenido más alto en SiO<sub>2</sub> y FeO. La Figura 29-b muestra que el óxido de hierro, óxido de magnesio, óxido de aluminio y sílice contribuyen principalmente al componente principal (PC1), mientras que el óxido de magnesio, óxido de aluminio y sílice contribuyen al componente principal (PC2).

**Tabla 7.-** Composición de las muestras A-J de pigmentos tierras rojas naturales usados como bol en dorados y obtenidos mediante FESEM-EDX.

Compuesto (%peso)	Muestra de bol									
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	
MgO	13.8	11.1	15.7	-	0.9	1.3	1.6	6.9	6.5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.1	20.9	24.4	40.4	37.8	34.9	28.9	29.4	13.2	
SiO <sub>2</sub>	37.5	41.9	41.0	48.7	51.3	55.5	46.9	47.4	52.8	
SO <sub>3</sub>	-	2.8	-	-	2.5	1.0	-	-	2.6	
K <sub>2</sub> O	4.1	5.6	4.4	3.6	1.0	2.2	4.1	5.4	3.4	
CaO	2.2	5.6	1.2	0.8	-	2.4	4.4	-	4.3	
FeO	16.1	12.1	13.3	5.6	5.6	2.7	14.0	8.8	17.2	
TiO <sub>2</sub>	5.3	-	-	-	0.9	-	-	2.2	-	





**Figura 29.-** A) Gráfico de puntuaciones PCA de las muestras A-J de pigmentos tierra natural empleados como boles en dorados. B) contribución de los diferentes componentes a los componentes principales (PC1 y PC2).

## 4.5 Difracción de Rayos X

### 4.5.1 Fundamentos de la técnica

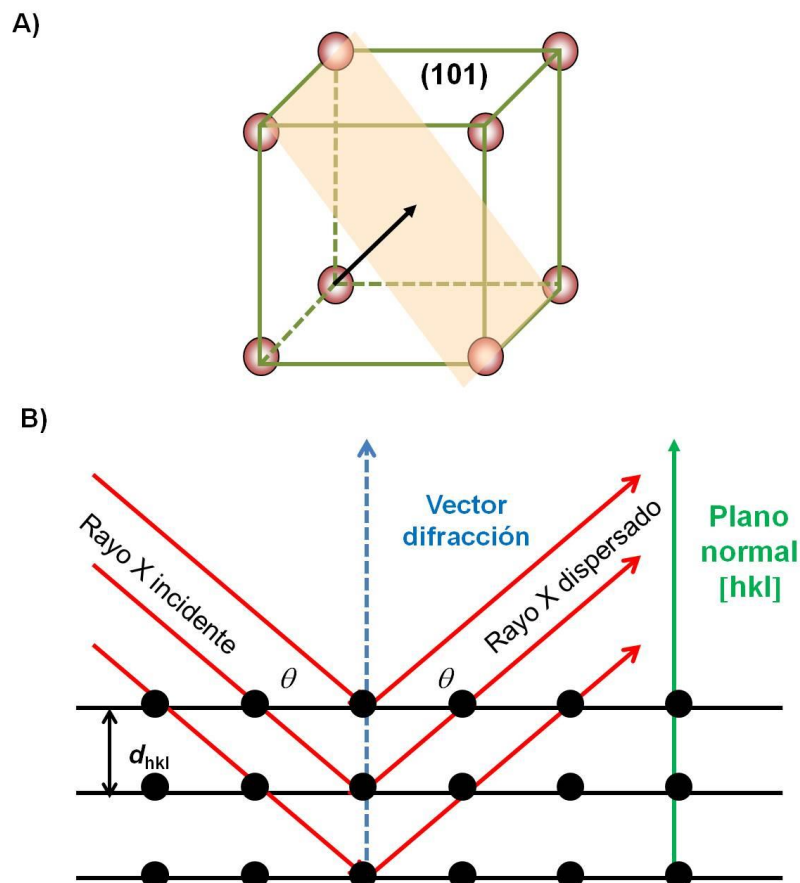
La difracción de rayos X es una técnica analítica ampliamente utilizada desde la década de 1920 para la determinación de la estructura cristalográfica de los materiales en los campos de la química, geología y biología, entre otros. La difracción de rayos X tiene lugar cuando un haz primario de rayos X es dispersado, sin cambio alguno en la longitud de onda (dispersión elástica), por los electrones de los átomos en un cristal en el cual dichos átomos están dispuestos siguiendo un retículo periódico o estructura gigante que produce interferencia constructiva a unos ángulos específicos (ver más adelante). Como resultado de esta dispersión se produce un haz difractado solo cuando ciertas condiciones geométricas se satisfacen (ver más adelante). La difracción tiene lugar cuando la longitud de onda de los rayos X es similar a la distancia entre átomos. Además la intensidad con la cual un átomo dispersa la radiación es proporcional al número atómico.

Los planos de átomos paralelos que intersectan la celda unidad definen direcciones y distancias en el cristal (Figura 30-a) de modo que un monocristal se caracteriza por los valores específicos que adopta el espaciado  $d_{hkl}$  de su retículo de átomos. Este parámetro se define como el vector dibujado desde el origen de la celda unidad que intersecta el plano cristalográfico (hkl) en un ángulo de  $90^\circ$ , donde los índices de Miller  $h$ ,  $k$  y  $l$  son tres parámetros definidos como los valores recíprocos de los parámetros de las facies de cada cristal. La magnitud del vector  $d_{hkl}$ , es la distancia entre planos paralelos de átomos de la familia (hkl).  $d_{hkl}$  puede ser considerado una función geométrica del tamaño y forma de la celda unidad que conforma el cristal macroscópico.

El químico británico de origen australiano William Lawrence Bragg (1890-1971) explicó los efectos de la difracción de rayos X en términos de “reflexión” de un paquete de planos atómicos paralelos. La ley de Bragg permite calcular el ángulo  $\theta$  al que tiene lugar interferencia constructiva a partir de los rayos X dispersados por los planos paralelos de los átomos y que resulta en un pico de difracción. De acuerdo a la ley de Bragg la longitud de onda está directamente relacionada con el ángulo  $\theta$  y con el espaciado  $d_{hkl}$  del cristal (ver figura 30-b):

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Habitualmente, la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X es un parámetro fijo determinado por la fuente de rayos X del difractómetro. Por tanto, el ángulo  $\theta$  formado por los rayos X dispersados y cada familia de planos específica en el cristal, caracterizada por su  $d_{hkl}$ , están relacionados unívocamente y producen un pico de difracción. Por tanto, la difracción de rayos X, a partir de átomos en un material cristalino, produce un patrón de difracción que contiene información sobre la organización de los átomos dentro del cristal. La posición es determinada por la red cristalina (geometría de difracción) mientras que la intensidad de los picos en un patrón de difracción está determinada por la disposición de los átomos en la celda unidad (dónde están los átomos en los planos atómicos y qué átomos están en los planos de la red cristalina) (ver más adelante).



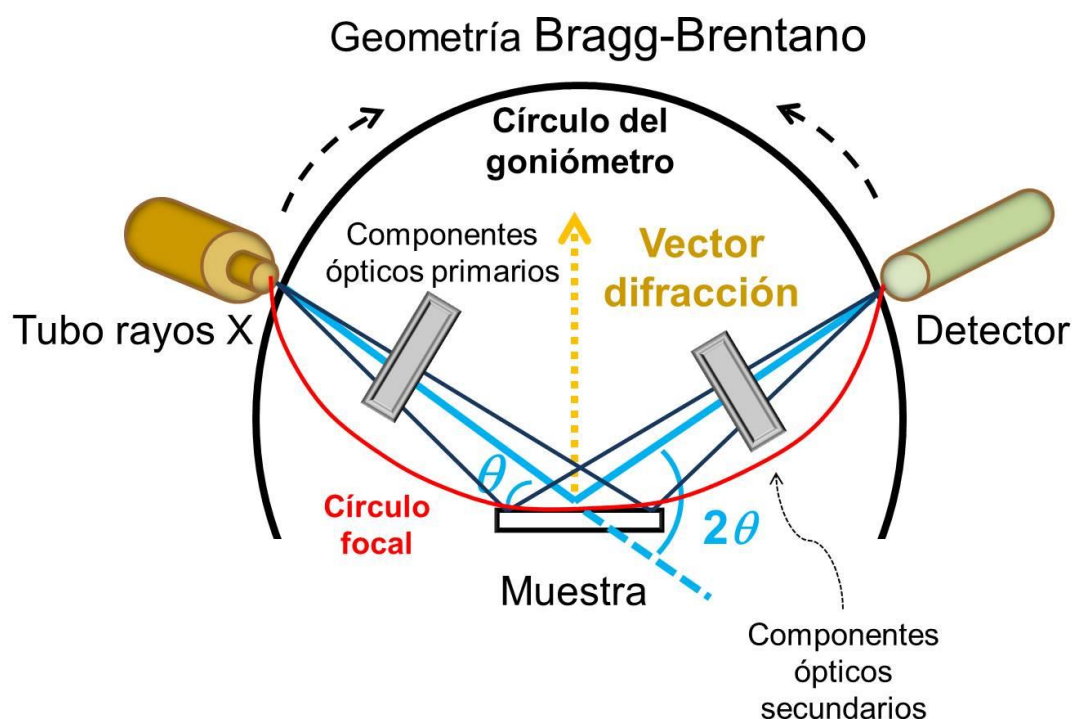
**Figura 30.-** a) Celda unidad de un material cristalino mostrando el plano cristalográfico (101) and b) Esquema de la ley de Bragg.

#### 4.5.2 Instrumentación

La instrumentación de difracción de rayos X en polvo (XRPD) es una de las técnicas más comúnmente utilizadas en el análisis de materiales cristalinos basado en la dispersión elástica de rayos X. En un difractómetro de polvo los rayos X producidos por el tubo pasan a través de unos componentes ópticos primarios, irradian la muestra, son difractados por las fases mineralógicas de la muestra, pasan por unos componentes ópticos secundarios y entran en el detector (Figura 31). Variando el ángulo de difracción ( $2\theta$  es el ángulo entre la radiación incidente y el haz difractado) mediante movimientos del tubo o de la muestra y el detector, las intensidades son registradas como una función del ángulo de difracción, por ejemplo, como un difractograma (Figura 32). La mayor parte de equipos de XRPD comerciales usan geometría parafocal tal como la geometría Bragg-Brentano, (Figura 31) que proporciona el mejor compromiso entre simplicidad mecánica y rendimiento. Este dispositivo focal no es realmente focal a causa de la amplitud finita de la fuente de rayos X y de la muestra y, por este motivo, se denomina parafocal. En la geometría Bragg-Brentano el haz de rayos X, la superficie de la muestra y la apertura del detector están situados en el denominado círculo focal de modo que el vector de difracción es siempre perpendicular a la superficie de la muestra que es, generalmente, plana. Como se mencionó previamente, un haz de rayos X difractado se produce únicamente por dispersión elástica cuando se satisfacen ciertas condiciones geométricas. Estas condiciones se cumplen cuando el vector de difracción es perpendicular a los planos del retículo cristalino. Por consiguiente, solo una pequeña parte de las cristalitas aleatoriamente orientadas que forman la muestra en polvo, cuyos planos  $d(hkl)$  son paralelos a la superficie de la muestra, satisfacen la ecuación de Bragg y contribuyen a la interferencia constructiva. Esta es una de las desventajas de la geometría parafocal en la que se irradia un área comparativamente grande de muestra, esto es, casi el volumen completo de la muestra.

Diferentes fuentes emisoras de rayos X son empleadas en los actuales difractómetros. Los XRPD convencionales usan tubos de rayos X en los que la longitud de onda de los rayos X generados viene determinada por el material constituyente del ánodo que, habitualmente, es cobre. La radiación sincrotrón se emplea como fuente emisora de rayos X en la técnica de difracción de rayos X de radiación sincrotrón (SR-XRD). El

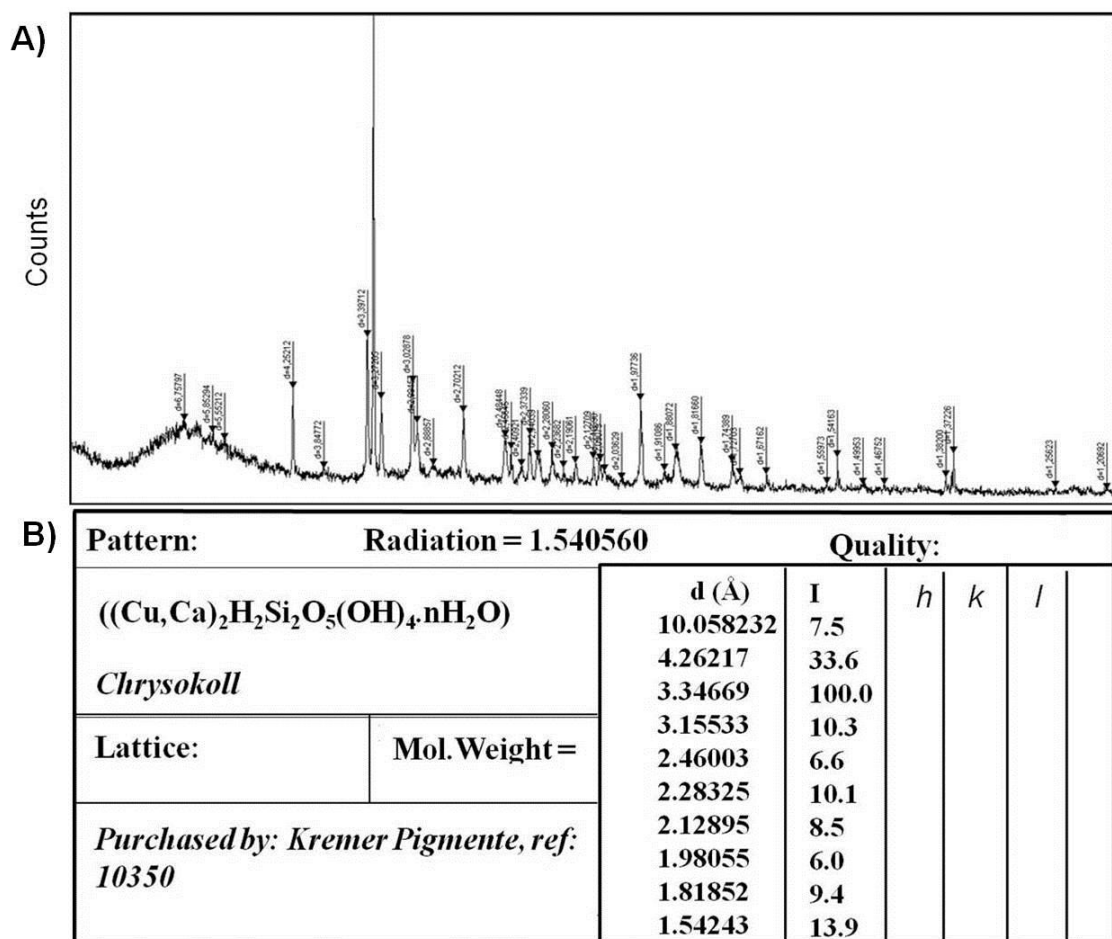
empleo de SR mejora las condiciones experimentales del análisis debido a que usa como fuente de radiación emisora microfases de rayos X muy intensos.



**Figure 31.-** Esquema de un instrumento de difracción de rayos X de polvos con geometría Bragg-Brentano.

Es difícil llevar a cabo análisis mediante XRD no invasiva debido a que requiere un área pintada grande y plana. El análisis *quasi*-no-invasivo de micro-muestras corrientemente extraídas de bienes culturales ha sido posible con el desarrollo de dispositivos de micro-XRD como una alternativa a los XRPD convencionales. Los experimentos de microdifracción requieren la irradiación de un área pequeña. Se usan dispositivos especiales tales como monocapilares junto con, por ejemplo, un detector lineal o 2D. Esta técnica permite la investigación de áreas de muestra inferiores a  $1 \text{ mm}^2$ . Sin embargo, el análisis de pequeñas cantidades normalmente conlleva problemas con el límite de detección (LOD) o con el límite de cuantificación (LOQ). En estos equipos la muestra es escaneada bajo el microhaz de rayos X incidente dentro del plano focal. En cada paso del barrido, los datos de difracción pueden ser recogidos a través de un detector CCD. En muchos casos, las medidas de micro-difracción han sido llevadas a cabo empleando radiación sincrotrón (SR) [67]. La micro-XRD puede ser empleada

para la cuantificación de fases en mezclas. La principal desventaja de esta técnica es que no está generalmente disponible para análisis de rutina [68].



**Figura 32.-** A) Patrón de difracción de rayos X de un pigmento rojo óxido de hierro pre-colombino, B) listado de espaciados *d* e intensidades del pigmento crisocola.

Recientemente se han diseñado y construido nuevos equipamientos de difracción de rayos X portátiles, algunos de ellos combinando dos técnicas diferentes en el mismo sistema como XRD/XRF [69]. Estos instrumentos han sido probados para el análisis de obra pictórica.

#### 4.5.3 Caracterización de pigmentos

En XRPD, los rayos X procedentes de la fuente son dispersados en una esfera alrededor de la muestra. Los cristales orientados al azar en la muestra producen conos de difracción Debye a lo largo de la esfera que corresponden a ángulos de Bragg  $2\theta$  únicos. El patrón de difracción lineal, comúnmente presentado como un diagrama incluyendo

un número de picos de difracción discretos, se obtiene gracias a que el detector efectúa un barrido a través de un arco que intersecta cada cono Debye en un único punto. Los patrones de difracción normalmente se registran como diagramas en los que la intensidad integral de pico se representa frente al ángulo  $2\theta$  del detector (Figuras 19-f y 32-a). Sin embargo, el ángulo  $2\theta$  depende de las características instrumentales del equipo tal como la longitud de onda  $\lambda$  de la fuente. Por esta razón, es más adecuada la representación de la intensidad relativa de pico frente al espaciado  $d$ . En cualquiera de los dos casos, los datos de difracción pueden reducirse a una lista de posiciones ( $2\theta$  y/o espaciado  $d$ ) e intensidades de pico (Figura 32-b).

El patrón de difracción de un cristal, el cual comprende posiciones, intensidades y perfiles de línea de los efectos de difracción, es una propiedad fundamental de la sustancia y, de este modo, puede proporcionar información útil sobre los parámetros de la celda unidad del retículo y la simetría de la red de Bravais así como tensión residual, estructura del cristal, epitaxia/textura/orientación, tamaño y microtensión del cristal.

Desde un punto de vista analítico, el análisis cualitativo basado en la identificación de fases que componen una muestra pictórica y el análisis cuantitativo de fases que determina los contenidos relativos de las fases en una mezcla, éstos referidos a las intensidades relativas de pico, son las dos principales aplicaciones de esta técnica al análisis de obras de arte pictóricas.

