

**COMPOSICIÓN DE LOS PIGMENTOS UTILIZADOS
EN EL CUADRO *CENA DE EMAÚS* DEL MUSEO DIOCESANO DE HUESCA**

Blas MATAS SERRANO*
Susana VILLACAMPA SANVICENTE**
Pablo MARTÍN-RAMOS***
Jesús MARTÍN-GIL****
José Antonio CUCHÍ OTERINO*****

RESUMEN.— El presente artículo recoge los resultados de la caracterización por espectroscopia de fluorescencia de rayos X de los pigmentos empleados en la pintura *Cena de Emaús* o *Los discípulos de Emaús*, considerada copia de la obra de Caravaggio, procedente de la ermita de las Mártires y actualmente depositada en el Museo Diocesano de Huesca. La composición elemental obtenida sugiere la utilización de blanco de plomo, bermellón, verdigrís, ocre, negro de hueso y otros, todo ello compatible con la paleta de Caravaggio y su escuela.

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

** Historiadora del arte y técnica del Museo Diocesano de Huesca. patrimonio@diocesisdehuesca.org

*** Escuela Politécnica Superior, Universidad de Zaragoza. pmr@unizar.es

**** ETSIIAA, Universidad de Valladolid. mgil@iaf.uva.es

***** Escuela Politécnica Superior, Universidad de Zaragoza. cuchí@unizar.es

PALABRAS CLAVE.— Pigmentos. Espectroscopia de fluorescencia de rayos X. Caravaggio. *Cena de Emaús*. Huesca.

ABSTRACT.— This article presents the results of the characterization by X-ray fluorescence spectroscopy of the pigments used in the painting *The Supper at Emmaus*, considered a copy of Caravaggio's work, coming from the hermitage of Las Mártires and currently part of the Diocesan Museum of Huesca collection. The elemental composition obtained suggests the use of lead white, vermilion, verdigris, ochre, bone black and others, all compatible with the palette of Caravaggio and his school.

Miguelangelo Merisi da Caravaggio (Milán, 1571 – Porto Ércole, 1610) fue un gran artista que tuvo una vida bronca y tumultuosa. Huido de Roma por asesinato, pasó por Nápoles a Malta, donde fue encarcelado. Su fuga, otra vez a Nápoles, propició su consecuente expulsión de la orden de los sanjuanistas. Su muerte, tras algún intento de asesinato, está envuelta en controversia y misterio (Cinotti, 1991).

Su obra y su estilo tuvieron una clara influencia en el barroco de su momento. Contó con grandes protectores y con importantes enemigos. De hecho, hacia la segunda década del siglo XVII su estilo fue calificado de indecoroso y cayó en desgracia (Scribner, 1977). Hubo que esperar hasta mediados del siglo XX para que su obra volviera a ser reconocida. Cinotti (1991) lista ochenta y seis obras, veintitrés atribuidas y setenta y cinco perdidas. Entre las últimas figuran dos que se ubicaron en Huesca. Continúa el debate sobre la asignación a este pintor de algunas de las obras de las dos primeras listas.

En Roma, en 1601-1602 Caravaggio pinta *Los discípulos de Emaús*, también conocido como *Cena de Emaús*, óleo sobre tela de 139 por 195 centímetros que se encuentra en la National Gallery de Londres. Años más tarde, en 1605-1606, pinta otro óleo sobre tela, este de 141 por 175 centímetros, con el mismo título pero con una composición ligeramente diferente, que se conserva en la Pinacoteca di Brera, en Milán (Cuppone, 2017).

Es conocida la existencia de copias prácticamente idénticas realizadas por este autor, que se pueden calificar de originales múltiples. Así, del *Joven tocando el laúd* existen dos copias de 1595-1596, una en el Hermitage de San Petersburgo y otra en el Metropolitan de Nueva York. De *La buenaventura* hay otras dos, una de 1594 en los Museos Capitolinos de Roma y otra de 1597 en el Louvre. Varias copias de otras obras

se atribuyen a su taller y a autores contemporáneos y posteriores. Diana, Muioli y Secaroni (1998) presentan consideraciones sobre ellas y hacen referencia a la utilización de técnicas modernas para su caracterización. Entre los pintores cercanos que imitaban su estilo estaba el denominado *Cecco del Caravaggio* (activo ca. 1610 – mediados de 1620), Francesco Buoneri, quien trabajaba en el taller de Merisi y lógicamente utilizaba la misma paleta. Los también pintores Louis Finson y Abraham Vinck, de origen flamenco, estuvieron en Nápoles con Caravaggio y posteriormente vendieron obras de este, o conjuntas, en Amberes. Dados la temática y el efectismo de sus lienzos, se han realizado bastantes copias de las obras de Caravaggio. Acerca de la *Cena de Emaús* de 1601-1602, Morte (2007) recoge una cita de Cinotti (1983), que lista unas veinte réplicas.

La temática de la cena de Emaús, basada en un episodio del Evangelio de San Lucas (Lc 24, 13-35), inspiró a otros autores, como Velázquez o Rubens. En Huesca, además del cuadro estudiado en este artículo hay una pintura mural sobre esa cena en la catedral, en la capilla de los santos Orencio y Paciencia que perteneció a la familia Lastanosa (Fontana, 2004).