La posición del conjunto de picos que componen el difractograma de una muestra pictórica junto con sus intensidades relativas permite la identificación de las diferentes fases (estructuras cristalinas) presentes en la muestra pictórica. La identificación de fases se basa en la asunción de que:

A) El patrón de difracción para cada fase es único (puede ser considerado como su huella dactilar). Cabe señalar aquí que las fases con la misma composición química (por ej: anatasa polimórfica y rutilo ( $\text{TiO}_2$ )) pueden tener patrones de difracción drásticamente diferentes.

B) El patrón de difracción de una mezcla es la suma del patrón de difracción de cada una de las fases componentes.

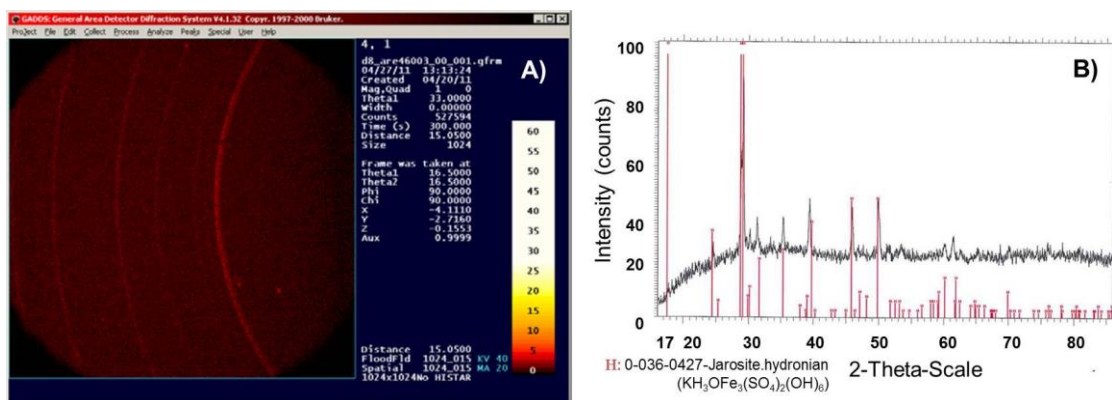
Por tanto, la identificación de una especie cristalina es llevada a cabo por comparación

de los datos experimentales de posición e intensidad relativa de los picos que aparecen en el difractograma con patrones de referencia contenidos en la base de datos. En las últimas décadas los equipos de difracción de rayos X disponen de amplias bases de datos que incluyen más de 300.000 compuestos. También se ha llevado a cabo algún intento de construcción de bases de datos de pigmentos artísticos [70].

#### 4.5.4 Examen de muestras pictóricas

##### 4.5.4.1 Pigmento puro

La Figura 33-a muestra los anillos de difracción obtenidos para un pigmento amarillo precolombino a partir del barrido de difracción con un haz monocromático. La intensidad del diagrama frente el ángulo  $2\theta$  es el resultado del procesado de estos anillos (Fig. 33-b). La comparación del patrón de difracción obtenido a partir de la muestra con los existentes en las bases de datos de difracción de rayos X permite la identificación inequívoca de jarosita en esta muestra. Los picos más intensos que aparecen en el diagrama a valores de  $2\theta$  de 29,01, 28,73 y 39,32 corresponden a picos intensos y moderados en el difractograma del mineral jarosita almacenado en las bases de datos, cuyos valores de espaciado  $d$ , son 3,109(71), 3,080(100) y 2,292(31).



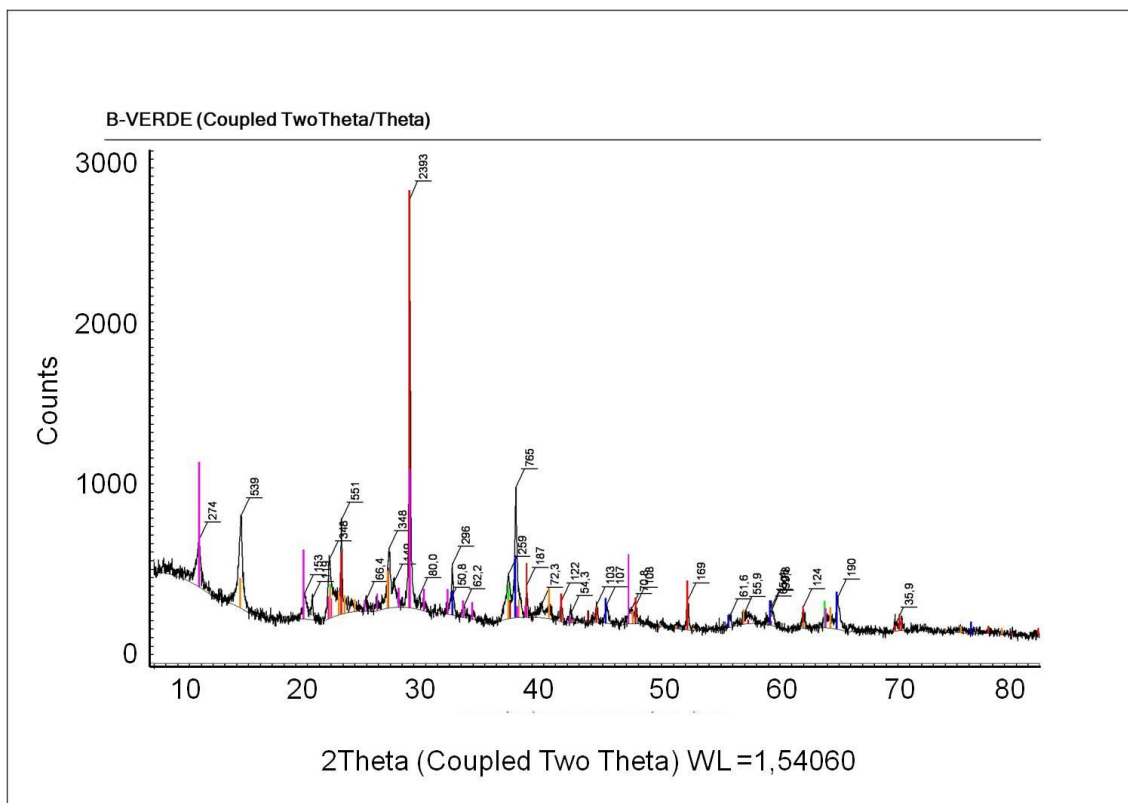
**Figura 33.-** a) Anillos de difracción obtenidos para un pigmento pre-colombino en un espectrómetro  $\mu$ XRD. B) Patrón de difracción de rayos X del pigmento.

##### 4.5.4.2 Mezclas de pigmentos o minerales

La Figura 34 muestra el difractograma obtenido con XRPD convencional de un pigmento verdoso encontrado en un yacimiento arqueológico precolombino. La comparación de los valores de espaciado  $d$  correspondientes a la muestra con los de los minerales almacenados en las bases de datos permite la identificación de los principales



componentes de este pigmento: cuarzo, illita, caolinita y, en menor medida, óxido de cromo, mica y sulfato de estroncio.



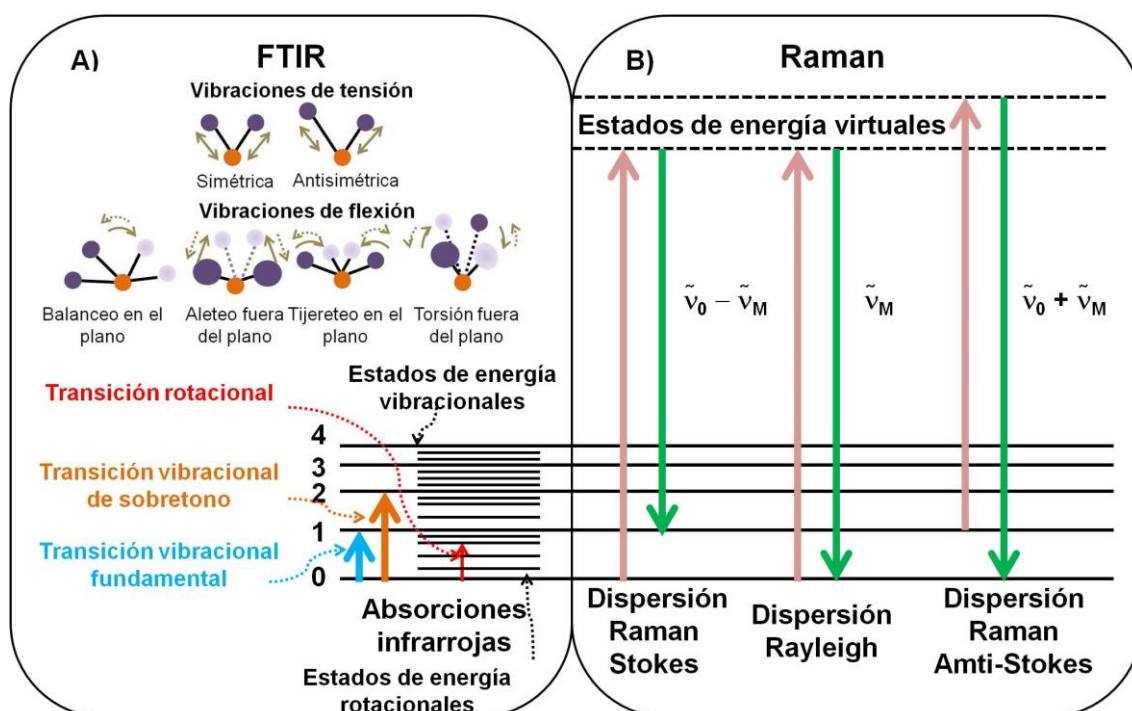
**Figura 34.-** Patrón de difracción de rayos X de un pigmento verde. La identificación de componentes presentes en la muestra se ha llevado a cabo a partir de la comparación con patrones mediante el software Bruker diffract plus. Base de datos de patrones de difracción en polvo PDF-2/Release 2010 RDB. Los patrones de difracción de los compuestos identificados aparecen como líneas de diferentes colores: cuarzo (rojo), óxido de cromo (azul), mica (verde), illita (rosa), sulfato de estroncio (marrón), caolinita (ocre).

## 4.6 Espectroscopía FTIR y Raman

### 4.6.1 Fundamentos de la espectroscopía FTIR

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético se extiende desde el rojo en la región visible hasta la región de microondas (número de ondas en el rango  $14.000,0$  a  $20\text{ cm}^{-1}$  o longitud de onda en el rango  $0,7$  a  $500\text{ }\mu\text{m}$ ). Muchas aplicaciones analíticas de esta técnica usan la región media que se extiende desde  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5$  a  $20\text{ }\mu\text{m}$ ).

En la espectroscopía infrarroja se miden las transiciones entre diferentes estados de energía de vibración y rotación de las moléculas (ver Figura 35-a). Las rotaciones pueden ser observadas solo en moléculas gaseosas de pequeño tamaño, por ejemplo, y no desempeñan un papel relevante en el análisis de fases condensadas de la materia. Una transición fundamental tiene lugar cuando el fotón absorbido aumenta el nivel de energía de la molécula desde el estado fundamental a un primer estado excitado. Un sobretono se produce cuando la transición tiene lugar entre otros dos estados de energía vibracionales.



**Figura 35.-** a) Esquema de niveles de energía de transiciones vibracionales y rotacionales. Debe tenerse en cuenta que las vibraciones rotacionales solo son detectables en moléculas en estado gaseoso, b) Esquema de niveles de energía para transiciones de dispersión Raman y Rayleigh.

Dado que los movimientos de las moléculas guardan correlación directa con su estructura, la medida de estas transiciones hace posible la caracterización de compuestos mediante la radiación IR. Los modos de vibración más comunes son tensión, torsional y de flexión (Fig. 35-a). Las vibraciones de tensión modifican (aumentan o disminuyen) la longitud de los enlaces entre átomos mientras que en vibraciones torsionales (de esqueleto) se produce una torsión del esqueleto de la molécula. En las vibraciones de flexión (tijereteo, balanceo, aleteo y torsión) se produce un cambio en el valor del ángulo de enlace entre el grupo de átomos que produce la vibración. Por otra parte, las

vibraciones moleculares pueden ser clasificadas de acuerdo a su simetría en simétricas o asimétricas.

Los grupos funcionales, consistentes en combinaciones de átomos tales como el grupo carbonato o el grupo carbonilo, son responsables de las absorciones de radiación o bandas que aparecen en el espectro IR a frecuencias específicas, independientemente del resto de la molécula. Estas bandas IR características pueden ser usadas para la identificación de materiales y para la caracterización de la estructura de un compuesto desconocido. La posición de la banda IR de un grupo funcional, la llamada frecuencia de grupo, depende de la masa de los átomos así como de la fuerza y ángulos de los enlaces que los conectan. Sin embargo, la energía de una vibración y, por tanto, la posición de la banda en el espectro IR puede ser, algunas veces, influenciada por los átomos que rodean al grupo funcional.

Aunque cualquier transición vibracional produce absorción de energía, solo las transiciones activas en la región IR darán lugar a bandas de absorción en el espectro IR. Las reglas de selección que están basadas en la simetría de la molécula determinan si una vibración será vista en el espectro. La regla de selección primaria establece que solo son activas en la región IR aquellas vibraciones que producen un cambio del momento dipolar de la molécula.

Las bandas de absorción IR se presentan en el espectro IR como el porcentaje de radiación IR transmitida ( $T$ ) o la magnitud absorbancia ( $A$ ) relacionada

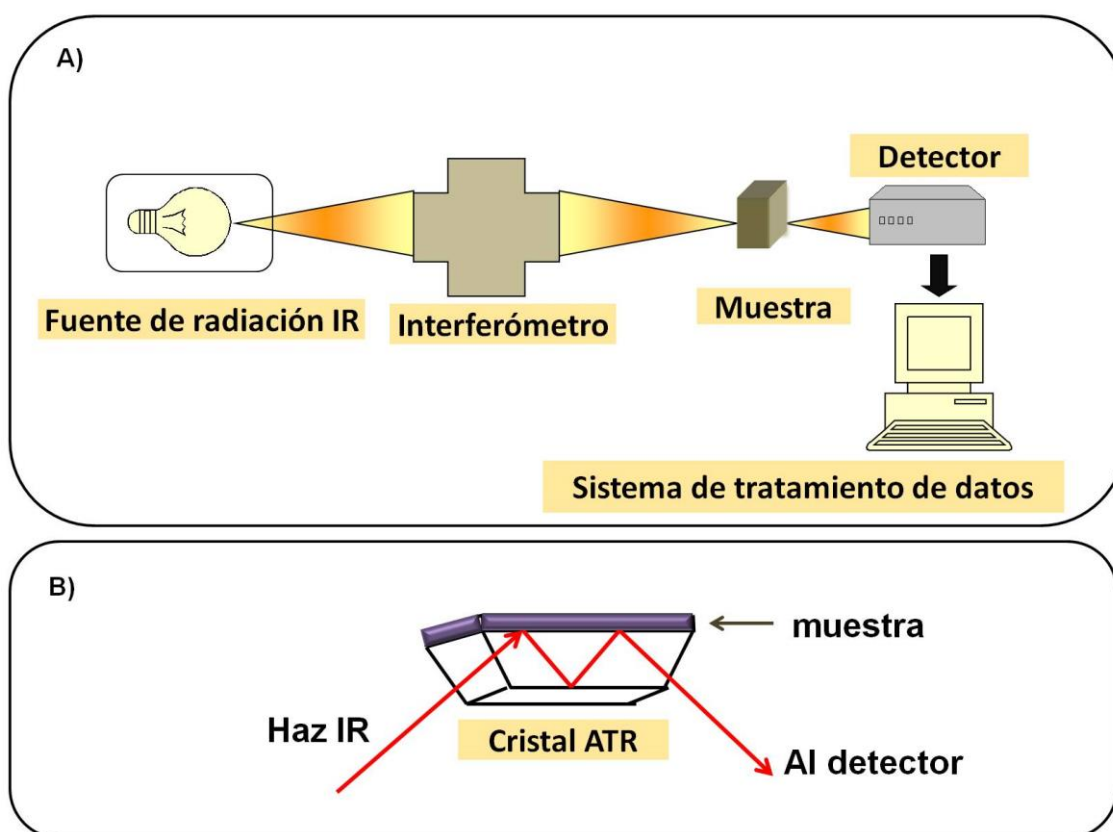
$$A = \log \frac{1}{T}$$

Frente a la recíproca de la longitud de onda (frecuencia espacial) expresada en número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ).

#### **4.6.2 Instrumentación de la espectroscopía FTIR**

La espectroscopía Infrarroja y Raman son técnicas instrumentales ampliamente utilizadas en el campo de la Arqueología, la Arqueometría y la Ciencia de la Conservación debido a su versatilidad y capacidad para proporcionar información

estructural de materiales tanto orgánicos como inorgánicos junto con una preparación de la muestra mínima requerida. Desde los años 80 de la anterior centuria, varias técnicas FTIR han sido empleadas en los campos de la Arqueometría y la Ciencia de la Conservación en paralelo a la instrumentación FTIR convencional (Figura 36-a): espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflexión difusa (DRIFT), reflexión total atenuada (ATR) (Figura 36-b), espectroscopía FTIR fotoacústica (FTIR-PAS) y microespectroscopía FTIR tanto en modo transmisión como reflexión [13]. En esta instrumentación la señal IR es detectada como un interferograma de modo que el espectro IR se obtiene a partir del interferograma mediante un proceso matemático de transformada de Fourier (FTIR).



**Figura 36.-** a) Esquema de un espectrómetro FTIR y b) detalle de la celda ATR.

#### 4.6.3 Fundamentos de la espectroscopía Raman

La dispersión de radiación monocromática llevada a cabo por un material sobre el que incide ésta, fue descrita por el físico inglés John William Strutt (3<sup>rd</sup> Baron Rayleigh) (1842-1919) en 1871. Después de varias décadas, en 1928, el físico indio

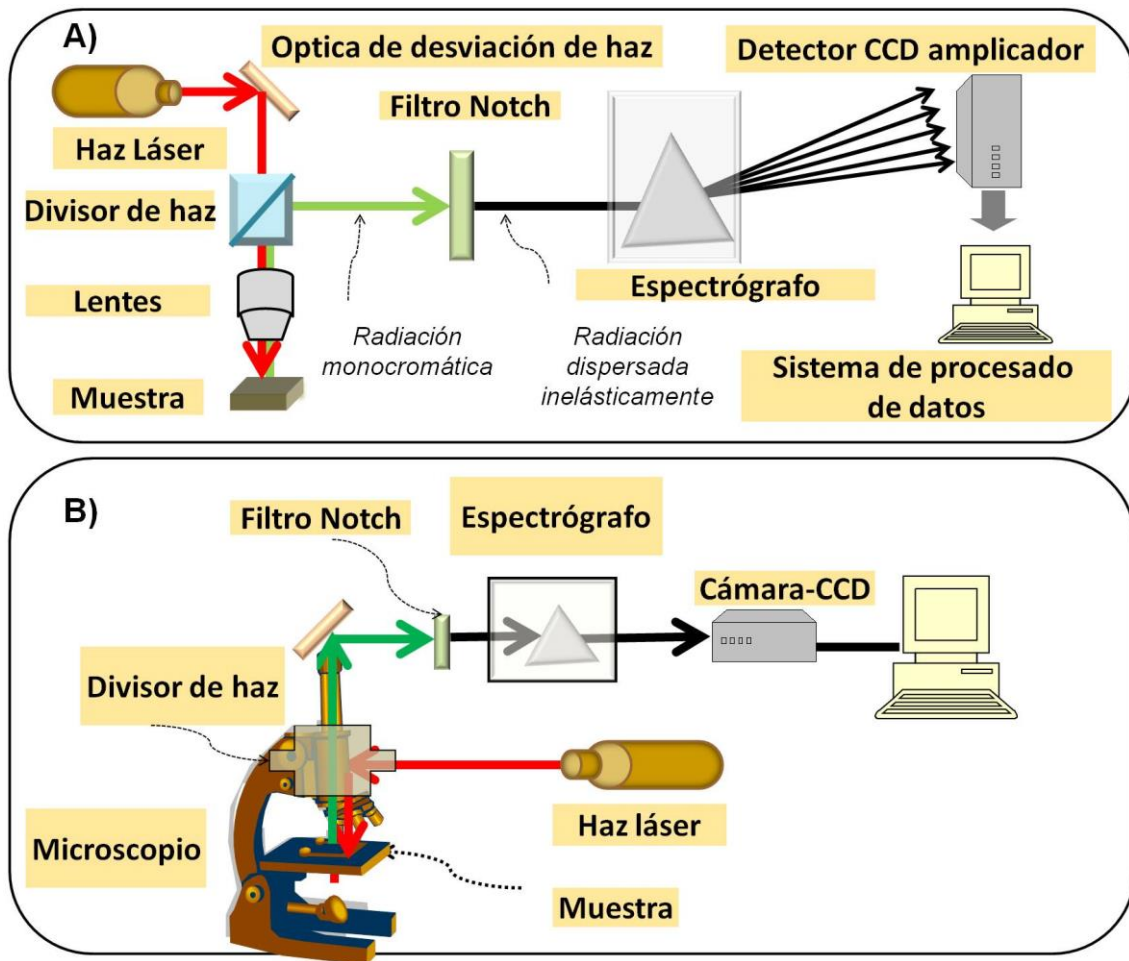
Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) describió un nuevo tipo de dispersión de radiación con cambio en el número de onda que fue denominado dispersión Raman. Como se muestra en la Figura 35-b, la dispersión Rayleigh es una dispersión elástica que implica un cambio de energía neta entre la radiación y la molécula (ésta última más pequeña que la longitud de onda de la radiación incidente) sin cambio en el número de ondas. En cambio, la dispersión Raman tiene lugar como resultado de la interacción inelástica entre la radiación (en la instrumentación actual ésta es invariablemente monocromática) y la molécula. Sin embargo, la energía del fotón incidente no corresponde a ninguna transición de energía de la molécula responsable de la dispersión ya que el fotón no es absorbido en sentido estricto debido al carácter inelástico de la interacción entre el fotón incidente y la molécula. La radiación incidente, en este caso, perturba la molécula abriendo la posibilidad de provocar transiciones espectroscópicas diferentes a una mera absorción, como se muestra en el diagrama de niveles de energía de la Figura 35-b, donde las líneas discontinuas horizontales representan estados de energía vibracional virtuales de la molécula mientras que las líneas continuas representan estados de energía vibracional reales, las flechas en sentido ascendente representan la extinción de un fotón y las flechas en sentido descendente representan la creación de un fotón. Una absorción sin conservación de energía se denomina absorción virtual y el estado resultante es considerado un estado virtual.

La radiación dispersada por una molécula específica incluye radiación con el mismo número de ondas  $\nu_0$  que la radiación incidente y pares de nuevos números de ondas del tipo  $\tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_M$  donde el número de ondas  $\tilde{\nu}_M$  está dentro del rango de radiaciones asociado a las transiciones entre niveles de energía rotacionales, vibracionales y electrónicos específicos de la molécula responsable de la dispersión. Las bandas Raman Stokes tienen un número de ondas menor que  $\tilde{\nu}_0$  dado por  $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M$  mientras que las bandas Raman anti-Stokes tienen un número de ondas mayor que  $\tilde{\nu}_0$  dado por  $\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M$ . La intensidad de la radiación dispersada Raman sigue la ley de la cuarta potencia Rayleigh de modo que la dispersión Raman Stokes es proporcional a  $(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_M)^4$  y la intensidad de la dispersión Raman anti-Stokes es proporcional a  $(\tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_M)^4$ . Por consiguiente, un espectro Raman está constituido por un patrón de bandas que son características de la molécula responsable de la dispersión como una huella dactilar que puede ser usada para su identificación.

En la espectroscopía Raman solo las transiciones en que cambia la polarizabilidad de la molécula son activas. De este modo, esta técnica es complementaria a la espectroscopía FTIR.

#### **4.6.4 Instrumentación de la espectroscopía Raman**

Los avances en la identificación y determinación de los compuestos constituyentes de los materiales integrantes de bienes culturales mediante espectroscopía Raman pueden ser atribuidos principalmente a las mejoras en la tecnología instrumental. La selección de la longitud de onda de excitación es de capital importancia en la espectroscopía Raman cuando se aplica a bienes culturales, en particular, a biomateriales para los que longitudes de onda mayores en el infrarrojo cercano ( $\text{Nd}^{3+}$ :YAG laser, 1064 nm) proporcionan ventajas tales como la supresión de la intensa emisión de fluorescencia del material. Actualmente, la mayor parte de los instrumentos comerciales están provistos de esta fuente láser (Figura 37-a). Para el estudio de pigmentos inorgánicos hay varias fuentes láser que pueden cubrir un amplio rango de casos de estudio: laser de  $\text{Ar}^+$ , 488 nm o 514 nm, laser de  $\text{Kr}^+$ , 647 nm, He/Ne 632,8 nm, laser diodo, 780-800 nm [71]. Otras mejoras en los espectroscopios Raman están relacionadas con el uso de fuentes de irradiación alternativas basadas en los fenómenos de fotoablación no-térmica. Los niveles de potencia del láser han de ser controlados incluso si se asume que los materiales inorgánicos son inmunes a los efectos de esta radiación. Los resultados obtenidos del análisis de materiales coloreados con espectroscopía Raman dispersiva convencional pueden ser mejorados mediante el empleo de la espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-RS) con excitación infrarroja. El acoplamiento de un microscopio óptico a un espectrómetro Raman da como resultado la espectroscopía micro-Raman (Figura 37-b). La elevada resolución espacial axial que se obtiene gracias a la confocalidad en los espectroscopios micro-Raman permite el análisis de muestras inferiores a  $(5 \times 5) \mu\text{m}$ , reduciendo de esta manera las interferencias procedentes de las partículas de pigmentos adyacentes. En la técnica de dispersión Raman por superficie-incrementada se consigue aumentar la señal Raman a la vez que la extinción de la fluorescencia (por ejemplo por nanopartículas de Au). Los láseres de estado sólido y los equipos de fibra óptica han permitido el desarrollo de la instrumentación móvil (portátil).



**Figura 37.-** a) Esquema de un espectrómetro Raman y b) esquema de un microscopio Raman.

#### 4.6.5 Características espectrales de pigmentos

En la aplicación de la espectroscopía Raman a la Arqueología y la Ciencia de la Conservación, los espectros Raman se emplean principalmente en la identificación de compuestos. El espectro Raman vibracional de un pigmento está compuesto por un patrón característico integrado por bandas, que son el resultado de la dispersión de la radiación monocromática incidente por el pigmento. Ese conjunto de bandas Raman Stokes y anti-Stokes que componen el espectro son únicas y sirven para identificar los compuestos químicos presentes en el pigmento. La identificación de pigmentos se lleva a cabo por comparación del espectro experimental de una muestra pictórica con aquellos obtenidos a partir de minerales de referencia y pigmentos históricos [15].

La identificación de un pigmento desconocido por espectroscopía FTIR, de manera similar a la espectroscopía Raman, se lleva a cabo estableciendo la coincidencia entre

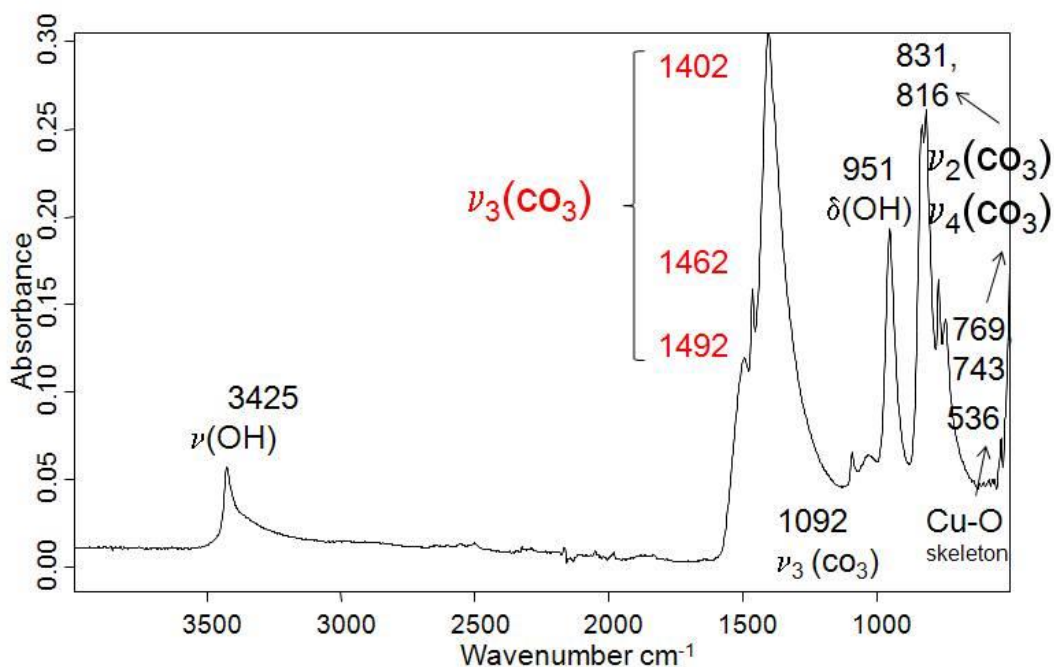
los espectros del pigmento desconocido y del pigmento de referencia, éste último almacenado en las bases de datos. Exceptuando los pigmentos de tipo sulfuro, los pigmentos inorgánicos pueden identificarse mediante espectroscopía FTIR. Los pigmentos de tipo sulfuro no absorben en la región infrarroja media (MIR) y causan una dispersión considerable que produce una disminución creciente de la intensidad de la luz transmitida a lo largo del espectro infrarrojo a medida que disminuye la longitud de onda.

La identificación de un pigmento desconocido por espectroscopía FTIR también se puede llevar a cabo mediante la asignación de las bandas IR a los modos vibracionales de grupos de átomos específicos. El primer paso en la interpretación de un espectro IR (Figura 38) es la asignación de la banda o bandas que dominan el espectro a un grupo de compuestos caracterizado por un anión específico (carbonato, sulfatos, etc...) ya que la mayor parte de los pigmentos inorgánicos artísticos son compuestos cristalinos formados por un anión (en ocasiones acompañado de un hidroxilo u otro anión) que se alterna con un catión metálico para formar un patrón iónico. La Tabla 8 y Figura 39 resumen los intervalos de número de onda en los que aparecen las bandas IR principales correspondientes a los aniones más comunes que componen los pigmentos. El reconocimiento de esta banda en el espectro IR de una muestra permite la identificación del anión predominante presente en la muestra. En un segundo paso, son examinadas el resto de las bandas que aparecen en el espectro IR (ver Figura 38) y comparadas con los espectros almacenados en bases de datos, permitiendo de esta manera la completa identificación de los compuestos presentes en la muestra (ver ejemplos en la sección 4.6.7).

En ocasiones, el pigmento incluye otros compuestos además del compuesto coloreado tales como minerales accesorios que habrían sido incorporados como adulteraciones y adiciones por el fabricante. Este es el caso de los pigmentos de tipo tierra. Aunque los pigmentos tierra naturales y sus análogos sintéticos están coloreados principalmente por los óxidos (hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y, en menor grado, magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) y oxihidróxidos de hierro (goethita ( $\alpha$ -FeOOH), lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), akaganeita ( $\beta$ -FeOOH) y ferrihidrita) anhidros e hidratados, en muchos casos el espectro IR de los pigmentos tierra está dominado por absorciones causadas por los minerales accesorios, más que por las producidas por los óxidos de hierro y los



oxihidróxidos. La presencia de minerales arcillosos tal como el caolín o cuarzo, que enmascaran las señales de la goethita, es común en las tierras ocres (ver ejemplos en la sección 4.6.7). Además, el óxido de manganeso y la materia orgánica también se encuentran normalmente en los pigmentos siena natural junto con el óxido de hierro. Los óxidos de manganeso, calcita, dolomita, mica y cuarzo acompañan a los oxihidróxidos de hierro en los pigmentos sombra [72]. El agua absorbida sobre la superficie de las partículas del mineral o las diferencias en cristalinidad y tamaño de partícula también son factores que modifican la posición de las bandas de óxido de hierro.

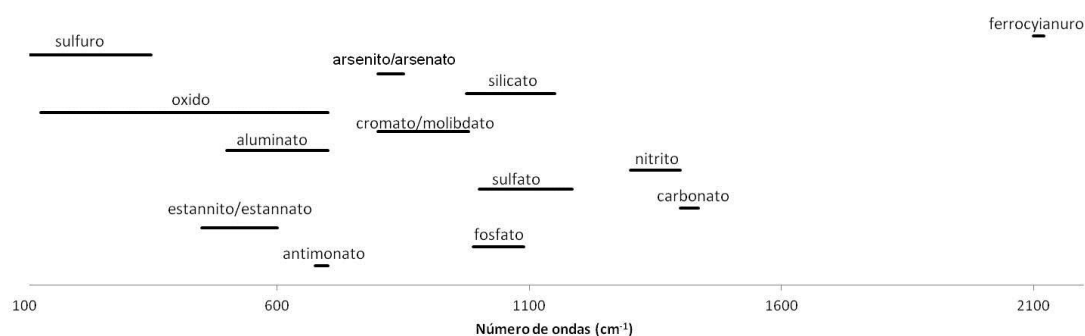


**Figura 38** Espectro IR de la azurita. La banda de IR más intensa asignada al grupo carbonato está marcada en rojo.

En las últimas décadas se han realizado algunos esfuerzos dirigidos a la compilación de datos analíticos Raman y FTIR. Silva *et al.* [73] han desarrollado una base de datos de espectros FTIR por reflexión difusa de pigmentos y colorantes, que contiene sesenta espectros de reflectancia difusa. Los espectros infrarrojos de pigmentos empleados en arte y aplicaciones industriales también están disponibles en enciclopedias de química industrial [74]. El grupo de usuarios de Infrarrojo y Raman (IRUG) ha desarrollado una extensa base de datos de espectros FTIR y Raman [75]. e-VISART también es una

completa base de datos desarrollada por K. Castro y M. Pérez-Alonso [76] que contiene más de 229 espectros FTIR, FT-Raman y Raman de pigmentos históricos. Otras bibliotecas de espectros IR y Raman de pigmentos y minerales también están disponibles en la literatura y en internet [15,77,78]. La bibliografía especializada proporciona abundantes casos de estudio centrados en el análisis de pigmentos históricos mediante espectroscopía FTIR y Raman [15,79]. La serie de monografías sobre pigmentos de artistas editada por la *National Gallery of Washington* también proporciona datos abundantes sobre pigmentos históricos [58-61]. Espectros IR de un amplio rango de minerales usados como pigmentos desde la antigüedad pueden encontrarse en la base de datos Caltech [80]. Los espectros Raman de la base de datos Caltech ahora forman parte del proyecto RRUFF[81], una gran base de datos compuesta que combina la base de datos de *American Mineralogist Crystal Structure* con los espectros Raman obtenidos en la *Arizona State University* y Caltech. Esta base de datos incluye análisis químico, patrones de difracción de rayos X, espectros Raman y espectros infrarrojos entre otros tipos de datos.

En las Figuras 19-a,b se muestran los espectros Raman e IR del pigmento histórico malaquita o verde de montaña ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), como un ejemplo [82]. También se incluye una lista de las principales bandas IR y Raman identificadas en dichos espectros (Figura 19-c).



**Figura 39.-** Esquema del intervalo de número de onda de la banda IR más intensa de los principales aniones que componen los pigmentos artísticos.

**Tabla 8.-** Intervalos de número de ondas de las bandas IR más intensas correspondientes a los principales aniones que componen los pigmentos.