LA ERMITA DE LAS MÁRTIRES Y SU ENTORNO

El pequeño cerro denominado *de las Mártires*, por suponerse el lugar de martirio en el año 840 de las niñas Nunilo y Alodia, naturales de Adahuesca, está situado al nordeste del casco antiguo de Huesca, del que lo separa el río Isuela. También se denominó *Tozal de Forcas*. Por su ubicación parece haber jugado un importante papel durante los asedios aragoneses a la Wašqa musulmana en 1094 y 1096. Hoy el cerro, muy alterado por una desaparecida empresa de construcción de vigas, ha quedado prácticamente reducido a la ermita y al cementerio municipal adjunto (utilizado entre 1832 y 1846), aparte del acceso meridional.

Desde época medieval ha existido un edificio religioso, restaurado en 1328, 1478, 1717 y 1893, que fue sede de la cofradía de Nuestra Señora del Monte (Mur, 1936). El edificio actual ha sido descrito por Naval y Naval (1980).

EL CUADRO *CENA DE EMAÚS* DEL MUSEO DIOCESANO DE HUESCA

Al hacer el inventario de las representaciones artísticas de la mencionada ermita, Naval y Naval (1980) señalan en primer lugar el cuadro *Cena de Emaús*, del que



Figura 1. El cuadro Cena de Emaús del Museo Diocesano de Huesca.

destacan que es de excelente calidad. Añaden que es una copia del exhibido en la National Gallery, aunque lo fechan unos años antes de lo actualmente admitido. Indican también que el marco es del siglo XVII. El cuadro, un óleo de 127 por 193 centímetros, se encuentra, al parecer, recortado.

El lienzo estuvo en la ermita de las Mártires hasta su traslado al Museo Diocesano de Huesca, donde fue restaurado por Rosa Abadía y Elena Aquilué. De su informe de restauración destaca lo siguiente:

El soporte de la obra es una tela de lino tipo Velázquez de trama muy abierta tejida a tafetán y de una sola pieza. Presenta una imprimación rojiza y se halla sujeta a un bastidor fijo de madera de pino. En el reverso de la tela y en la parte inferior derecha aparece una inscripción realizada a pincel y con pigmento negro con la palabra *Asso*. Existen en este reverso marcas de oxidación dejadas por dos travesaños diferentes y por ello en algún momento, quizás para ajustar la tela a un nuevo marco y bastidor, el

lienzo fue recortado de forma que el espacio, la atmósfera compositiva, se redujo. La mano izquierda de Santiago dobla sobre el bastidor y el gorro del posadero, que aparece de pie, queda parcialmente oculto por el marco. (Abadía y Aquilué, 2017)

Morte (2007) señala que no se conoce ningún pintor aragonés con el apellido Asso, que la obra podría provenir de un taller romano y que debió de pertenecer a la catedral antes de su traslado a las Mártires. Añade que en la descripción del palacio de Lastanosa realizada por Francisco Andrés de Uztarroz figuran dos cuadros de “Carabacho” que también recoge Cinotti (1991). Por su parte, Buisán y Villacampa (2005) indican que hay cuatro pinturas del estilo de Caravaggio en el Museo Diocesano de Huesca.

No se ha realizado ningún tipo de estudio con radiografía de rayos X o con luz ultravioleta. Este artículo describe los resultados de un análisis llevado a cabo mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X.

LA ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X COMO MÉTODO NO INVASIVO EN LIENZOS PINTADOS

En las últimas décadas se han desarrollado diversas técnicas no invasivas para el estudio de obras de arte, como la microscopia de superficie, la radiografía (Greaves y Johnson, 1974; Cardinali *et alii*, 2016), la reflectografía infrarroja y la luz ultravioleta, que se utilizan de forma rutinaria antes de los tratamientos de conservación. Un examen específico de los pigmentos y las estructuras de la capa de pintura se logra mediante el estudio microscópico de la superficie y con técnicas analíticas no invasivas como las espectroscopias de fluorescencia de rayos X (XRF) y Raman.

La espectroscopia XRF hace uso de la detección y la caracterización de los rayos X secundarios emitidos como respuesta a la excitación de un material por rayos X de alta energía. El nivel de penetración de la radiación excitadora es muy bajo, lo que permite que únicamente el material superficial resulte analizado. Esta técnica identifica la presencia de elementos con número atómico superior al del sodio ($Z > 11$). Hay que señalar que entre los elementos de menor número atómico se encuentran los constitutivos de la mayor parte de la materia orgánica (carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno). Es preciso hacer constar que solamente se identifican elementos, y no moléculas, lo que dificulta la interpretación.

La técnica se ha utilizado en numerosas pinturas, a pequeña y a gran escala. A pequeña escala, como en el presente estudio, se caracterizan puntos específicos seleccionados por su representatividad o su singularidad (Diana, Moioli y Seccaroni, 1998; Ferrero *et alii*, 1999; Neelmeijer *et alii*, 2000); Ferreras *et alii*, 2011). A gran escala, macro XRF o MAXRF, se analiza el conjunto de la obra y se obtienen mapeados de determinados elementos específicos (Sciutto *et alii*, 2017). Alfeld *et alii* (2011) utilizaron esta técnica en una copia de la *Cena de Emaús* y se centraron en el área comprendida entre el elaborado jarro de la mesa y los pámpanos de fruta. Pocos años después, Alfeld y Janssens (2015) volvieron a estudiar esta pintura, que se encuentra en una colección privada de Estados Unidos, y entraron de lleno en el debate sobre la posibilidad de que esta copia fuera de la mano de Caravaggio. En esta línea se encuentra también el estudio de Cardinali *et alii* (2015). Respecto a la ejecución del original de la *Cena de Emaús*, se ha sugerido (Hockney, 2001) el uso de lentes y un espejo cóncavo, recurso utilizado por el artista en su cuadro de *Marta y María Magdalena*. La hipótesis es apoyada por Smith (2015) y refutada por Stork y Furuichi (2011).