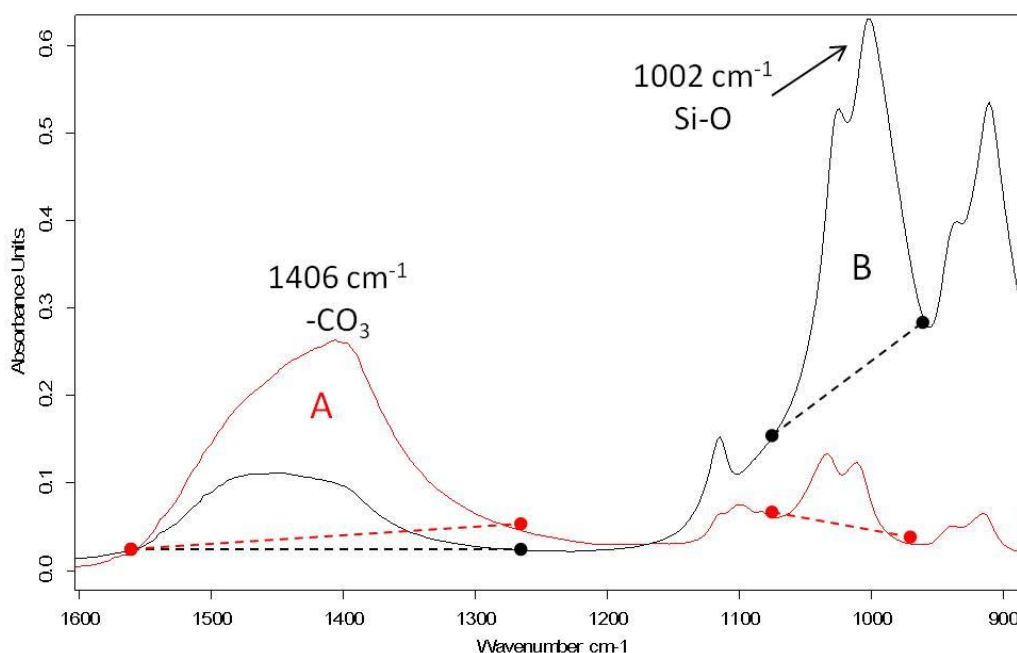
Familia	Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Pigmentos
Sulfuro	<350	Amarillo de cadmio, bermellón, litopón, oropimente, rejalgar, rojo y naranja de cadmio
Oxido	<700	Blanco de titanio, blanco de zinc, litargirio, minio, negro de Marte, ocre, óxido de hierro, verde óxido de cromo, verde cobalto, viridián
Estannato	450-600	Amarillo de estaño y plomo, azul cerúleo
Aluminato	500-700	Azul Thénard
Antimonato	675	Amarillo de Nápoles
Cromato	800-980	Amarillo de bario, amarillo de cromo, amarillo de estroncio, amarillo de zinc, naranja de cromo, naranja de molibdato
Molibdato	850-950	Naranja de molibdato
Silicato	975-1150	Azul Maya, azul egipcio, azul ultramar, crisocola, esmalte, pigmentos tierra, tierra verde
Fosfato	950-1100	Fosfato de manganeso, negro de huesos, violeta de cobalto oscuro, violeta permanente
Sulfato	1000-1200	Barita, jarosita, litopón, yeso
Nitrito	1300-1400	Amarillo de cobalto
Carbonato, hidocarbonato	1400-1450	Azurita, blanco carbonato de calcio, blanco de plomo, malaquita
Acetato, aceto-arsenato	1400-1560	Verdigrís
Aceto-arsenito/arsenito/arsenato	800-850	Verde esmeralda, verde Scheel, violeta de cobalto claro
Ferrocianuro	2100	Azul de Prusia

#### 4.6.6 Análisis cuantitativo y otras estrategias analíticas

##### 4.6.6.1 Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo ( $\pm 1\%$ ) o semicuantitativo ( $\pm 10\%$ ) de pigmentos se basa en la comparación de la intensidad o el área de la banda, medida en unidades de absorbancia, de una banda específica del pigmento en la muestra desconocida y la misma banda en un material de referencia de concentración conocida. El análisis cuantitativo no suele llevarse a cabo en el campo de la Arqueometría y la Ciencia de la Conservación debido a la variedad de materiales empleados por los artistas y las complejas mezclas de pigmentos que a menudo están presentes en las capas pictóricas, que dificultan la calibración del sistema pictórico. Sin embargo, se puede realizar fácilmente una estimación del contenido relativo de pigmentos y minerales en un material cuando la

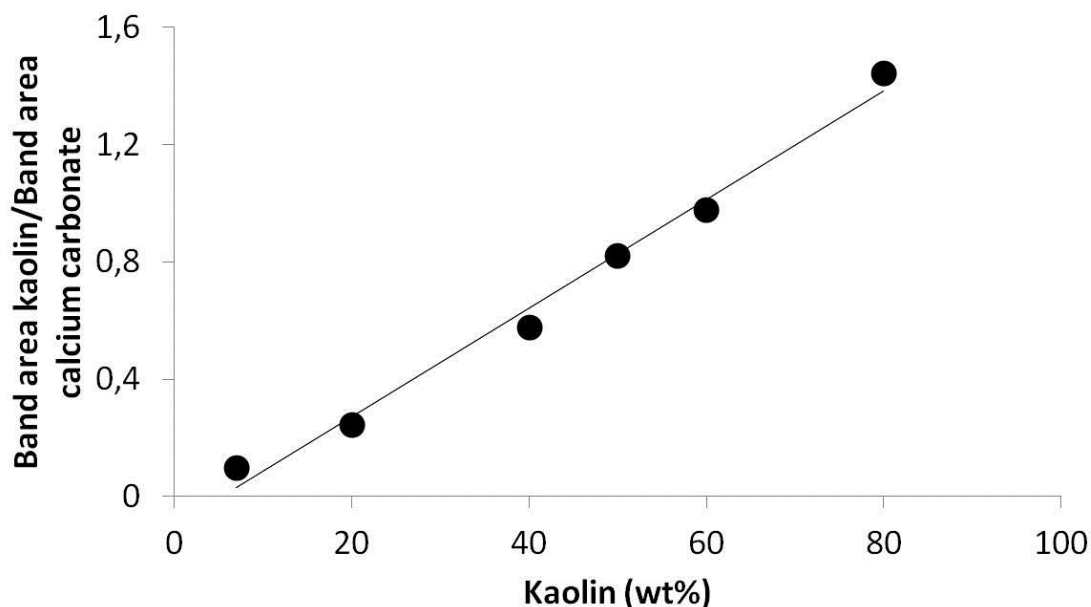
composición de la muestra puede aproximarse a un sistema ideal binario empleando el método de relación de absorbancia [13]. Este es el caso de un pigmento tierra natural principalmente compuesto por una arcilla y calcita, esta última presente como mineral accesorio en pequeña cantidad o en una preparación al fresco compuesta por una matriz microcristalina de carbonato cálcico en la que están incluidos el cuarzo y los minerales silíceos en forma de árido (dosificaciones típicas de cal apagada: arena son 1:3 y 1:2, v/v). En estos casos, el cálculo de la cantidad relativa de ambos compuestos puede ser de gran interés para establecer la pureza del pigmento o para conocer la dosificación original cal:arena empleada por el artista para trabajar con la técnica al fresco.



**Figura 40.-** Detalle del espectro IR en el intervalo  $1600-800\text{ cm}^{-1}$  de dos especímenes de laboratorio preparados mediante mezcla mecánica de carbonato cálcico y caolinita. Se han usado las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión del grupo carbonato (máximo a  $1406\text{ cm}^{-1}$ ) para el carbonato de calcio y para los enlaces Si-O (máximo a  $1002\text{ cm}^{-1}$ ) para arcillas y minerales silíceos. (A) muestra que contiene 7% peso de caolinita, (B) muestra que contiene 80 % peso de caolinita. La línea discontinua delimita la porción del área de la banda medida.

La Figura 40 muestra el espectro IR de dos especímenes de laboratorio preparados mediante la mezcla mecánica de carbonato de calcio y caolinita en diferentes proporciones. Con el fin de construir la curva de calibrado, se empleó el cociente de las áreas de banda de la caolinita y el carbonato de calcio. La dependencia de los cocientes

de área de banda con la concentración de caolinita se ilustra en el diagrama mostrado en la Figura 41. Se puede observar que se obtiene una dependencia lineal satisfactoria en un amplio intervalo de concentraciones, 7-80 % (porcentaje en peso) de caolinita.



**Figura 41.-** Representación del cociente de áreas de la caolinita y carbonato de calcio frente al contenido de caolinita expresada como porcentaje en peso.

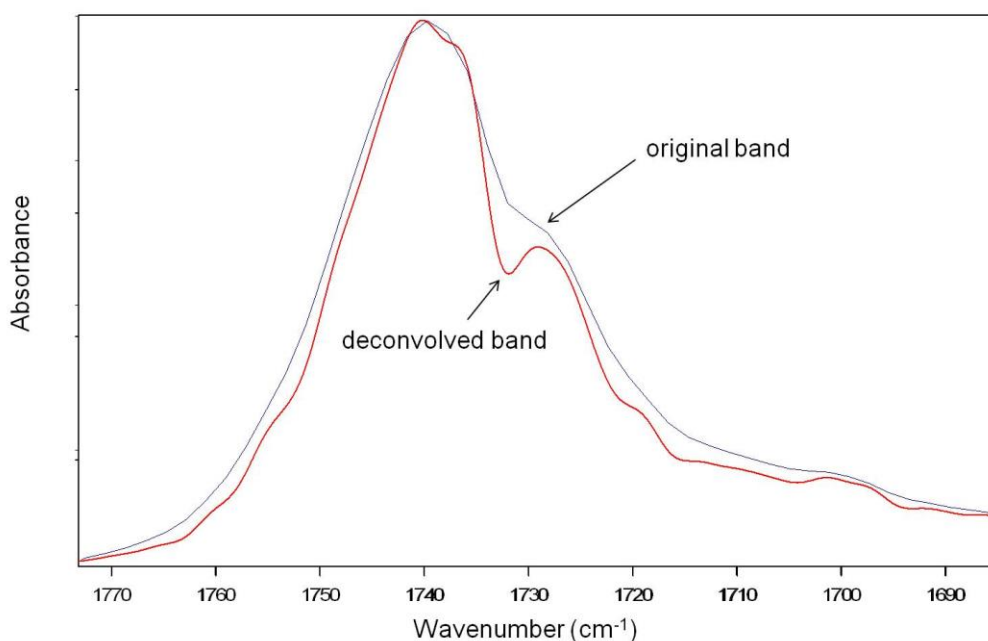
De manera similar a la espectroscopía FTIR, el análisis cuantitativo y/o semicuantitativo empleando la espectroscopía Raman implica la calibración de la intensidad de la señal (calculada a partir de la integración del área) de una banda específica y su proporcionalidad a la concentración del pigmento. En la bibliografía se pueden encontrar algunos trabajos en los que se han llevado a cabo estudios semicuantitativos de sistemas minerales binarios o ternarios tal como jadeíta-diópsido o piropo-almandita-grosularia [83].

#### 4.6.6.2 Métodos de mejora de la resolución

Algunos procesos de optimización iterativa llevados a cabo sobre el interferograma son de interés en el análisis de materiales integrantes de los bienes culturales. La segunda derivada es el método más comúnmente empleado en espectroscopía derivativa. En esta técnica, el espectro resultante presenta bandas más agudas que las del espectro original, por lo que la identificación de la banda se lleva a cabo de una manera más precisa.

La deconvolución (*Fourier-Self Deconvolution* (FSD)) y el ajuste de curvas (*Curve*

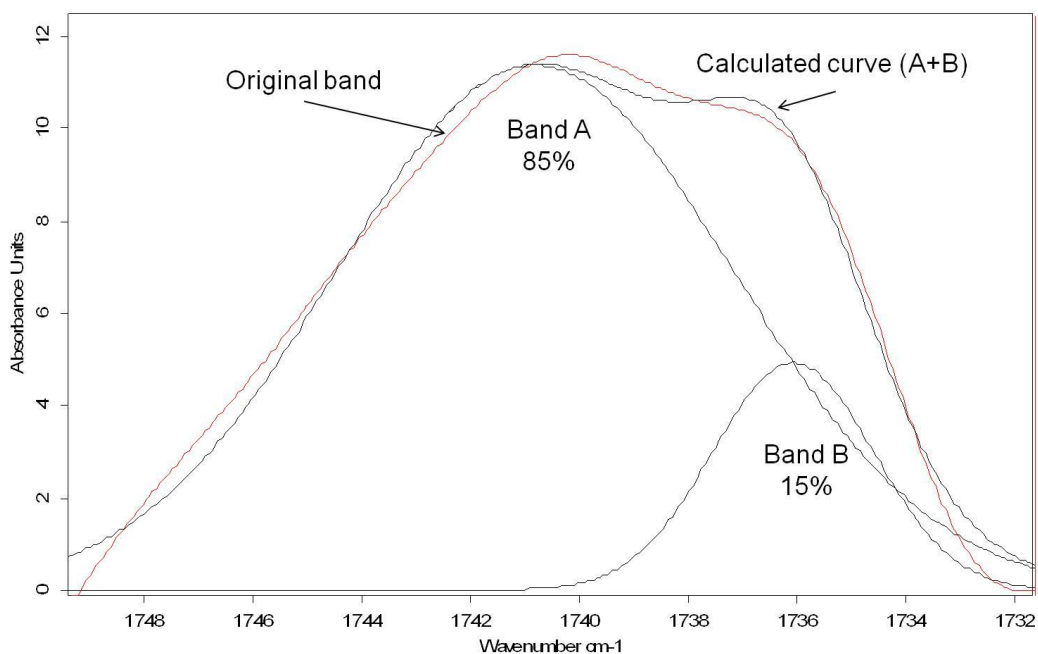
*Fitting* (CF)) son estrategias matemáticas de procesamiento de datos que, empleadas de manera separada o combinada, han llegado a ser muy populares entre los espectroscopistas FTIR debido a la capacidad de discriminación de bandas que están superpuestas en el espectro original. Aunque estos métodos son empleados comúnmente en el estudio de la estructura secundaria de proteínas, estos tratamientos también pueden ser aplicados en el estudio de materiales inorgánicos empleados en Arte tal como huesos, dientes y marfil, así como, en pigmentos tierra para una mejor discriminación de las bandas solapadas correspondientes a dos minerales diferentes. La Figura 42 muestra las bandas original y deconvolucionada obtenidas mediante la aplicación del tratamiento FSD. En esta figura se observa que, empleando este tratamiento matemático, se consigue una mayor resolución de las bandas individuales.



**Figura 42.-** Banda original y deconvolucionada. Las condiciones de deconvolución empleadas son anchura de banda a media altura  $13 \text{ cm}^{-1}$  y un factor de mejora de la resolución, 2,4.

El ajuste de curvas permite el cálculo de las bandas individuales que componen un sistema de bandas solapadas. Antes de comenzar el cálculo iterativo de ajuste se ha de establecer un modelo que fije el número estimado de bandas con una cierta forma característica. El resultado de este cálculo depende en gran medida del modelo

seleccionado. El número de bandas es establecido por el analista en coherencia con la estructura química que se presume para el material. La forma de las bandas normalmente está definida por funciones Lorentzianas y Gaussianas o por una mezcla de ambas funciones. Para el ajuste de curvas se emplean diferentes algoritmos (por ej: Levenberg-Marquardt, mínimos cuadrados locales, etc.) que se basan en el método de mínimos cuadrados. En estos algoritmos, la diferencia entre la curva original y calculada se mantiene lo más pequeña posible. La Figura 43 muestra un ejemplo simple de ajuste de curvas. La banda original se supone que está formada por el solapamiento de dos bandas individuales A y B. La curva calculada es una combinación de dos bandas simples gaussianas que alcanzan el 85% y 15% del área total de la banda envolvente calculada y se aproxima satisfactoriamente a la curva original.



**Figura 43.-** Banda original, calculada y bandas individuales A y B obtenidas mediante ajuste de curvas. Se empleó el algoritmo Levenberg-Marquardt utilizando la función Gaussiana para la forma de la banda.

#### 4.6.6.3 Estimación de propiedades estructurales

La espectroscopía FTIR también puede proporcionar información sobre el alcance de la organización de los átomos en las fases minerales que componen el pigmento o los materiales inorgánicos en estudio. Un buen ejemplo de esta interesante aplicación la

proporcionan el factor de división de transformada de Fourier (FTSF) también denominado índice de cristalinidad [84]. Este parámetro se define a partir de un número de bandas seleccionadas en el espectro FTIR de muestras de hueso y dientes y permite determinar el grado de maduración/deterioro del bioapatito inorgánico. El bioapatito está principalmente compuesto de granos cristalinos de una fase de fosfato de calcio (apatito) con estructura similar a la del hidroxiapatito ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) en el que los iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) son reemplazados en cierto número por grupos  $\text{OH}^-$  (apatito tipo A) o iones  $\text{PO}_4^{3-}$  (apatito tipo B). El apatito consigue proporcionar rigidez al hueso y los dientes gracias a que se presenta en forma de cristalitas minerales, las cuales están íntimamente unidas a nanoescala con material proteináceo fibroso, principalmente colágeno de tipo I. Un hueso en un estado *post-mortem* reciente contiene, en general, una elevada concentración de apatito no-estequiométrico que adopta la forma de agujas nanométricas y granos en forma de placa, y que posee un bajo grado de cristalización. Los procesos diagenéticos que tienen lugar en condiciones de enterramiento o subacuáticas a lo largo del tiempo resultan en la descomposición de la materia orgánica y la recristalización de apatitos. Paralelamente, pueden tener lugar otros fenómenos como la precipitación de carbonato cálcico o el incremento de la concentración de flúor en el material residual que también producen una modificación en la cristalinidad del bioapatito.

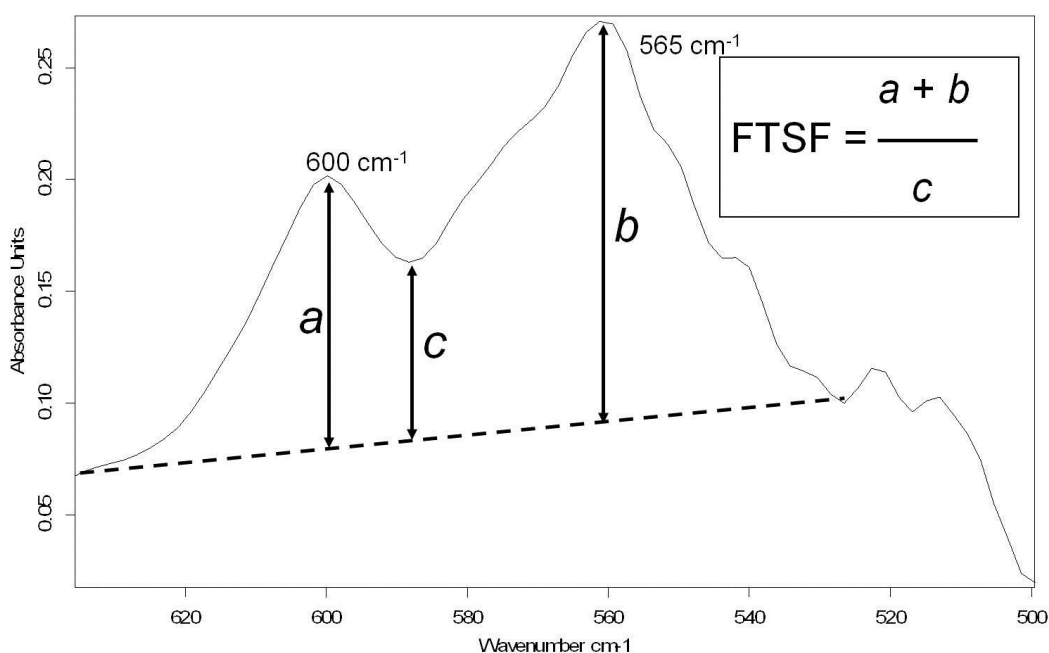
El grado de cristalinidad del bioapatito puede ser cuantificado en términos del grado de individualización de las bandas IR que constituyen el doblete principal de la vibración de tensión  $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$  a 600 y 565  $\text{cm}^{-1}$  (ver Figura 44). Esta banda IR es particularmente sensible al grado de cristalinidad del bioapatito. Así, la FTSF se define por la expresión matemática:

$$\text{FTSF} = \frac{(a+b)}{c}$$

Donde a y b son las alturas de las bandas IR a 565 y 600  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración  $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ . El valor c es la altura del valle que separa ambas bandas IR. La línea base se establece entre el mínimo más próximo a cada uno de los lados de las bandas medidas. Los huesos en estado *post-mortem* reciente presentan una estructura de



bioapatito pobremente cristalizada por lo que su espectro IR exhibe una baja separación entre las dos bandas IR anteriores, que proporciona unos valores bajos de FTSF que corresponden a pequeños dominios cristalinos y a un alto desorden estructural. Los valores típicos de FTSF en estos casos están comprendidos en el intervalo entre 2.0-3.0. Los procesos que tienen lugar en condiciones de enterramiento o subacuáticas producen un aumento de la cristalinidad del bioapatito a causa de la mineralización de los huesos que se evidencia por los valores más altos de FTSF >3.0.