MATERIAL Y MÉTODOS

Muestreo

Sobre la *Cena de Emaús* oscense se seleccionaron para análisis por fluorescencia de rayos X treinta y seis puntos que se consideraron representativos. Las zonas muestreadas mediante XRF portátil se presentan en la figura 2.

Métodos analíticos

La presencia de elementos con número atómico igual o superior al del magnesio ha sido detectada por mediciones realizadas mediante un espectrómetro de rayos X portátil modelo Niton XL3t GOLDD+ de Thermo Fisher (Waltham, Massachusetts, Estados Unidos) empleando el modo de medida *mining*, con tiempos de detección superiores a 120 segundos y una apertura del colimador de 3 milímetros. Los elementos con número atómico inferior al del magnesio (como el carbono, el oxígeno o el sodio), que el equipo no es capaz de determinar, quedan clasificados como *bal*.



Figura 2. Puntos muestreados mediante XRF en el cuadro Cena de Emaús del Museo Diocesano de Huesca.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este apartado se divide en tres partes: en primer lugar se presentan los resultados obtenidos; en segundo lugar, los expuestos por otros autores para cuadros similares; y en tercer lugar se realiza la correspondiente comparativa.

Los resultados se presentan en la tabla 1. Hay que considerarlos como datos semicuantitativos. Como se ha señalado, la técnica tiene una muy baja capacidad de penetración y hay que contar con la probable existencia de capas protectoras tipo albúmina de huevo o aceites.

Hay dos aspectos básicos que considerar, teniendo en cuenta la presencia o la ausencia de determinados elementos en los pigmentos analizados. Evidentemente, tienen que ser los propios del momento y la escuela en que se realizó la obra, pero el método no permite identificar moléculas, por lo que son posibles diferentes pigmentos

derivados de un mismo elemento (como por ejemplo malaquita, azurita, verdigrís y otros derivados de la presencia de cobre). Es indudable que la existencia de componentes de pigmentos descubiertos con posterioridad a la hipotética fecha de realización supone un anacronismo y constituye una sospecha de posible error de atribución. Véase, por ejemplo, Burgio, Clark y Hark (2009) y Artoni *et alii* (2018). En todo caso, hay que tener en cuenta los efectos de restauraciones posteriores.

Resultados obtenidos

El plomo es un elemento dominante. Está presente en los blancos (5, 8, 13, 21, 23, 25) y en las carnaciones. La composición de las carnaciones parece corresponder a la mezcla tradicional de óxidos de plomo (minio o litargirio) con carbonato básico de plomo (blanco de plomo o albayalde).

El mercurio, como era de esperar, es también importante en los rojos de las túnicas del posadero (4) y Cristo (20 y 31). Dada la general presencia de azufre, todo apunta al uso de cinabrio, pero aparece en otros puntos muestreados en menor concentración.

El hierro aparece en todos los puntos muestreados. El manganeso, normalmente asociado al hierro en el medio natural y en los ocre, está ausente en varios puntos donde dominan el blanco de plomo (21) u otros colores, como el verde de la espalda de discípulo situado a la izquierda (7) o los tonos vivos del jarro y los frutos, así como el azul del pañuelo que lleva en el cuello el discípulo que se encuentra a la derecha con los brazos extendidos.

El cobre se encuentra en todos los puntos muestreados. Los valores más altos aparecen en el azul verdoso del pañuelo que lleva al cuello el discípulo de la derecha (34), en las hojas de vid (15, 16) y en el historiado jarrón, de difícil análisis. Se plantea la posible utilización de malaquita, azurita o tal vez verdigrís, dada la presencia de cloruros. La espalda del discípulo de la izquierda (7), que sugiere un color verdoso, tiene una concentración de cobre más baja, superada por la de plomo y la de hierro.

La presencia de arsénico es generalizada, aunque los valores más altos se hallan en la carnación (1, 7), en la faja blanca del discípulo de la derecha (25) y en la jarra (27, 29). Esa generalización parece descartar una asociación con plomo y azufre, resultado de la tostación de alguna galena, pero también puede responder a una aplicación general de rejalgar (As_4S_4). Una explicación alternativa al hallazgo de arsénico en la

Cena de Emaús oscense sería una atribución impropia a este elemento (con banda $K\alpha_1$ 10.543) de parte de la banda del plomo ($L\alpha_1$ 10.551) realizada por el *software* interno del equipamiento utilizado, en la línea de lo observado por DiScenza, Keimowitz y Fitzgerald (2014).

El calcio se encuentra en todos los puntos muestreados. Parece un elemento fundamental en las bases del cuadro, sean de yeso o de calcita / cal apagada. El aluminio, al igual que el silicio, puede provenir de algún tipo de arcilla o tierra usada como colorante (ocre, *terra de Siena*). La distribución de ambos no es general en todo el cuadro, y de hecho no se ha detectado en algunas carnaciones (6) y tampoco en sombras (2), blanco (13, 21), ave y frutas (14, 18, 31, 32), jarrón y vaso de agua (26, 28) y pañuelo azul del discípulo de la derecha (34).