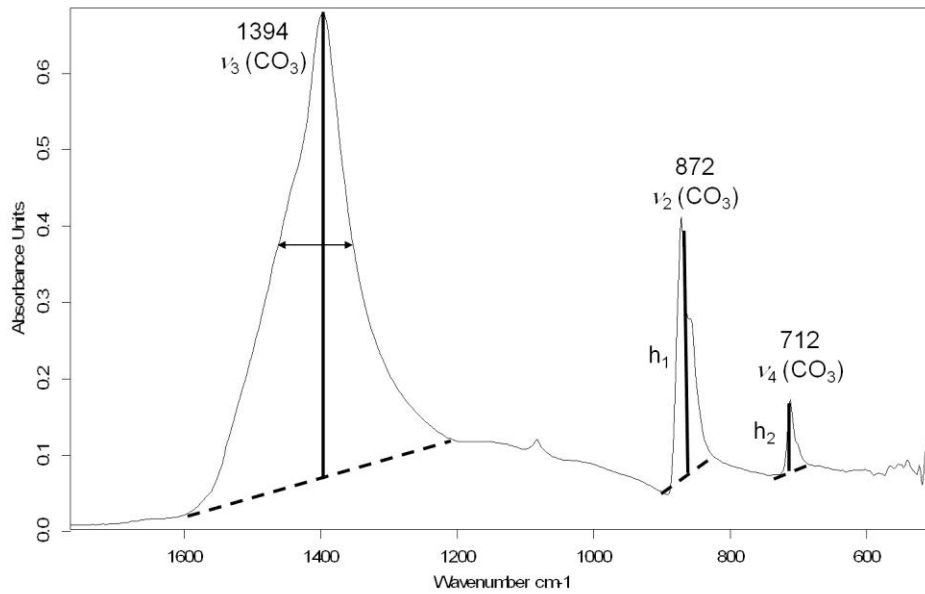
**Figura 44.-** Detalle de la banda  $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$  de una muestra de marfil arqueológico en la que se han dibujado los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$ . El valor calculado para FTSF es 3.8.

#### 4.6.6.4. Discriminación entre minerales formados en diferentes condiciones

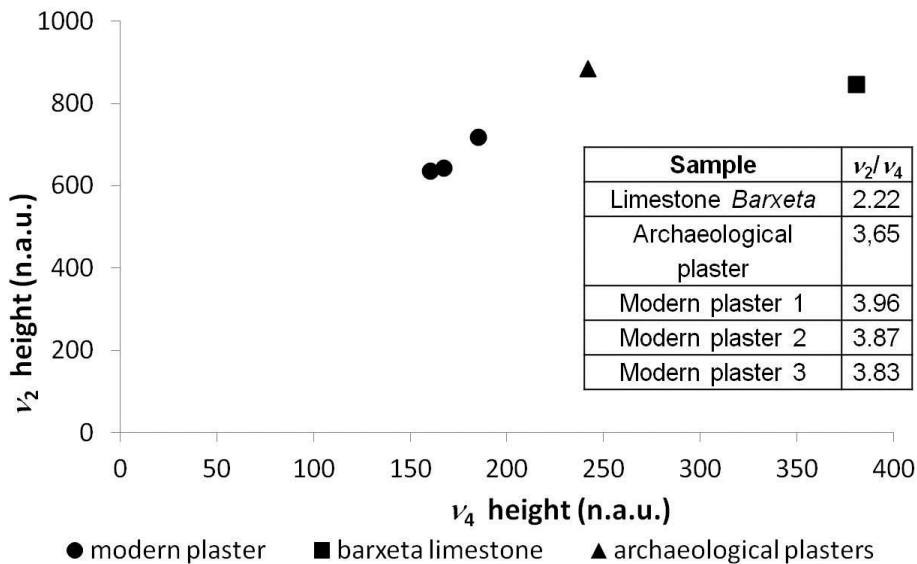
En la calcita, las tres bandas IR principales corresponden a las vibraciones de tensión simétrica ( $\nu_3$ ) a  $1394\text{ cm}^{-1}$ , flexión fuera del plano a  $872\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) y flexión en el plano ( $\nu_4$ ) a  $712\text{ cm}^{-1}$  de los iones carbonato, respectivamente (ver Figura 45) [85]. Se ha observado que existe una correspondencia entre las propiedades estructurales tales como la cristalinidad y el cociente de intensidades de las bandas  $\nu_2/\nu_4$ , ya que la banda  $\nu_4$  está más influenciada por el desorden atómico que la banda  $\nu_2$  [85-87]. Por lo tanto, este parámetro puede ser empleado para discriminar entre calcitas con diferentes características estructurales como resultado de estar formadas en diferentes condiciones.

Los cocientes de intensidades de las bandas  $\nu_2/\nu_4$  están calculados a partir de las medidas de las alturas de las bandas. Las líneas base están trazadas entre el mínimo más próximo a cada lado de la banda medida. Con el fin de evitar desviaciones en la medida de la altura de banda asociadas al efecto de pulverización de las muestras, los cocientes  $\nu_2/\nu_4$  son considerados sólo en aquellos espectros IR en los que la anchura total a la mitad de la altura medida en el punto máximo de la banda  $\nu_3$  (FWHM) está en el intervalo entre 110-130  $\text{cm}^{-1}$ [86]. En la Figura 46 se muestra el diagrama de la altura de la banda  $\nu_2$  frente a la altura de la banda  $\nu_4$  así como los valores del cociente de las alturas de las bandas  $\nu_2/\nu_4$  obtenidos en las muestras de calcita de origen geogénico (caliza Barxeta) y origen antropogénico (enlucidos modernos y arqueológicos). En el diagrama, los valores de la altura de las bandas  $\nu_2$  y  $\nu_4$  para cada calcita, han sido normalizados con respecto a un valor de 1000 para la altura de la banda  $\nu_3$  que corresponde a una absorbancia de 1,0 unidades. Es interesante señalar que los puntos correspondientes a los enlucidos (calcita antropogénica) aparecen alineados mientras que el punto correspondiente a la calcita geogénica de Barxeta aparece aparte aunque más próximo al enlucido arqueológico. Estos resultados son coherentes con los valores calculados para las razones de intensidad de banda  $\nu_2/\nu_4$ . Los enlucidos modernos exhiben cocientes de altura de las bandas  $\nu_2/\nu_4$  en un intervalo entre (3,96-3,83) superiores a los del enlucido arqueológico (3,65) y la calcita geogénica, que muestra el valor del cociente de alturas de banda  $\nu_2/\nu_4$  más bajo (2,22). El valor de  $\nu_2/\nu_4$  más elevado puede asociarse a la presencia en la calcita antropogénica de cristales de pequeño tamaño producidos durante la reacción de la cal apagada con el dióxido de carbono atmosférico, incrementándose de este modo la proporción de átomos desordenados en la superficie del cristal o cerca de ella. La presencia de cristales de mayor tamaño constituyentes de la calcita geogénica de Barxeta dan lugar a un valor de cociente de alturas de banda  $\nu_2/\nu_4$  inferior. Cabe destacar que el enlucido arqueológico exhibe un valor de cociente de alturas de bandas  $\nu_2/\nu_4$  más próximo al de la calcita geogénica que los enlucidos modernos. Esta diferencia tiene diversas causas. La caliza precursora original de la cal apagada empleada en el enlucido puede no estar totalmente calcinada, por lo que el enlucido finalmente formado sería una mezcla de calcita geogénica y antropogénica. En segundo lugar, cierta cantidad de agregados de caliza puede haber sido adicionada al enlucido para mejorar sus propiedades mecánicas.

Finalmente, a lo largo del tiempo pueden haber tenido lugar procesos de reprecipitación de los pequeños y desordenados cristales de calcita constituyentes del enlucido debido a su menor estabilidad, dando lugar a cristales mayores y más ordenados.



**Figura 45.-** Detalle del espectro IR de la calcita que muestra las vibraciones de tensión simétrica ( $\nu_3$ ) a  $1394\text{ cm}^{-1}$ , la flexión fuera del plano a  $872\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) y la flexión en el plano ( $\nu_4$ ) a  $712\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 46.-** Diagrama de la altura de la banda  $\nu_2$  vs la altura de la banda  $\nu_4$  y los valores del cociente de las alturas de las bandas  $\nu_2/\nu_4$  para las muestras de calcita de origen geogénico y antropogénico. (n.a.u.-unidades de absorbancia normalizadas).

## 4.6.7 Examen de muestras pictóricas

### 4.6.7.1 Pigmentos puros

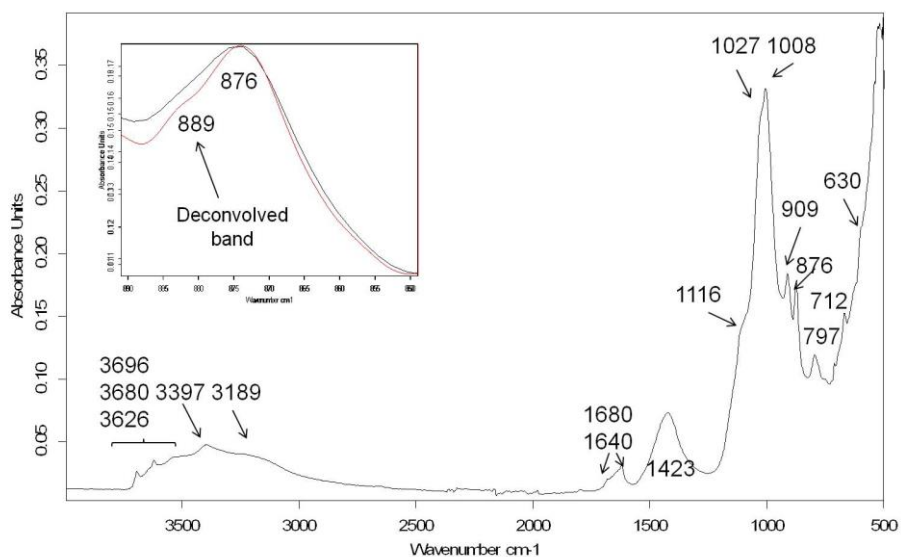
La Figura 47 muestra el espectro IR de un pigmento siena. Este pigmento natural está compuesto principalmente de oxihidróxido de hierro y arcilla acompañada de calcita. El oxihidróxido de hierro (goethita,  $\alpha$ -FeOOH) que es el compuesto principalmente responsable del color amarillento se identifica por la banda a  $3189\text{ cm}^{-1}$  asignada a vibraciones de tensión de los grupos OH superficiales, la banda a  $797\text{ cm}^{-1}$  asignada a las vibraciones de flexión de los grupos OH y el hombro a  $630\text{ cm}^{-1}$  asociado a las vibraciones de tensión de los enlaces Fe-O. La banda a  $889\text{ cm}^{-1}$  asignada a las vibraciones de flexión de los grupos OH, que también es característica de la goethita, ha sido identificada tras aplicar el tratamiento FSD, como se muestra en la Figura 47. El pigmento posee un cierto contenido de arcilla [88,89], mineral éste que se reconoce claramente en el espectro IR por las bandas agudas y débiles a  $3696$  and  $3680\text{ cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo superficiales y la banda a  $3626\text{ cm}^{-1}$  asignada a los grupos hidroxilo internos. La banda a  $3397\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de tensión del agua, mientras que la banda a  $1640\text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $1680\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de flexión de los grupos hidroxilos. Las bandas intensas a  $1027$  y  $1008\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de tensión Si-O. La banda a  $909\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones de deformación de los grupos hidroxilo internos. La banda a  $797\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de sílice amorfa que acompaña a la arcilla [90]. La calcita también se reconoce fácilmente por las vibraciones características del grupo  $\text{CO}_3$  de tensión simétrica ( $\nu_3$ ) a  $1423\text{ cm}^{-1}$ , flexión fuera del plano ( $\nu_2$ ) a  $876\text{ cm}^{-1}$  y flexión en el plano ( $\nu_4$ ) a  $712\text{ cm}^{-1}$ . El contenido de calcita, presente como mineral accesorio, de aprox. 8%, en el pigmento siena ha sido determinado mediante el empleo de la curva de calibración obtenida a partir de una serie de mezclas de carbonato cálcico-caolín.

### 4.6.7.2 Pintura al fresco

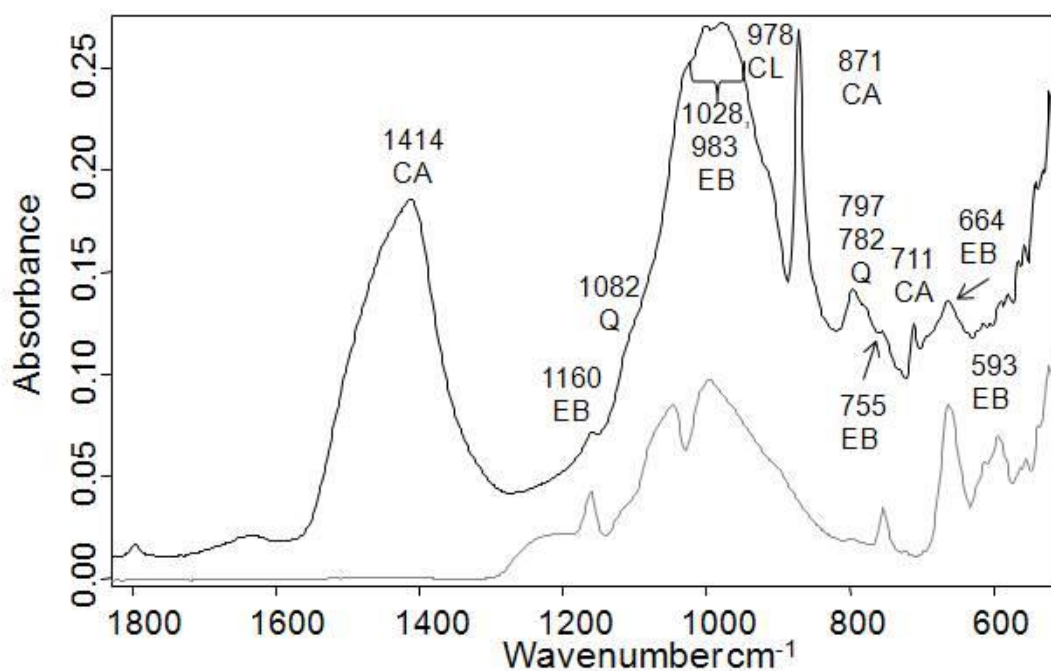
#### *Espectroscopía FTIR*

La técnica al fresco ha sido aplicada en la decoración de muros y techos desde la antigüedad. En la pintura al fresco, el pigmento se aplica sobre una preparación

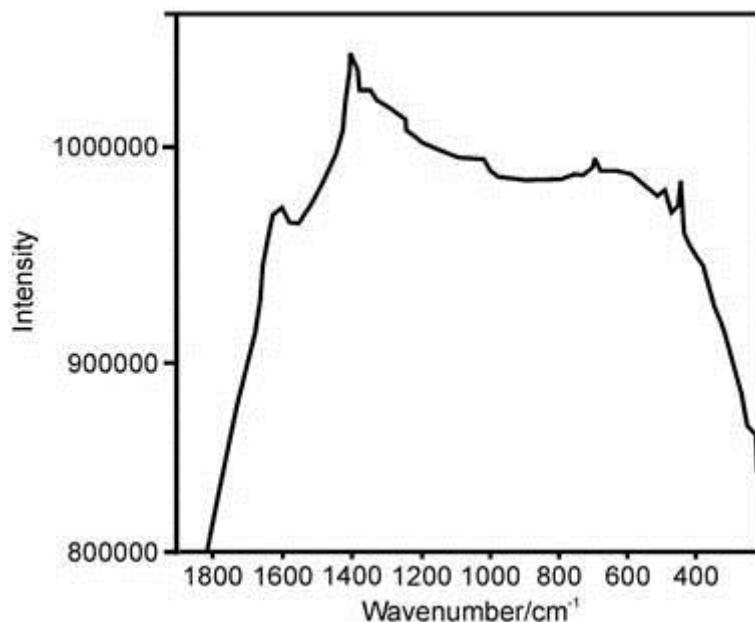
(*intonaco*) de cal apagada y arena u otro material inerte en forma de partículas cuando este enlucido aun no ha endurecido completamente, por lo que los granos de pigmento quedan atrapados en la parte más externa de la preparación del enlucido proporcionándole color mientras tiene lugar la reacción de carbonatación de la cal apagada para formar carbonato de calcio. Esta estructura particular incrementa la complejidad al análisis de pigmentos en las pinturas al fresco, ya que las bandas IR del pigmento aparecen en el espectro IR junto con las de la sílice y el carbonato de calcio del enlucido. La Figura 48 muestra el espectro IR de una muestra de azul egipcio extraída de la pintura mural Romana de Castulo (Jaen, España) [91]. Este pigmento es reconocido por sus bandas IR intensas a 1046 and 996  $\text{cm}^{-1}$  y bandas moderadas a 755, 664 and 593  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones de tensión y flexión del enlace Si-O. Aunque las primeras están solapadas con las bandas IR a 1028 and 983  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a minerales arcillosos, las últimas son claramente discernibles en el espectro. El hombro a 1082  $\text{cm}^{-1}$  y las bandas a 1414, 871 and 711  $\text{cm}^{-1}$  se asignan, respectivamente, a las vibraciones de tensión de los enlaces Si-O del cuarzo procedente de la arena y las vibraciones de tensión y flexión del grupo  $\text{CO}_3$  del carbonato de calcio microcristalino formado durante el endurecimiento del intonaco.



**Figura 47.-** Espectro IR de un pigmento siena natural (Kremer 40400). Detalle de la banda deconvolucionada 889  $\text{cm}^{-1}$  asignada a las vibraciones de flexión de los grupos OH en la goethita (línea en rojo).