La existencia de fósforo puede ser de origen orgánico (negro de hueso). Es interesante que los valores más altos estén en relación con los rojos (4, 20, 31, 35), lo que puede ser interpretado bien como una preparación del bermellón, o bien como un elemento asociado en el mineral original.

La presencia de cloro es ubicua y cuando se observa en grandes cantidades plantea interrogantes sobre si forma parte o no de los pigmentos. Favaro *et alii* (2005) señalan la presencia de cloruros asociados al cobre y sugieren que Caravaggio utilizaba una vieja receta de *verde salsum*, pero los cloruros y parte del azufre también pueden ser una aportación de la pared del viejo edificio de las Mártires por ascenso de humedad.

El empleo de azufre es también extensivo a toda la pintura. Desde luego, su presencia está relacionada con el mercurio, pero también puede ser parte de una imprimación de base en yeso o tratarse de un problema de migración de sulfatos al cuadro desde la pared de la ermita, al igual que en el caso de los cloruros.

El hallazgo de wolframio es interesante. Hay una clara correlación directa entre su presencia y la de mercurio. Lo mismo sucede con el fósforo. Es posible que se trate de una asociación natural existente en el cinabrio utilizado como pigmento.

Hay muy poco estaño, con valores que están en el límite de detección del equipo, salvo en las frutas amarillas (17 y, sobre todo, 18). Su existencia sugiere el uso de amarillo de plomo-estaño, conocido en España como *genuli* u *hornaza* y utilizado en los siglos XVI y XVIII (Palomino, 1796; Ramírez *et alii*, 2002). Con la metodología usada no es posible saber si se trata de plomo-estaño en estado de oxidación I o II.

Punto	Muestra	Bal.	Pb	Fe	Cu	Hg	Sn	As	W	Mn	Ca	Al	P	Si	Cl	S
1	Fronte de Cristo	35,934	30,625	0,21	0,018	0,033	<LOD	3,56	<LOD	0,066	0,622	0,518	0,407	3,362	10,31	14,07
2	Sombra de Cristo	66,505	2,81	5,173	0,98	0,017	0,006	0,626	0,07	0,335	3,044	<LOD	0,1	5,073	9,971	4,521
3	Fondo	64,072	5,198	3,664	0,288	0,028	<LOD	1,231	0,077	0,1	2,744	0,394	0,279	4,769	7,651	7,934
4	Rojo, manga del posadero	48,748	3,691	1,46	0,171	4,356	<LOD	1,444	0,897	0,099	1,361	0,64	3,385	3,503	11,36	18,36
5	Blanco, manga del posadero	57,247	12,447	0,44	0,022	0,008	0,011	2,387	<LOD	0,03	0,494	0,269	0,375	3,292	9,002	13,78
6	Carne, brazo del posadero	42,864	24,554	0,807	0,054	0,056	0,04	2,945	<LOD	0,04	0,638	<LOD	0,211	4,938	14,5	8,128
7	Verde, espalda del discípulo izquierdo	85,051	1,029	0,96	0,52	0,006	<LOD	0,189	<LOD	<LOD	2,766	0,122	0,068	1,771	4,597	2,682
8	Blanco, gorro del posadero	75,54	7,026	0,069	0,009	<LOD	<LOD	1,242	<LOD	<LOD	0,167	0,132	0,293	1,991	4,283	9,234
9	Respaldo de la silla del discípulo izquierdo	65,84	1,547	5,624	0,761	0,253	<LOD	0,28	0,101	0,214	5,909	0,37	0,304	4,313	8,879	4,584
10	Manto pardo sobre la silla del discípulo izquierdo	63,354	4,116	3,526	0,237	0,262	0,009	1,04	0,07	0,05	3,074	0,75	0,341	7,198	8,575	6,831
11	Manto pardo bajo la silla del discípulo izquierdo	60,918	7,462	2,546	0,068	0,242	<LOD	1,654	0,142	0,033	1,794	0,443	0,446	5,037	7,377	9,865
12	Pan	62,675	2,964	4,609	0,131	0,331	0,009	0,554	0,134	0,08	5,494	0,411	0,227	6,257	10,8	4,772
13	Blanco, mantel mesa	55,193	15,87	0,249	0,048	<LOD	0,014	2,871	<LOD	<LOD	0,651	<LOD	0,337	3,282	8,652	12,74
14	Amarillo, pollo	71,344	6,412	0,82	0,047	0,021	<LOD	1,053	0,053	<LOD	0,609	<LOD	0,159	4,71	7,071	6,846
15	Hoja de vid, zona más clara	78,773	3,192	0,663	1,718	0,008	0,038	0,635	<LOD	<LOD	0,949	<LOD	0,083	2,972	6,843	3,855
16	Hoja de vid, zona más oscura	63,131	4,85	1,683	3,567	0,027	0,081	0,956	0,049	0,031	3,825	0,356	0,122	4,502	9,148	5,599
17	Manzana	64,002	6,132	1,765	0,067	0,145	0,29	1,388	<LOD	0,061	1,316	0,431	0,446	4,536	8,112	11,02
18	Pera	40,98	25,544	0,127	0,027	<LOD	1,573	2,707	<LOD	0,049	1,587	<LOD	0,185	4,999	13,22	8,707
19	Blanco, esquina del mantel	55,816	13,279	0,246	0,043	0,006	<LOD	2,693	<LOD	0,026	0,759	0,424	0,371	4,473	8,516	13,28
20	Rojo, hombro de la túnica de Cristo	45,646	3,582	0,232	0,051	6,433	<LOD	1,425	0,873	0,12	2,489	1,655	2,379	5,63	11,54	17,03

Punto	Muestra	Bal.	Pb	Fe	Cu	Hg	Sn	As	W	Mn	Ca	Al	P	Si	Cl	S
21	Blanco, manto de Cristo	78,228	4,501	0,234	0,018	0,005	< LOD	0,973	< LOD	< LOD	0,474	< LOD	0,144	2,955	6,748	5,671
22	Chaleco del discípulo derecho	62,812	5,539	3,227	0,052	0,092	0,008	1,344	0,083	0,195	1,547	0,38	0,227	5,406	11,25	7,412
23	Blanco, manga del discípulo derecho	56,025	13,366	0,534	0,033	0,007	0,014	2,37	< LOD	0,036	1,321	0,317	0,288	3,843	9,116	12,62
24	Mano del discípulo derecho	76,665	5,194	0,766	0,031	0,101	< LOD	1,066	0,087	0,032	0,504	0,229	0,377	2,922	5,643	6,31
25	Blanco, faja del discípulo derecho	46,164	21,617	0,076	0,016	< LOD	0,021	3,271	< LOD	0,045	0,615	0,487	0,379	4,63	8,689	13,9
26	Copa de agua	63,384	4,51	2,17	0,651	0,024	< LOD	1,068	< LOD	0,059	4,466	< LOD	0,119	5,751	10,87	6,268
27	Jarro, trazo vertical	57,844	13,315	0,798	5,498	0,019	< LOD	2,005	< LOD	0,036	0,566	0,419	0,171	3,314	7,978	6,7
28	Jarro, trazo negro inferior	70,192	4,429	1,875	3,439	0,015	< LOD	0,9	0,048	0,037	0,838	< LOD	0,088	5,055	9,825	2,952
29	Jarro, zona amarilla	55,035	13,257	0,345	0,455	0,016	0,012	2,423	< LOD	< LOD	0,559	0,328	0,199	4,706	13,37	9,168
30	Codo del discípulo izquierdo	67,788	4,907	1,061	1,758	0,009	< LOD	1,154	< LOD	< LOD	4,293	0,368	0,219	2,668	7,762	7,556
31	Rojo, granos de la granada	59,285	4,772	1,208	0,186	0,827	0,018	1,278	0,292	0,055	2,154	< LOD	0,929	4,678	11,54	10
32	Uva	65,101	2,161	3,378	0,43	0,045	0,007	0,422	0,053	0,097	5,412	< LOD	0,124	5,992	11,09	4,879
33	Trazo naranja de la tela bajo el mantel, esquina derecha	66,161	2,521	5,75	0,131	0,034	0,006	0,546	0,043	0,286	3,321	0,606	0,198	5,617	8,212	5,373
34	Azul, cuello del discípulo derecho	76,563	3,302	0,561	8,119	< LOD	< LOD	0,291	0,028	< LOD	0,709	< LOD	0,052	2,155	6,101	2,031
35	Rojo, túnica de Cristo bajo el brazo	53,733	1,289	1,066	0,041	3,074	< LOD	0,495	0,759	0,085	3,067	1,388	3,326	5,681	9,725	15,58
36	Fondo, esquina superior derecha	72,765	1,741	3,472	0,216	0,023	< LOD	0,362	0,038	0,213	3,272	0,344	0,177	4,726	5,819	6,2

Tabla 1. Datos obtenidos por XRF del cuadro *Cena de Emaús del Museo Diocesano de Huesca*.

Se detectan trazas de bario (14), plata (4 y 6), circonio (9 y 32) y cromo (2, 3, 9, 10, 12, 33, 36), pero, por el rango de valores, parecen ser artefactos del equipo analítico. Lo mismo sucede con el cobalto, cuya ausencia lleva a deducir que los pigmentos de tono azulado se han obtenido mediante cobre (azurita). También son mínimos los contenidos de magnesio, estroncio y rubidio, que se consideran elementos terrígenos, normalmente asociados a calizas: su presencia es prácticamente nula. La mínima existencia de cromo parece descartar restauraciones modernas con pigmentos basados en este elemento.

Son también interesantes las ausencias: no se ha detectado cadmio, antimonio, paladio, molibdeno, niobio, zirconio, bismuto, selenio u oro. La inexistencia de antimonio parece descartar la utilización de amarillo Nápoles, cuya fórmula genérica es $Pb_2Sb_2O_7$, aunque el pigmento es químicamente más complejo (Hradil *et alii*, 2007).