**Figura 48.-** Detalle de la región de la huella dactilar en el espectro IR de una muestra de azul Egipcio extraída de las pinturas murales romanas de Cástulo (Jaén, España) y del pigmento azul egipcio (Kremer). (EB: azul egipcio, CA: carbonato de calcio, CL: minerales arcillosos, Q: cuarzo).



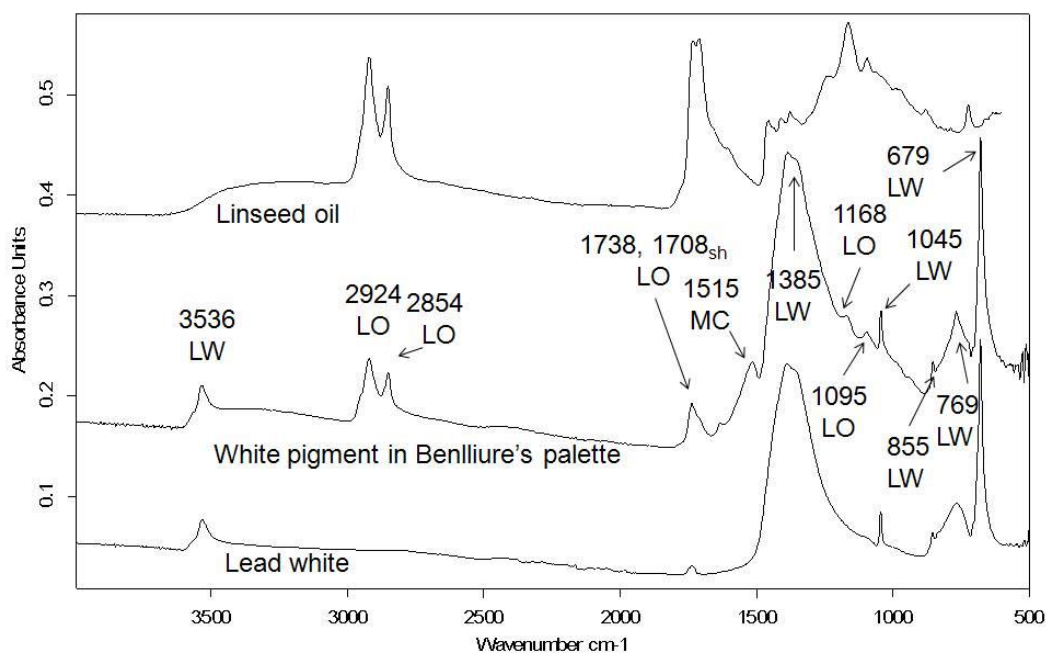
**Figura 49.-** Espectro Raman de una muestra del pigmento negro carbón de los frescos de la iglesia de *Sant Joan del Mercat* (siglo XVIII, Valencia, España). Condiciones de adquisición: 785 nm excitación, 50X objetivo, 10 barridos acumulados, 2 cm<sup>-1</sup> resolución espectral, intervalo de número de onda 300-1850 cm<sup>-1</sup> [92]. Reproducido con el permiso de Doménech-Carbó *et al.* Copyright (2012) John Wiley & Sons.

### ***Espectroscopía Raman***

La Figura 49 muestra el espectro Raman de una muestra del pigmento negro carbón de los frescos de la Iglesia de los Santos Juanes (siglo XVIII, Valencia, España) [92]. Este pigmento, empleado desde tiempos prehistóricos, tiene una identificación problemática y, a menudo, su presencia se deduce por el resultado negativo en la identificación de otro tipo de pigmentos negros. Sin embargo, el pigmento negro carbón se reconoce fácilmente mediante espectroscopía Raman por sus bandas características D y G de carbono amorfo  $sp^3$  y  $sp^2$  que se pueden observar a  $1590\text{ cm}^{-1}$  y  $1320\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Además, el espectro Raman confirma el origen vegetal de este pigmento de carbón por la ausencia de la señal del fosfato en el espectro Raman a  $960\text{ cm}^{-1}$  característica del pigmento negro de huesos obtenido por la calcinación de huesos.

#### **4.6.7.3 Pintura al óleo**

La pintura al óleo es una técnica artística ampliamente utilizada en Europa desde finales del siglo XVI cuando la pintura de caballete se hizo popular. De manera similar a lo observado para la técnica el fresco, los espectros IR de las muestras de una pintura al óleo son una combinación de bandas IR pertenecientes tanto al pigmento como al aceite secante empleado como aglutinante. La Figura 50 muestra el espectro IR de una pintura al óleo blanca empleada por el pintor español José Benlliure (1855-1937) junto con blanco de plomo y aceite de linaza empleados como materiales de referencia. Este pigmento se reconoce por sus bandas características a  $3536\text{ cm}^{-1}$  (tensión OH),  $1385$ ,  $1045$ ,  $855$ ,  $769$  y  $679\text{ cm}^{-1}$  (tensión y flexión de  $\text{CO}_3$ ). El aceite de linaza también se reconoce por las bandas a  $2924$  y  $2854\text{ cm}^{-1}$  (tensión -CH),  $1738$  y  $1708\text{ cm}^{-1}$  (tensión -C=O de los ácidos grasos esterificados y libres, éstos últimos hidrolizados a partir del aceite polimerizado) y  $1168$  y  $1095\text{ cm}^{-1}$  (tensión -C-O). Cabe destacar, que la banda a  $1515\text{ cm}^{-1}$ , asignada a las vibraciones de tensión del grupo Pb-carboxilato, es una evidencia de la formación de jabones de plomo a partir de los ácidos grasos hidrolizados y los iones  $\text{Pb}^{2+}$  del pigmento. Esta reacción tiene lugar junto con la hidrólisis de los triglicéridos que forman la red polimérica del aceite. Ambas reacciones tienen lugar habitualmente durante el envejecimiento de la pintura al óleo contribuyendo a su pérdida de propiedades físicas y químicas.



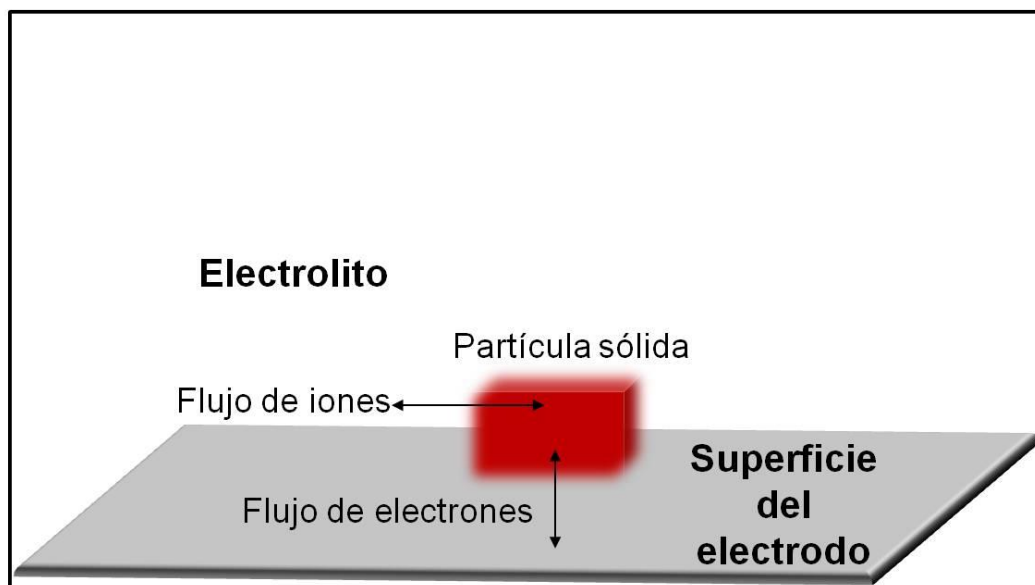
**Figura 50.-** Espectro IR de una muestra de pintura blanca extraída de la paleta de Benlliure, blanco de plomo (Aldrich) y aceite de linaza (Kremer). (LW: blanco de plomo, LO: aceite de linaza, MC: carboxilato metálico).

#### 4.7 Voltametría de micropartículas

##### 4.7.1 Fundamentos de la técnica

Esta técnica instrumental está basada en la identificación electroquímica de los componentes electroactivos de una muestra sólida pulverizada ( $10^{-6}$  a  $10^{-11}$  mol) que se fija a un electrodo inerte de grafito por abrasión y posteriormente se sumerge en un electrolito adecuado, por lo que la respuesta de este electrodo modificado con la muestra llega a ser fase-característica [14,46]. Esta técnica instrumental está basada en el modelo teórico desarrollado por Lovric y Scholz [39,93] y Oldham [94] para la reactividad redox de sólidos no conductores capaces de ser permeados por cationes y aniones. De acuerdo con este modelo, el proceso reactivo se inicia en la unión de tres fases entre el electrodo, el electrolito y la partícula sólida, y entonces se expande via difusión de cargas a lo largo de la partícula sólida. Los flujos de electrones e iones del electrolito a lo largo de la interfase electrolito/partícula tienen lugar en paralelo (Figura 51).





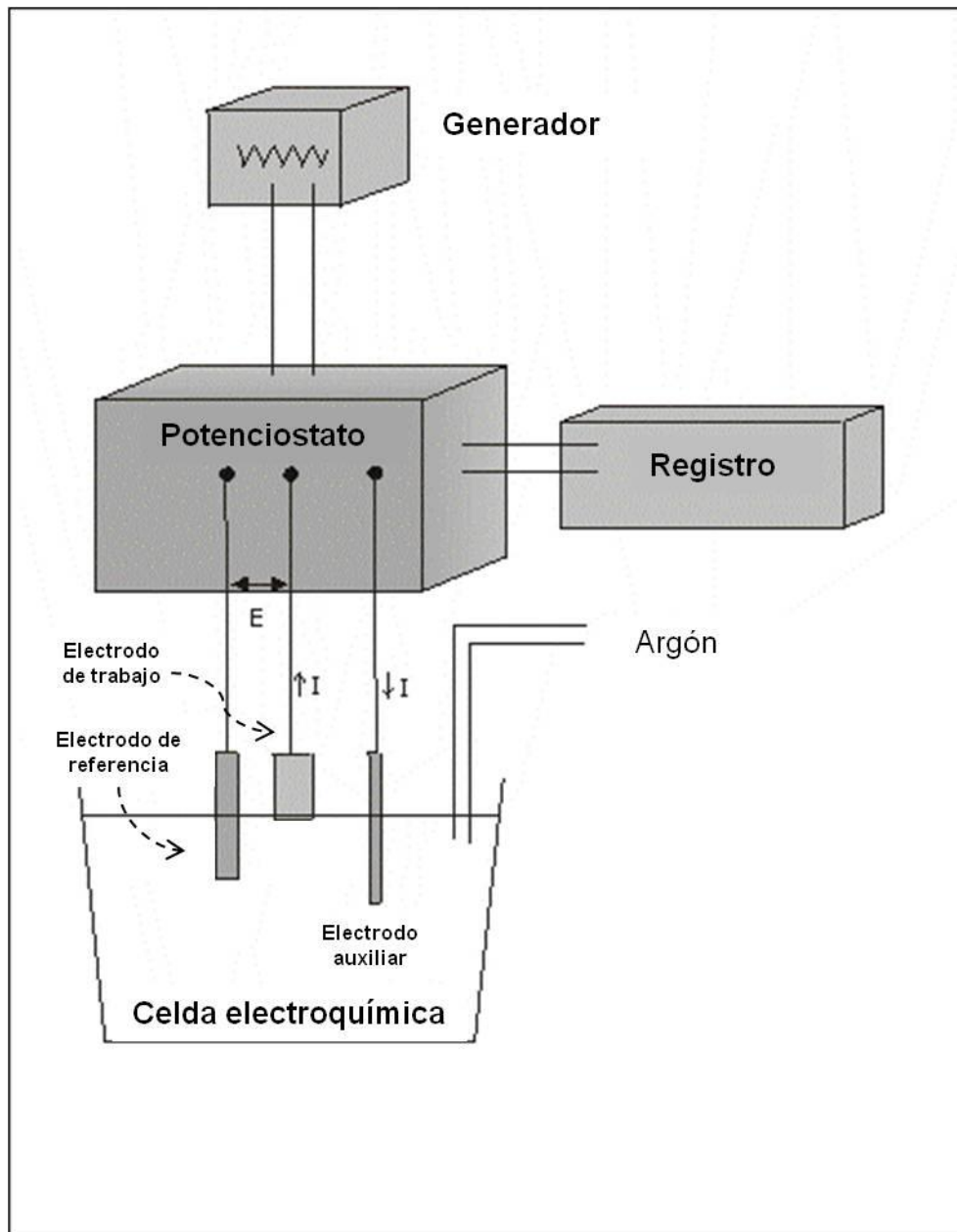
**Figura 51.-** Esquema del proceso reactivo en la unión de tres fases entre el electrodo.

#### 4.7.2 Instrumentación

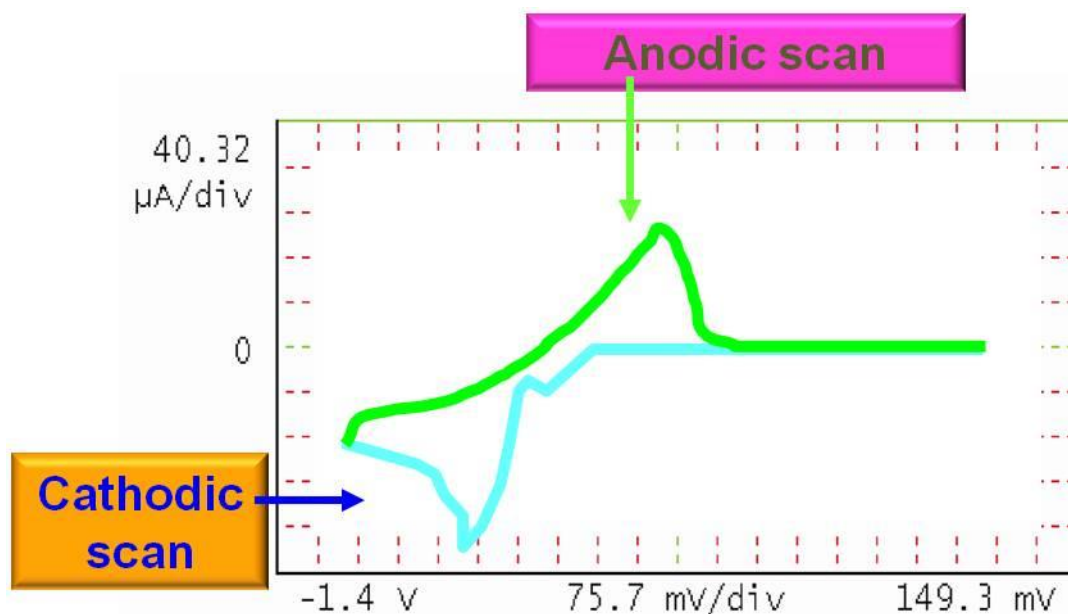
La VMP se realiza con instrumentos voltamétricos convencionales que disponen de tres electrodos (Figura 52). Aquí, se aplica un voltaje entre un electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar. El potencial en el primero se controla por el electrodo de referencia, que se mantiene a un potencial conocido constante. Durante el análisis, se mide la corriente  $i$  que fluye a lo largo de la celda electroquímica como consecuencia de la aplicación de un potencial dependiente del tiempo  $E$ . Los gráficos obtenidos de  $I$  frente a  $E$  permiten el reconocimiento rápido de los procesos oxidativos y reductivos que tienen lugar en el electrodo de trabajo, en los que están implicadas las partículas de pigmento fijadas a su superficie. También se incluyen los tratamientos de procesado de datos de rutina asistidos por computadora como la integración de áreas de pico, la deconvolución y convolución como parte de la instrumentación.

Se pueden llevar a cabo diferentes tipos de voltametría dependiendo de la forma en que el potencial aplicado varía con el tiempo. En voltametría cíclica y lineal el potencial de excitación es barrido entre dos valores extremos en una única dirección (voltametría lineal) y barrido en un sentido y otro en voltametría cíclica (Figura 53). En voltametría diferencial de pulsos (DPV) la señal de excitación se aplica como una combinación de pulsos superimpuestos a un potencial lineal de barrido mientras que en voltametría de onda cuadrada (SQWV) se emplea una señal de onda cuadrada. Esta señal comprende la

suma de una onda cuadrada simétrica de amplitud correspondiente a la mitad del valor entre picos y un escalado del mismo periodo.



**Figura 52.-** Esquema de un analizador voltamétrico con una disposición de tres electrodos.



**Figura 53.-** Voltograma cíclico de un pigmento.

El electrolito empleado puede contribuir a la mejora del resultado del análisis. Las disoluciones tampón ácido acético/acetato de sodio (concentración total en acetona 0,50 M, pH 4,85), tampón fosfato (0,10 M, pH 7,0) o HCl 0,10 M son comúnmente empleadas.

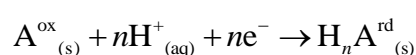
Se pueden emplear diferentes tipos de electrodos de trabajo en VMP. Los electrodos de pasta de carbono (PEs), que consisten en una pasta conductora formada por polvo de grafito y un aglutinante como nujol o aceite de parafina, tienen la desventaja de generar corrientes de fondo elevadas. Los pigmentos transferidos por abrasión a la superficie de los electrodos de grafito impregnados de parafina (PIGEs) proporcionan respuestas elevadas de señal-fondo y una excelente repetibilidad. Es menos frecuente el uso de electrodos preparados con *composites* grafito-polímero [95] o electrodos de grafito convencionales en los que el pigmento se deposita sobre la superficie del electrodo por evaporación de una suspensión del pigmento en una disolución diluida del polímero (electrodos de película polimérica, PFEs) [96].

### 4.7.3 Estrategias analíticas

#### 4.7.3.1 Identificación de especies individuales

La identificación de especies individuales de los pigmentos artísticos puede llevarse a cabo fácilmente empleando la VMP. Cada pigmento, de acuerdo a su composición,

desarrolla una reacción específica cuando se deposita abrasivamente sobre un electrodo inerte en contacto con un electrolito. Pigmentos tales como el blanco de plomo, minio, litargirio, amarillo de Nápoles, amarillo de cadmio, bermellón, óxido de cinc, azul cobalto o esmalte, entre otros, sufren una reacción de reducción del óxido metálico o sal al correspondiente metal en el barrido catódico, y la subsiguiente oxidación del depósito metálico al correspondiente ion en disolución en el barrido anódico la llamada extracción oxidativa (*stripping* oxidativo). Las partículas metálicas de bronce o estaño, que se aplican en ocasiones como pigmento en retablos o pinturas murales, desarrollan procesos de disolución oxidativa altamente sensibles con picos característicos de extracción (*stripping*). Los pigmentos tierra naturales, ricos en óxidos de hierro, exhiben procesos electroquímicos que implican la disolución reductiva del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o FeO(OH) sólidos a iones Fe<sup>2+</sup> en disolución. En estos casos, la forma de las curvas voltamétricas depende de la composición mineralógica y la forma y distribución de tamaños de las partículas, por lo que los voltagramas de pigmentos diferentes, exhiben diferentes perfiles. El proceso de disolución oxidativa del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> se emplea en la identificación de verde viridiano y verde óxido de cromo. Finalmente, el azul de Prusia (hexacianoferrato(II) de hierro (III) o potasio-hierro(III)) es un ejemplo de un proceso en estado sólido que exhiben muchos pigmentos orgánicos en el que tiene lugar la transformación de un compuesto sólido en otro. El proceso electroquímico puede describirse como:



Donde A<sup>ox</sup> es la forma oxidada del pigmento y H<sub>n</sub>A<sup>rd</sup> es la forma *n*-protonada reducida.

En la Figura 19-d se muestra el voltagrama de onda cuadrada del pigmento histórico malaquita, como un ejemplo. Recientemente ha sido publicada una base de datos conteniendo voltagramas de más de 75 pigmentos históricos por Doménech *et al.* [97,98]. Esta base de datos incluye espectros UV-VIS, IR y de rayos X así como imágenes obtenidas mediante emisión de electrones de muchos de los pigmentos. Casos de estudio relacionados con el análisis de pigmentos pueden ser también encontrados en

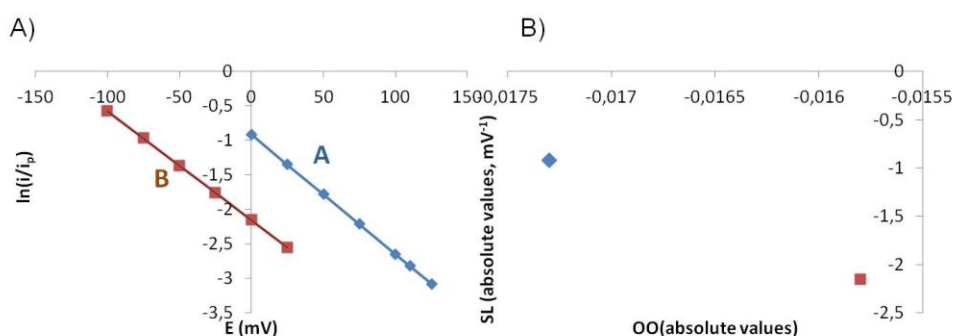
números especiales de revistas científicas dedicadas a la electroquímica de estado sólido [99].

#### **4.7.3.2 Sistemas multicomponente**

El análisis de pinturas y objetos policromados a menudo requiere la caracterización de sistemas multicomponente ya que el pintor pudo utilizar varios pigmentos en el mismo estrato pictórico o debido a la dificultad para separar mecánicamente los diferentes estratos que componen la muestra extraída de la pintura. La resolución de sistemas multicomponente empleando VMP permite la identificación simultánea de especies electroactivas presentes en la muestra [14]. Esto puede llevarse a cabo mediante la aplicación de diferentes métodos: a) métodos químicos basados en la elección selectiva de condiciones y parámetros experimentales (pH, electrolito, tipo de electrodo), b) métodos electroquímicos basados en la variación de parámetros electroquímicos y el posterior procesamiento de los datos. Entre las últimas estrategias se incluyen el análisis Tafel y el análisis cluster.

##### ***Análisis Tafel***

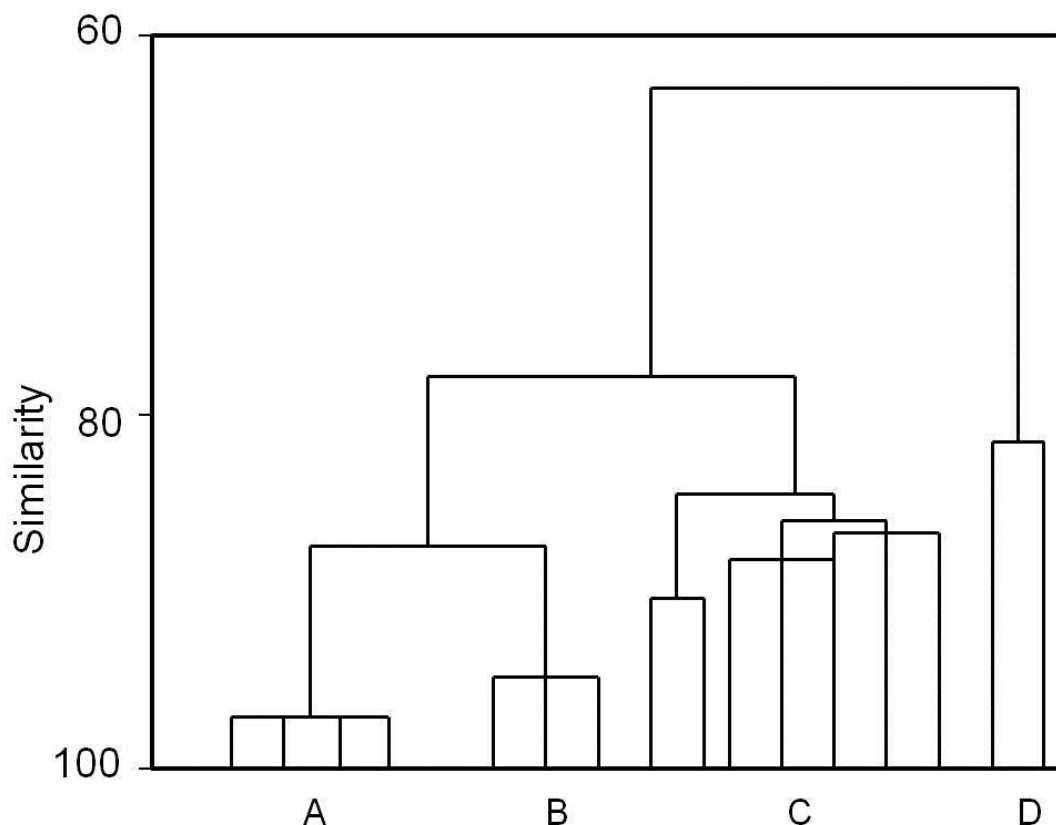
En el análisis Tafel se asume que la porción ascendente del voltagrama puede ser determinada, independientemente del proceso electroquímico que lo ha generado, considerando una dependencia exponencial de la corriente ( $i$ ) con el potencial ( $E$ ) (Figura 54-a). Por tanto, puede establecerse una dependencia lineal entre  $\ln I$  y  $E$  para los pigmentos A y B en una muestra binaria de ambos, por lo que la pendiente (SL) y la ordenada en el origen (OO) de la curva obtenida a partir de los datos experimentales está comprendida entre las de las representaciones individuales de A y B. El diagrama que representa el análisis Tafel SL vs OO (Figura 54-b) permite una discriminación satisfactoria entre el pigmento puro A, el pigmento puro B y las pinturas preparadas con mezclas de A y B.



**Figura 54.-** A) Representaciones Tafel para los pigmentos A B y la muestra binaria A + B, B) Diagrama Tafel SL vs OO.

### *Análisis de agrupamiento jerárquico*

Las estrategias analíticas basadas en los métodos multivariados también pueden ser aplicadas en VMP. En particular, los pigmentos tierra pueden ser discriminados satisfactoriamente empleando métodos multivariados. Como se ha mencionado previamente, los pigmentos tierra exhiben una variada composición mineralógica, forma y distribución de tamaño de partículas, que dificulta una discriminación satisfactoria de esos pigmentos cuando el análisis se lleva a cabo con técnicas analíticas tal como XRD. En cambio, la aplicación de VMP permite la identificación de diferentes holotipos basados en los diferentes valores exhibidos por la intensidad de las corrientes de pico [100]. La Figura 55 ilustra el diagrama que muestra las distancias Euclídeas de las variables autoescaladas aplicadas a los parámetros voltamétricos registrados para cada pigmento tierra. Se pueden discriminar cuatro holotipos principales de acuerdo con el grado de similitud: el holotipo A está formado por pigmentos compuestos principalmente de óxido de hierro anhidro altamente cristalino, el holotipo B incluye pigmentos que contienen formas de óxidos de hierro amorfas altamente hidratadas, los holotipos C y D incluyen pigmentos compuestos de óxidos de hierro con diferente grado de hidratación y cristalinidad acompañados de arcillas u óxidos de manganeso como minerales accesorios, respectivamente.

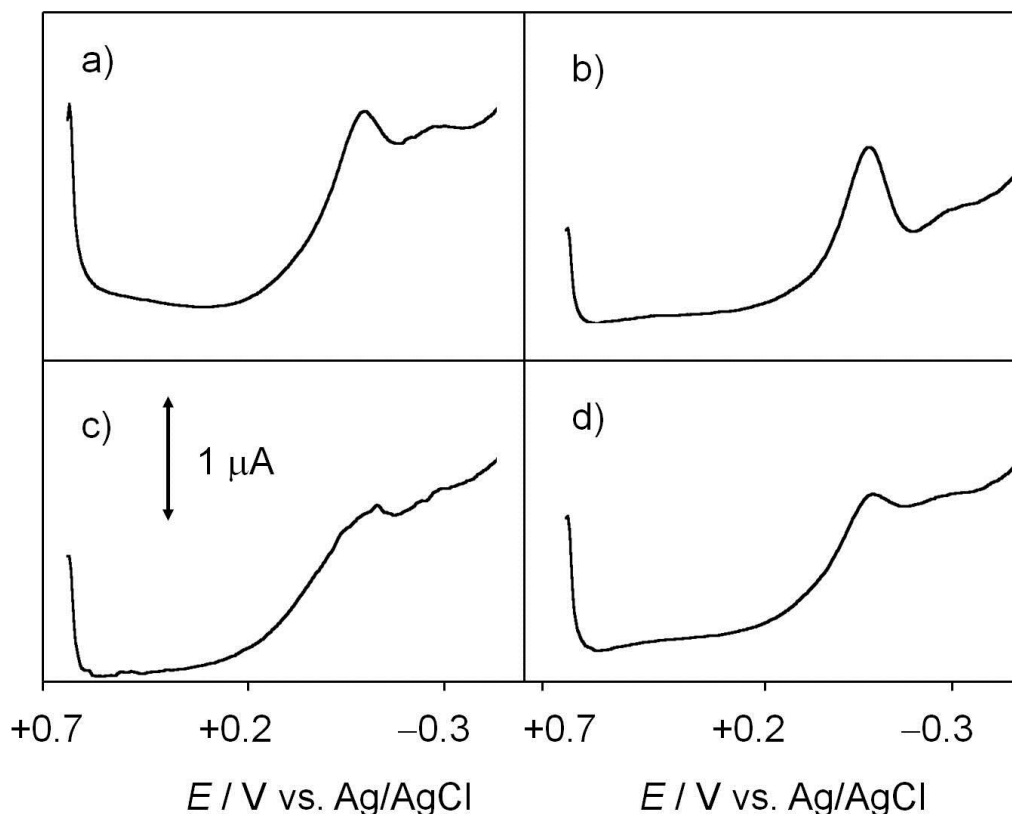


**Figura 55.-** Diagrama de agrupamiento jerárquico de distancias euclídeas de las variables autoescaladas aplicadas a los parámetros voltamétricos registrados para pigmentos tierra.

#### 4.7.4 Examen de muestras pictóricas

##### 4.7.4.1 Pintura al fresco

La identificación de un pigmento en pinturas al fresco se lleva a cabo de manera adecuada mediante VMP, ya que el carbonato de calcio que actúa como medio aglutinante inorgánico en el intonaco apenas interfiere en el electroanálisis. La Figura 56 muestra los SWVs de un electrodo modificado de grafito con: a) azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ); b) azul ploss ( $(\text{CuCa})(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); c) azul Han ( $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) y d) azul egipcio ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) utilizando como electrolito tampón fosfato acuoso 0.10 M. Estos materiales de referencia permitieron la identificación inequívoca de azul egipcio de las pinturas murales romanas de Cástulo (Jaen) a partir del reconocimiento del principal pico catódico a  $-0.15 \text{ V vs Ag/AgCl}$  seguido por un hombro en torno a  $-0.75 \text{ V}$  (Fig. 55-d) y un pico de *stripping* anódico a  $+0.15 \text{ V}$  en el barrido reverso [91].



**Figura 56.-** SWVs de electrodo de grafito modificado con a) azurita; b) azul ploss; c) azul Han; d) azul egipcio en electrolito tampón acuoso de fosfato 0,10 M. Barrido de potencial iniciado a +0,65 V en dirección negativa, incremento de potencial de paso 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz [91]. Reproducido con el permiso de Doménech-Carbó *et al.* Copyright (2013) John Wiley & Sons.

#### 4.7.4.2 Azul Maya

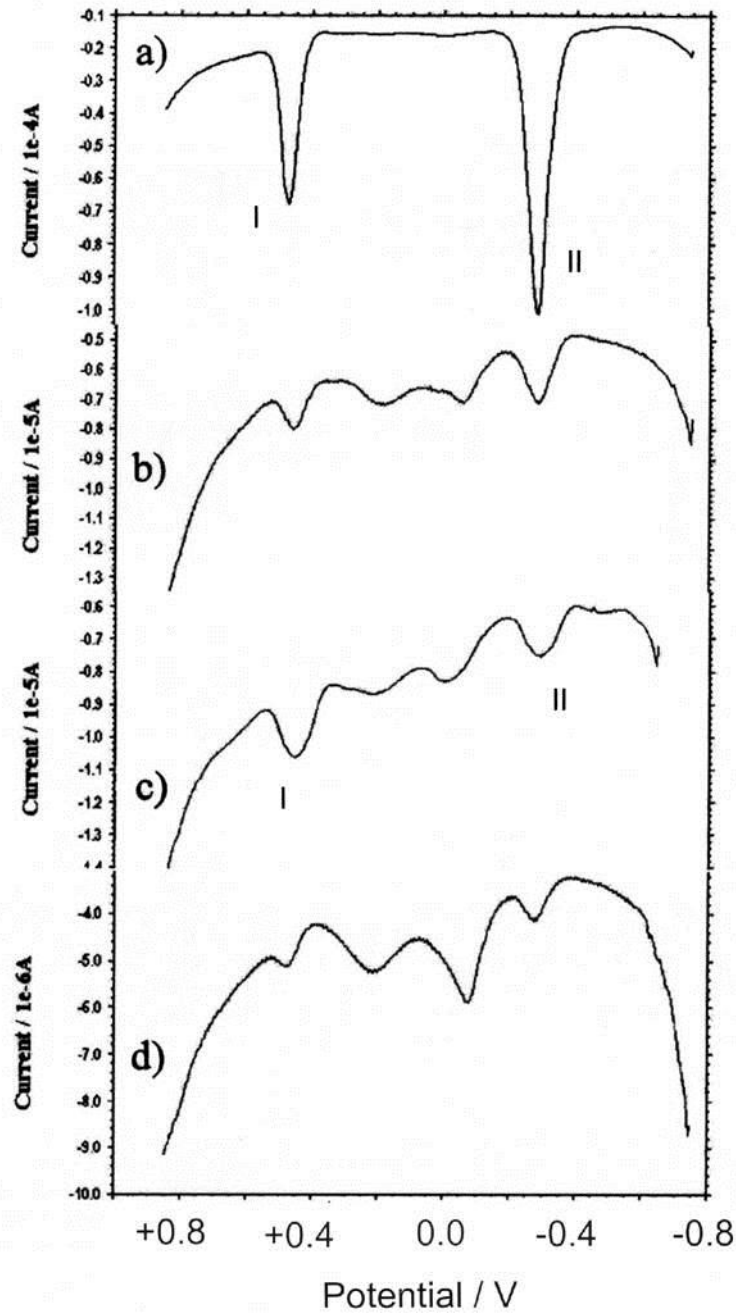
El azul Maya es un pigmento excepcional basado en el índigo producido por los antiguos mayas que ha atraído la atención de los científicos a lo largo de los años. El azul Maya presenta un color peculiar y una estabilidad significativa debido a su composición nanoestructurada híbrida orgánica-inorgánica cuya elucidación está siendo un reto para químicos y conservadores. Existe un acuerdo general en la comunidad científica en que la asociación de índigo a una arcilla local, denominada paligorskita, determina la estabilidad del pigmento. A pesar de que el procedimiento de preparación del azul maya es desconocido, se asume que este pigmento fue preparado mediante molturación del índigo (obtenido a partir de especies *Indigofera*) y paligorskita con un tratamiento térmico moderado. Sin embargo, la naturaleza de la asociación índigo-paligorskita ha sido controvertida en el pasado debido a que los estudios realizados sobre muestras y reconstrucciones pictóricas de laboratorio de este pigmento no



proporcionaron datos estructurales satisfactorios para justificar la tonalidad y notable estabilidad características del pigmento.

En este contexto, la aplicación de VMP, posteriormente confirmada por la aplicación de una metodología multitécnica que incluyó la espectrofotometría UV-Vis, las espectroscopías FTR y Raman, MNR, SEM-EDX, TEM, AFM, GC-MS, Py-GC-MS, UTLC-MS y HPLC-DAD, ha proporcionado evidencias experimentales de la existencia de procesos redox en los materiales del tipo del azul Maya y, en particular, de la presencia no sólo de índigo sino también de dehidroíndigo fijado a la paligorskita [101-106]. La coexistencia de diferentes moléculas orgánicas fijadas a la paligorskita en concentración variable dependiendo del tratamiento térmico aplicado durante la preparación del pigmento justifica la diferente tonalidad encontrada en las pinturas murales maya, que está comprendida entre el amarillo al azul y verde.

La Figura 57 muestra el SQWVs de partículas de índigo (a) y muestras de Calakmul, Subestructura II-C, periodo preclásico tardío (b), Dzibilnocac, periodo Clásico tardío (c) y Mayapán, periodo postclásico temprano (d). Puede verse que los SQWVs de las muestras de azul maya exhiben un comportamiento marcadamente diferente al de las partículas de índigo que viene dado, principalmente, por diferencias pequeñas pero consistentes en los potenciales de pico y en la amplitud de pico y en un cociente de intensidad de pico marcadamente diferente para los procesos I y II asignados, respectivamente, a la oxidación de índigo a dehidroíndigo y la reducción de índigo a leucoíndigo. Estos resultados se ajustan bien a los modelos actuales sobre la electroquímica de inserción de sólidos iónicos e indican que una cantidad significativa de dehidroíndigo acompaña al índigo en las muestras de azul maya.