Composiciones referidas en la bibliografía

El siguiente paso en la presente discusión es realizar comparativas con los pigmentos utilizados por Caravaggio y sus coetáneos. En general se señala que Caravaggio usaba pocos pigmentos en comparación con la contemporánea escuela veneciana. Sobre la obra *Marta y María Magdalena* (1598), el análisis de pigmentos reveló la presencia de blanco de plomo, azurita, ocre rojo y ocre amarillo (Greaves y Johnson, 1974). Gigante *et alii* (1990), en su examen con XRF de doce obras consideradas como propias de Caravaggio, destacaron la ausencia de azules y violetas, salvo pequeños detalles, y listaron los elementos y los pigmentos probablemente usados: la presencia de blanco de plomo, amarillo de plomo-estaño y ocre era generalizada, pero el mercurio (bermellón) no aparecía en todas las obras. De hecho, dudaban de la autoría de dos piezas por la ausencia de elementos presentes en el resto. Diana, Moioli y Seccaroni (1998), en su estudio de varias obras de Caravaggio de la época romana (aunque no de la *Cena de Emaús*), identificaron diferencias en la composición elemental (tabla 2) entre dos versiones de *San Juan el Bautista*: la de la Galleria Doria-Pamphili, considerada original, difiere de la de los Museos Capitolinos, de autoría discutida, en la existencia de mercurio en esta última. Favaro *et alii* (2005), con una microsonda EDS, señalaron la presencia de cobre, cloro y, excepcionalmente, oro en el cuadro *La cabeza de Medusa*. Smith (2015) refiere el empleo de azurita para el color verde, ocre rojo y amarillo, plomo-estaño para amarillos claros, blanco de plomo, negro de carbón

vegetal o hueso quemado y cinabrio en *La conversión de la Magdalena*. Weil (2007) señala que la paleta básica de Caravaggio incluye blanco de plomo, ocre rojo y amarillo, cinabrio, malaquita, amarillo de plomo-estaño, negro de carbón y colores de tierra, así como resinatos de cobre. González (2018) coincide en que la paleta del milanés era bastante simple y estaba compuesta principalmente por colores obtenidos del óxido ferroso (*umber*, ocre amarillo, ocre rojo), ciertos pigmentos minerales (blanco de plomo, bermellón), verdigrís (cardenillo) y carbón negro orgánico. El resinato de cobre, cardenillo ligado en aglutinantes como trementina, fue empleado con profusión por antiguos maestros. El acetato de cobre (verdigrís, verdete o verdet) es definido ya desde el XVIII como color falso porque, siendo inicialmente verde, deriva a negro (Palomino, 1796; Colomina y Guerola, 2011).

<i>Color</i>	<i>Elementos mayores</i>	<i>Elementos menores</i>	<i>Trazas</i>
Rojos	Hg, Pb	Cu, Ca, Fe, Sn	Sr, Ba
Marrón oscuro	Cu, Fe	Ca, Mn, Pb	Sr, Ba
Marrón claro	Fe, Sn, Pb	Ca, Mn, Cu	Sr, Ba
Carne	Pb, Fe	Mn, Ca, (Cu)	(Sr, Ba)
Verde	Cu, Fe	Mn, Ca, Pb	Sr, Ba, Sn
Amarillo	Sn, Pb	Fe	Sr, Ba, (Hg)
Blanco	Pb		Sr

Tabla 2. Elementos detectados en el cuadro San Juan Bautista (Museos Capitolinos) atribuido a Caravaggio mediante XRF en Diana, Moiola y Seccaroni (1998).

El tema se complica, como ya se ha señalado, por la existencia de copias prácticamente contemporáneas a los originales. En el estudio de un área restringida de una copia americana de la *Cena de Emaús*, Alfeld *et alii* (2011) señalan la presencia de cobalto, potasio, arsénico y níquel. En la zona azul del jarro destacan la utilización de una sal de cobre. En la misma pintura, estudiada a escala completa por Alfeld y Janssens (2015), hay hierro y manganeso en los pigmentos de tierras rojas y pardas usados en todo el cuadro. El cinabrio o bermellón es usado puro en los rojos y mezclado con otros pigmentos en las carnaciones y para acentuar los tonos marrones, como en la silla del discípulo de la izquierda, el pan y el ave. Este pigmento es identificado en toda la pintura, probablemente en las capas base para dar un color más cálido. El plomo aparece como albayalde, y en menor cantidad como amarillo de plomo-estaño,

tanto en las capas de base como, en forma pura, en el mantel blanco. El cobre es componente de los pigmentos verdes y azules utilizados en la espalda del discípulo de la izquierda y también en las sombras. El potasio está presente en la posible *terra verde* de la túnica del discípulo de la derecha. El calcio parece encontrarse como negro de huesos y caliza o yeso usados para las capas base. Otros elementos, como Co, Ni, As y Bi, se hallan en las capas espesas del elaborado jarro de agua. La presencia puntual de cromo se considera una restauración. Como observación adicional, Jasiński (2019) señala que Cecco del Caravaggio empleaba la paleta de Caravaggio, pero utilizaba carbonato de calcio en la pintura base.

Comparativa

El análisis elemental de los pigmentos del cuadro del Museo Diocesano de Huesca es compatible con la paleta de Caravaggio y su escuela.

Una diferencia importante es la presencia en concentraciones significativas (de hasta un 3,5 %) de arsénico, elemento que en los estudios realizados por Alfeld *et alii* (2011) y Alfeld y Janssens (2015) para el original de la National Gallery solo fue referido en trazos del jarro (aunque es preciso aclarar que dichos estudios no se centraron en las zonas en las que se han encontrado concentraciones de arsénico más altas en el cuadro estudiado en el presente artículo, como la frente de Cristo). En la revisión bibliográfica no se ha encontrado ninguna referencia a que Caravaggio utilizara rejalgar (As_4S_4 , rojo) u oropimente (As_2S_3 , amarillo), lo que justificaría esa presencia de arsénico.