**Figura 57.-** SQWVs de (a) micropartículas de índigo, y muestras de (b) Calakmul, Subestructura II-C, periodo preclásico tardío, (c) Dzibilnocac-2, periodo clásico tardío, (d) Mayapán-2, periodo postclásico temprano. Electrolito de tampón acetato 0,50 M, pH 4,85. Barrido de potencial iniciado a  $-750$  mV en la dirección positiva. Incremento de potencial de paso 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz [101]. Reproducido con el permiso de Doménech-Carbó *et al.* Copyright (2006) American Chemical Society.

## 5. Agradecimientos

Se reconoce con agradecimiento el apoyo de los proyectos españoles “I+D+I MINECO” CTQ2011-28079-CO3-01 y CTQ2014-53736-C3-1-P co-financiados por fondos ERDEF. Los autores también desean agradecer a D. Manuel Planes y el Dr. José Luis Moya, técnicos supervisores del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València.

## 6. Referencias

- [1] Wilks H (ed) (1987) Science for Conservators: A Conservation Science Teaching Series, The Conservation Unit Museums & Galleries Commission, London.
- [2] San Andrés Moya M, Viña Ferrer S (2004) Fundamentos de química y física para la conservación y restauración, Síntesis, Madrid.
- [3] Doménech-Carbó MT (2013) Principios físico-químicos de los materiales integrantes de los bienes culturales, Universitat Politècnica de València.
- [4] Mills JS, White R (1987) The Organic Chemistry of Museum Objects, Butterworths, London pp 141–159.
- [5] Matteini M, Moles A (1991) La Química nel Restauro. I materiali dell'arte pittorica, Nardini, Firenze.
- [6] Gomez MA (1998) La Restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte, Cátedra, Madrid.
- [7] Taft WS Jr, Mayer JW (2000) The Science of Paintings, Springer Verlag, New York.
- [8] Allen RO (ed) (1989) Archaeological Chemistry IV; Advances in Chemistry; American Chemical Society, Washington, DC.
- [9] Aitken MJ (1990) Science-based Dating in Archaeology, Longman Archaeology Series, New York.

- [10] Ciliberto E, Spoto G (ed) (2000) *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [11] Matteini M, Moles A (1986) *Scienza e Restauro. Metodi di Indagine* (2<sup>nd</sup> ed), Nardini, Firenze.
- [12] Odegaard N, Carroll S, Zimmt W (2000) *Material characterization tests for objects of art and archaeology*, Archetype Publications, London.
- [13] Derrick MR, Stulik DC, Landry MJ (1999) *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- [14] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Costa V (2009) *Electrochemical methods in Archaeometry, Conservation and Restoration, Series: Monographs in Electrochemistry*. Scholz F (ed.), Springer, Berlin.
- [15] Edwards HGM, Chalmers JM (eds) (2005) *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [16] Lahanier C (1991) Scientific methods applied to the study of art objects, *Mikrochim Acta* II: 245-254.
- [17] Bitossi G, Giorgi R, Salvadori BM, Dei L (2005) Spectroscopic Techniques in Cultural Heritage Conservation: A Survey, *Appl Spectrosc Rev* 40: 187–228.
- [18] Odlyha M (ed) (2000) Special feature: Preservation of Cultural Heritage. The application of thermal analysis and other advanced analytical techniques to cultural objects, *Thermochim Acta* 365.
- [19] Special Feature (2003) *Archaeometry, Measurement Science and Technology* 14: 1487-1630.
- [20] Aitken MJ (1961) *Physics and Archaeology*, Interscience, New York.
- [21] Olin JS (ed) (1982) *Future Directions in Archaeometry. A Round Table*. Smithsonian Institution Press, Washington D.C.
- [22] Townsend JH (2006) What is Conservation Science? *Macromol.Symp* 238: 1–10.

- [23] Nadolny J (2003) The first century of published scientific analyses of the materials of historical painting and polychromy, *circa* 1780-1880, *Rev Conserv* 4: 39-51.
- [24] Montero Ruiz I, Garcia Heras M, López-Romero E (2007) Arqueometría: cambios y tendencias actuales, *Trabajos de Prehistoria* 64: 23-40.
- [25] Fernandes Vieira G, Sias Coelho LJ (2011) Arqueometría: Mirada histórica de una ciencia en desarrollo, *Revista CPC*, 13: 107-133.
- [26] Rees-Jones SG (1990) Early experiments in pigment analysis, *Stud Conserv* 35: 93-101.
- [27] Allen RO (1989) The Role of the Chemists in Archaeological Studies in: Allen RO (ed), *Archaeological Chemistry IV, Advances in Chemistry*, American Chemical Society, Washington DC pp 1-17.
- [28] Plesters J (1956) Cross-sections and Chemical Analysis of Paint Samples, *Stud Conserv* 2: 110-157 and references therein.
- [29] Gilberg M (1987) Friedrich Rathgen: the father of modern archaeological conservation, *J Am Inst Conserv* 26: 105-120.
- [30] Olin JS, Salmon M E, Olin CH (1969) Investigations of historical objects utilizing spectroscopy and other optical methods, *App Optics* 8: 29-39
- [31] Feller RL (1954) Dammar and Mastic Infrared Analysis, *Science* 120: 1069-1070.
- [32] Hall ET (1963) Methods of Analysis (Physical and Microchemical) Applied to Paintings and Antiquities, in: *Recent Advances in Conservation*, Thomson G (ed.), London pp 29-32.
- [33] Feigl F, Anger V (1972) *Spot tests in inorganic analysis*, (6<sup>th</sup> English edition), translated by Oesper RE, Elsevier Amsterdam.
- [34] Locke DC, Riley OH (1970) Chemical analysis of paint samples using the weisz ring oven technique, *Stud Conserv* 15: 94-101.

- [35] Mairinger F, Schreiner M (1986) Analysis of supports, grounds and pigments in: PACT 13, Xth Anniversary Meeting of PACT Group, R. van Schoute, H. Verougstracte-Marcq (eds), Louvain-la Neuve, 171-183, and references therein.
- [36] Vandenabeele P, Edwards HGM (2005) Overview: Raman Spectrometry of Artefacts in: Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, Edwards HGM, Chalmers JM (eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 169-178.
- [37] Tykot RH (2004) Scientific methods and applications to archaeological provenance studies, Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi” IOS Press, Amsterdam, 407-432.
- [38] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Valle-Algarra FM, Domine ME, Osete-Cortina L (2013) On the dehydroindigo contribution to Maya Blue, *J Mat Sci* 48: 7171–7183.
- [39] Lovric M, Scholz F (1997) A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals, *J Solid State Electrochem* 1: 108-113.
- [40] Fitzgerald AG, Storey BE, Fabian D (1993) Quantitative Microbeam Analysis, Scottish Universities Sumer School in Physics and Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.
- [41] Doménech-Carbó A (2015) Dating: an analytical task, *ChemTexts* 1:5.
- [42] Mairinger F, Schreiner M (1982) New methods of chemical analysis-a tool for the conservator, *Science and Technology in the service of conservation*, IIC, London pp 5-13.
- [43] Malissa H, Benedetti-Pichler AA (1958) *Anorganische qualitative Mikroanalyse*, Vienna-New-York.
- [44] Tertian R, Claisse F (1982) *Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*, Heyden, London.
- [45] Mantler M, Schreiner M (2000) X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology, *X-ray Spectrom* 29: 3-17.

- [46] Scholz F (2015) Voltammetric techniques of analysis: the essentials, ChemTexts 1:17.
- [47] Inzelt G (2014) Crossing the bridge between thermodynamics and electrochemistry. From the potential of the cell reaction to the electrode potential, ChemTexts 1:2.
- [48] Milchev A (2016) Nucleation phenomena in electrochemical systems: thermodynamic concepts, ChemTexts 2:2.
- [49] Milchev A (2016) Nucleation phenomena in electrochemical systems: kinetic models, ChemTexts 2:4.
- [50] Seeber R, Zanardi C, Inzelt G (2015) Links between electrochemical thermodynamics and kinetics, ChemTexts 1:18.
- [51] Feist M (2015) Thermal analysis: basics, applications, and benefit, ChemTexts 1:8.
- [52] Stoiber RE, Morse SA (1994) Crystal Identification with the Polarizing Microscope, Springer.
- [53] Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Lyman CE, C, Echlin P, Lifshin E, Sawyer L, Michael JR (2003) Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum Press, New York.
- [54] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Más-Barberá X (2007) Identification of lead pigments in nanosamples from ancient paintings and polychromed sculptures using voltammetry of nanoparticles/atomic force microscopy, Talanta 71: 1569-1579.
- [55] Reedy TJ, Reedy ChL (1988) Statistical Analysis in Art Conservation Research, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- [56] Eastaugh N, Walsh V, Chaplin T, Siddall R (2004) Pigment Compendium, Optical Microscopy of Historical Pigments, Elsevier, Oxford.
- [57] Feller RL, Bayard M (1986) Terminology and Procedures Used in the Systematic Examination of Pigment Particles with Polarizing Microscope, in: Artists' Pigment. A Handbook of their History and Characteristics, Vol 1, Feller RL (ed) National Gallery of Art, Washington pp 285-298.

- [58] Feller RL (ed) (1986) Artists' Pigment. A Handbook of their History and Characteristics, Vol 1, National Gallery of Art, Washington.
- [59] Roy A (ed) (1993) Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics Vol 2, National Gallery of Art, Washington.
- [60] FitzHugh EW (ed.) (1997) Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics Vol 3, National Gallery of Art, Washington.
- [61] Berrie BH (ed.) (2007) Artists' Pigment. A Handbook of their History and Characteristics, Vol 4, National Gallery of Art, Washington.
- [62] W.N. Haynes (ed) (2015) CRC Handbook for Physics and Chemistry, 96<sup>th</sup> edition, Taylor and Francis Group.
- [63] Fiedler I, Bayard MA (1986) Cadmium yellows, Oranges and Reds in: Artists' Pigment. A Handbook of their History and Characteristics, Vol 1, Feller RL (ed) National Gallery of Art, Washington, pp 65-108.
- [64] Domenech-Carbó, MT, Vazquez de Agredos Pascual ML, Osete-Cortina L, Domenech A, Guasch-Ferré N, Manzanilla LR, Vidal C (2012) Characterization of Pre-hispanic cosmetics found in a burial of the ancient city of Teotihuacan (Mexico), *J Archaeol Sci* 39: 1043-1062.
- [65] Mühlethaler B, Thissen J (1993) Smalt in: Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics Vol 2, Roy A (ed), National Gallery of Art, Washington pp 113-130.
- [66] Musumarra G, Fichera M (1998) Chemometrics and cultural heritage, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 44: 363–372.
- [67] Hochleitner B, Schreiner M, Drakopoulos M, Snigireva I, Snigirev A (2005) Analysis of paint layers by light microscopy, scanning electron microscopy and synchrotron induced X-ray micro-diffraction in: *Cultural Heritage Conservation and Environment Impact Assessment by Non-Destructive Testing and Micro-analysis* Van Grieken R, Janssens K (eds) AA Balkema Publishers, London, pp 171-182.



- [68] Švarcová S, Kočí E, Bezdička P, Hradil D, Hradilová J (2010) Evaluation of laboratory powder X-ray micro-diffraction for applications in the fields of cultural heritage and forensic science, *Anal Bioanal Chem* 398:1061–1076.
- [69] Van de Voorde L, Vekemans B, Verhaeven E, Tack P, DeWolf R, Garrevoet J, Vandenaabeele P, Vincze L (2015) Analytical characterization of a new mobile X-ray fluorescence and X-ray diffraction instrument combined with a pigment identification case study, *Spectrochim Acta B* 110: 14–19.
- [70] Hochleitner B, Desnica V, Mantler M, Schreiner M (2003) Historical pigments: a collection analyzed with X-ray diffraction analysis and X-ray fluorescence analysis in order to create a database, *Spectrochim Acta B* 58: 641-649.
- [71] Middleton PS, Ospitali F, Di Lonardo F (2005) Case Study: Painters and Decorators: Raman Spectroscopic Studies of Five Romano-British Villas and the Domus Coiedii at Suasa, Italy in: *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, Edwards HGM, Chalmers JM (eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 97-120.
- [72] Helwig K (1993) Iron Oxide Pigments: Natural and Synthetic in: *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics Vol 2*, Roy A (ed), National Gallery of Art, Washington, pp. 39-95.
- [73] Silva CE, Silva LP, Edwards HGM, de Oliveira LFC (2006) Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments, *Anal Bioanal Chem* 386: 2183–2191.
- [74] Hummel, DO (ed) (1985) *Atlas of polymer and plastic analysis. Vol. 1, Polymers, structures and spectra*, Hanser VCH, München.
- [75] <http://www.irug.org> (consulted: 1<sup>st</sup> February 2016).
- [76] <http://www.ehu.es/udps/database/database.html> (consulted: 1<sup>st</sup> February 2016).
- [77] Burgio L, Clark RJH (2001) Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochim Acta A*, 57: 1491–1521.

- [78] [http:// www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/specplib.html](http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/specplib.html) (consulted: 1<sup>st</sup> February 2016).
- [79] Madariaga JM, Bersani D (ed) (2012) Special Feature: Raman spectroscopy in art and archaeology, *J Raman Spectrosc* 43: Issue 11.
- [80] <http://minerals.gps.caltech.edu/> (consulted: 1<sup>st</sup> February 2016).
- [81] <http://www.ruff.info> (consulted: 1st february 2016).
- [82] Frost RL, Martens WN, Rintoul L, Mahmutagic E, Kloprogge J T (2002) *J Raman Spectrosc* 33: 252-259.
- [83] Smith D (2005) Overview: Jewellery and precious Stones in: *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, Edwards HGM, Chalmers JM (eds), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 335-378.
- [84] Weiner S, Bar-Yosef O (1990) States of preservation of bones from prehistoric sites in the Near East: a survey, *J Archaeol Sci* 17: 187-196.
- [85] Chu V, Regev L, Weiner S, Boaretto E (2008) Differentiating between anthropogenic calcite in plaster, ash and natural calcite using infrared spectroscopy: implications in archaeology, *J Archaeol Sci* 35: 905-911.
- [86] Beniash E, Aizenberg J, Addadi L, Weiner S (1997) Amorphous calcium carbonate transforms into calcite during sea-urchin larval spicule growth. *Proceedings Royal Society London Series B* 264: 461-465.
- [87] Regev L, Poduska KM, Addadi L, Weiner S, Boaretto E (2010) Distinguishing between calcites formed by different mechanisms using infrared spectrometry: archaeological applications, *J Archaeol Sci* 37: 3022-3029.
- [88] Farmer C (Ed.) (1974) *The Infrared Spectra of Mineral*, Mineralogical Society. Monograph 4, London.
- [89] Madejová J, Kečkéš J, Pálková H, Komadel P (2002) Identification of components in smectite/kaolinite mixtures, *Clay Miner* 37: 377–388.

- [90] Šucha V, Šrodoň J, Clauer N, Elsass F, Eberl DD, Kraus I, Madejová J (2001) Weathering of smectite and illite- smectite under temperate climatic conditions, *Clay Miner* 36: 403–419.
- [91] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, López-López F, Valle-Algarra FM, Osete-Cortina L, Arcos-Von Haartman E (2013) Electrochemical Characterization of Egyptian Blue Pigment in Wall Paintings Using the Voltammetry of Microparticles Methodology, *Electroanalysis* 25: 2621–2630.
- [92] Doménech-Carbó MT, Edwards HGM, Doménech-Carbó A, del Hoyo-Meléndez JM, de la Cruz-Cañizares J (2012) An authentication case study: Antonio Palomino vs. Vicente Guillo paintings in the vaulted ceiling of the Sant Joan del Mercat church (Valencia, Spain), *J Raman Spectrosc* 43: 1250–1259.
- [93] Lovric M, Scholz F (1999) A model for the coupled transport of ions and electrons in redox conductive microcrystals, *J Solid State Electrochem* 3: 172-175.
- [94] Oldham KB (1998) Voltammetry at a three phase junction, *J Solid State Electrochem* 2: 367-377.
- [95] Doménech A, Doménech-Carbó MT, Gimeno-Adelantado JV, Bosch-Reig F, Saurí-Peris MC, Sánchez-Ramos S (2001) Electrochemical identification of iron oxide pigments (earths) from pictorial microsamples attached to graphite/polyester composite electrodes, *Analyst* 126:1764-1772.
- [96] Doménech A, Doménech-Carbó MT, Moya-Moreno MCM, Gimeno-Adelantado JV, Bosch-Reig F (2000) Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film electrodes by stripping differential pulse voltammetry, *Anal Chim Acta* 407: 275-289.
- [97] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Valle-Algarra FM, Gimeno-Adelantado JV, Osete-Cortina L, Bosch-Reig F (2016) *Anal Chim Acta* 927: 1-12.
- [98] <http://www.elcher.info> (consulted: 1 July 2016).
- [99] Scholz F, Doménech-Carbó A (ed) (2010) Special Feature: Electrochemistry for Conservation Science, *J Solid State Electrochem* 14.

- [100] Domenech-Carbó A, Domenech-Carbó MT, Edwards HGM (2007) Identification of Earth Pigment by Hierarchical Cluster Applied to Solid State Voltammetry. Application to a Severely Damaged Frescoes, *Electroanalysis* 19: 1890-1900.
- [101] Domenech-Carbó A, Domenech-Carbó MT, Vázquez de Agredos-Pascual ML (2006) Dehydroindigo: A New Piece into the Maya Blue Puzzle from the Voltammetry of Microparticles Approach, *J Phys Chem B* 110: 6027-6039.
- [102] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Vázquez de Agredos-Pascual ML (2007) Chemometric study of Maya Blue from the voltammetry of microparticles approach, *Anal Chem* 79: 2812-2821.
- [103] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Vázquez de Agredos-Pascual ML (2011) From Maya Blue to ‘Maya Yellow’: A Connection between Ancient Nanostructured Materials from the Voltammetry of Microparticles, *Angew Chem Int Edit* 50: 5741-5744.
- [104] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Vidal-Lorenzo C, Vázquez de Agredos-Pascual ML (2012) Insights into the Maya Blue Technology: Greenish Pellets from the Ancient City of La Blanca, *Angew Chem Int Edit* 51: 700-703.
- [105] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó MT, Osete-Cortina L, Montoya N (2012) Application of solid-state electrochemistry techniques to polyfunctional organic-inorganic hybrid materials: the Maya Blue problem, *Micropor Mesopor Mat* 166: 123-130.
- [106] Doménech-Carbó MT, Osete-Cortina L, Doménech-Carbó A, Vázquez de Agredos-Pascual ML, Vidal-Lorenzo C (2014) Identification of indigoid compounds present in archaeological Maya blue by pyrolysis-silylation-gas chromatography–mass spectrometry, *J Anal Appl Pyrol* 105: 355–362.