Tampoco se ha hallado información sobre wolframio ni sobre fósforo en los trabajos revisados. La ya señalada relación con el mercurio sugiere una fuente común a partir de muestras de mineral. Los cinabrios naturales se originan en ambientes volcánicos y es común la existencia de mineralizaciones tipo antimonio-wolframio-mercurio en yacimientos estratoligados, según Maucher (1976). Sin embargo, este autor señala que no ha localizado la asociación binaria cinabrio-scheelita, sin antimonio. Los clásicos yacimientos de cinabrio del Mediterráneo occidental son Almadén en el centro de España, Idrija en Eslovenia y Monte Amiata, Ripa y Levigliani en la Toscana italiana. Höll (1978) señala la presencia de fósforo asociado a depósitos de cinabrio del Paleozoico de los Alpes occidentales. Fedorchuk (1975) y Tvalchrelidze (1980) indican que existen depósitos de mercurio-wolframio-arsénico en forma de

arsenopiritas en Turquía. Quizás la presencia de wolframio y fósforo y la ausencia de antimonio ayudarían a localizar el posible origen del cinabrio utilizado como pigmento, tema que supera los objetivos de este estudio.

CONCLUSIONES

Los resultados analíticos obtenidos para el cuadro del Museo Diocesano de Huesca resultan compatibles con los pigmentos utilizados por Caravaggio y su escuela, salvo por el hallazgo de arsénico en algunas zonas del cuadro, que, no obstante, podría relacionarse bien con las características geológicas del cinabrio utilizado, incluida la presencia de wolframio y fósforo, o bien con problemas de solapamiento de bandas en el XRF. La realización de análisis no destructivos complementarios a los referidos en este estudio (por ejemplo, empleando espectroscopia Raman) podría arrojar luz sobre este punto.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la disposición positiva del Museo Diocesano de Huesca para el estudio del cuadro. El Sipca del Instituto de Estudios Altoaragoneses y la biblioteca de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Zaragoza colaboraron muy activamente en la búsqueda bibliográfica. El equipo XRF empleado fue financiado con una Beca Leonardo a Investigadores y Creadores Culturales 2019 de la Fundación BBVA, si bien esta no se responsabiliza de las opiniones, los comentarios y los contenidos vertidos en este artículo, los cuales son total y absoluta responsabilidad de sus autores.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABADÍA ABADÍAS, Rosa, y Elena AQUILUÉ PÉREZ (2017), *Memoria de restauración del lienzo Cena de Emaús*, informe inédito, Archivo Museo Diocesano de Huesca.
- ALFELD, Matthias, *et alii* (2011), "Optimization of mobile scanning macro-XRF systems for the in situ investigation of historical paintings", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (5), pp. 899-909.
- y Koen JANSSENS (2015), "Strategies for processing mega-pixel X-ray fluorescence hyperspectral data: a case study on a version of Caravaggio's painting *Supper at Emmaus*", *Journal of analytical Atomic Spectrometry*, 30 (3), pp. 777-789.
- ARTONI, Paola, *et alii* (2018), "On Ars Geminis: fakes, forgeries and copies of medieval and Renaissance paintings", *kunsttexte.de*, 3.

- BUISÁN CHAVES, Antonia, y Susana VILLACAMPA SANVICENTE (2005), “Reflexiones tras la renovación del inventario del Museo Diocesano de Huesca”, *Argensola*, 115, pp. 221-244.
- BURGIO, Lucia, Robin J. H. CLARK y Richard R. HARK (2009), “Spectroscopic investigation of modern pigments on purportedly medieval miniatures by the ‘Spanish Forger’”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 40 (12), pp. 2031-2036.
- CARDINALI, Marco, *et alii* (2016), “The rediscovered portrait of Prospero Farinacci by Caravaggio”, *Artibus et Historiae*, 73, pp. 249-284.
- CINOTTI, Mia (1983), *Michelangelo Merisi detto il Caravaggio: tutte le opere*, Bérghamo, Banca Popolare.
- (1991), *Caravage*, París, Adam Biro.
- COLOMINA SUBIELA, Antoni, y Vicente GUEROLA BLAY (2011), “Resinatos de cobre: estado de la cuestión y su debate entre la conservación y la eliminación”, *Arché*, 6, pp. 69-74.
- CUPPONE, Michele (2017), “La *Natività* di Palermo: prima pala d’altare per Caravaggio?”, *Valori Tattili*, 9, pp. 61-83.
- DIANA, Maurizio, Pietro MOIOLI y Claudio SECCARONI (1998), “Replicas in Caravaggio’s paintings: the correct use of scientific analysis”, *Scientific Detection of Fakery in Art*, 3315 (mayo), pp. 42-55.
- DISCENZA, Dana J., Alison R. KEIMOWITZ y Neil FITZGERALD (2014), “Calibration and evaluation of an X-ray fluorescence method for the determination of lead and arsenic in soils”, *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1 (103), pp. 1-3.
- FAVARO, Monica, *et alii* (2005), “La Medusa by Caravaggio: characterisation of the painting technique and evaluation of the state of conservation”, *Journal of Cultural Heritage*, 6 (4), pp. 295-305.
- FEDORCHUK, V. P. (1975), “Commercial types of mercury deposits”, *International Geology Review*, 17 (9), pp. 989-1006.
- FERRERAS ROMERO, Gabriel, *et alii* (2011), “*Virgen con el Niño, san Sebastián y san Roque*, obra de Bernardino Luini (investigación e intervención)”, *PH: Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, 80, pp. 72-89.
- FERRERO CALABUIG, José Lorenzo, *et alii* (1999), “Estudio mediante fluorescencia de rayos-X de pigmentos amarillos en retablos valencianos de los siglos XV y XVI”, *Caesaraugusta*, 73, pp. 257-262.
- FONTANA CALVO, M.^a Celia (2004), “Ideario y devoción en la capilla de los Lastanosa de la catedral de Huesca”, *Argensola*, 114, pp. 221-276.
- GIGANTE, Giovanni E., *et alii* (1990), “In situ ND analysis of 16th and 17th centuries Italian paintings”, en Ernst PERNICKA y Günther A. WAGNER (eds.), *Archaeometry '90: 27 Symposium on Archaeometry*, Basilea / Boston, Birkhäuser, pp. 255-264.
- GONZÁLEZ, Jorge (2018), “Los pigmentos esenciales en la paleta de los grandes maestros del Barroco”, en ttamayo.com <<https://www.ttamayo.com/2018/12/paleta-de-los-grandes-maestros-del-barroco>>.
- GREAVES, James L., y Meryl JOHNSON (1974), “New findings on Caravaggio’s technique in the Detroit ‘Magdalen’”, *The Burlington Magazine*, 116 (859) (octubre) (n.º esp. dedicado a Caravaggio y los caravaggiescos), pp. 564-591.

- HOCKNEY, David (2001), *Secret Knowledge: Rediscovering the Lost Techniques of the Old Masters*, Nueva York Viking Studio.
- HÖLL, Rudolf (1978), "Time-and stratabound early Paleozoic scheelite, stibnite and cinnabar deposits in the Eastern Alps", *Verhandlungen der Geologischen Staatsanstalt*, 3, pp. 369-387.
- HRADIL, David, *et alii* (2007), "Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows", *Journal of Cultural Heritage*, 8 (4), pp. 377-386.
- JASIŃSKI, Mateusz (2019), "Cecco del Caravaggio's *Martyrdom of Saint Sebastian*: An investigation into caravaggisti painting technique and technology", *International Journal of Conservation Science*, 10 (2), pp. 271-278.
- MAUCHER, Albert (1976), "The stratabound cinnabar-stibnite-scheelite deposits (discussed with examples from the Mediterranean region)", en Karl H. WOLF (ed.), *Handbook of Strata-bound and Stratiform Ore Deposits*, Ámsterdam / Oxford, Nueva York, Elsevier, pp. 477-503.
- MORTE GARCÍA, Carmen (2007), "Cena de Emaús", en *Vincencio Juan de Lastanosa (1607-1681): la pasión de saber*, Huesca, IEA, p. 254.
- MUR VENTURA, Luis (1936), "Huesca y sus ermitas: la de las Mártires", *Aragón*, 135, pp. 242-244.
- NAVAL MAS, Antonio, y Joaquín NAVAL MAS (1980), *Inventario artístico de Huesca y su provincia*, 2 t., Madrid, Centro Nacional de Información Artística y Arqueológica, t. II.
- NEELMEIJER, C., *et alii* (2000), "Paintings – a challenge for XRF and PIXE analysis", *X-Ray Spectrometry*, 29 (1), pp. 101-110.
- PALOMINO DE CASTRO Y VELASCO, Antonio (1797), *El museo pictórico y escala óptica*, Madrid, Imp. de Sancha.
- PERNICKA, Ernst, y Günther A. WAGNER (eds.) (1991), *Archaeometry '90: 27 Symposium on Archaeometry*, Basilea / Boston, Birkhäuser.
- RAMÍREZ BARAT, Blanca, *et alii* (2002), "Identificación del tipo de amarillo de plomo y estaño utilizado en muestras pictóricas de la escuela española: primeros resultados", en *Conservación del patrimonio, evolución y nuevas perspectivas: actas del I Congreso del GEIIC*, Valencia, Grupo Español del ICC, pp. 344-348.
- SCIUTTO, Giorgia, *et alii* (2018), "From macro to micro: An advanced macro X-ray fluorescence (MA-XRF) imaging approach for the study of painted surfaces", *Microchemical Journal*, 137, pp. 277-284.
- SCRIBNER III, Charles (1977), "In alia effigie: Caravaggio's London *Supper at Emmaus*", *The Art Bulletin*, 59 (3), pp. 375-382.
- SMITH, Stephen (2015), "Michelangelo Merisi da Caravaggio Beneath the Surface" <<http://www.threemagi.com/art/papers/Caravaggio.pdf>>.
- STORK, David G., y Yasuo FURUICHI (2011), "A computer graphics reconstruction and optical analysis of scale anomalies in Caravaggio's *Supper at Emmaus*", en *Computer Vision and Image Analysis of Art II: Proceedings of SPIE*, 7869, Bellingham, International Society for Optics Photonics.

- TVALCHRELIDZE, Alexander G. (1980), "Metallogeny of the central part of the Alpine Mediterranean fold belt", *International Geology Review*, 22 (1), pp. 99-108.
- WEIL, Phoebe Dent (2007), "Technical art history and archaeometry, II: An exploration of Caravaggio painting techniques", *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*, 1, pp. 106-110.