

# IDENTIFICACIÓN DE PIGMENTOS Y OBTENCIÓN DE UN MODELO CUANTITATIVO PARA LA ATRIBUCIÓN DE PINTURAS ARTÍSTICAS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X PORTÁTIL

A. MENDOZA<sup>A</sup>, I. MAQUEIRA<sup>A</sup> Y A. FERNÁNDEZ<sup>B</sup>

a Laboratorio de Arqueometría, Colegio Universitario San Gerónimo de La Habana, Oficina del Historiador de la Ciudad de La Habana, amendoza@mail.com†, ariadna@sangeronimo.ohc.cu†

b Museo Biblioteca Servando Cabrera.

†autor para la correspondencia

Se examinan los pigmentos de la paleta de colores de pinturas artísticas mediante un análisis no destructivo e in situ con un sistema portátil de Fluorescencia de rayos X basado en un detector Si-PIN y un tubo de rayos X miniaturizado (50 kV, 1 mA). Se propone un método que permite obtener un modelo cuantitativo para la atribución de pinturas a partir del análisis multivariado de la data del "espectro blanco" de pinturas de incuestionable atribución. El espectro blanco de una pintura se definió, para este desarrollo, como el promedio en todos los puntos medidos de los rangos del espectro que excluyen los elementos identificadores del pigmento por cada color. Se identificaron los pigmentos de la paleta de colores de la pintura del destacado pintor cubano Servando Cabrera. El modelo de clasificación del "espectro blanco" predijo correctamente dos set de pinturas seleccionadas entre las pinturas de Servando. La identificación de pigmentos y el modelo de atribución obtenido aportaron un criterio sobre los materiales y técnicas para la atribución de una pintura anónima al período académico de Servando.

The colors palette's pigments of artistic paintings are examined through a non destructive and in situ analysis with a portable X rays system based on a Si-PIN detector and a miniaturized X ray tube (50 kV, 1 mA). A method that allows to obtain a quantitative model for the attribution of paintings starting from the multivariate analysis of "target spectrum" data of unquestionable attributed paintings is proposed. The target spectrum of a painting was defined, for this development, as the average in all the measured points of the spectrum ranges that exclude the elements identifier of pigment for each color. The pigments of the colors palette of the outstanding Cuban painter Servando Cabrera were identified. The classification model of the "target spectrum" predicted correctly two set of paintings selected among the paintings of Servando. The identification of pigments and the obtained attribution model contributed to a criterium about pigments and technique for the attribution of an anonymous painting to the academic period of Servando.

**Palabras Clave.** Portable X-ray fluorescence, paintings attribution, multivariate analysis

## INTRODUCCIÓN

La Fluorescencia de Rayos X (FRX) es un método ya establecido en el estudio arqueométrico de bienes culturales[1] que permite realizar un análisis multielemental no destructivo, es decir sin extracción de muestras y sin contacto o alteración en la superficie del objeto examinado. El empleo de los sistemas portátiles de FRX, que iniciaron a desarrollarse a finales de los 90 2, 3, 4 se considera idóneo ya que posibilita los análisis "in situ" donde los objetos de arte y arqueología son conservados<sup>5</sup> y permite superar el límite de pobre representatividad de los microanálisis o análisis destructivos - cuando estos son permitidos - a causa de que la toma de muestra puede realizarse solo de algunos puntos que no comprometan el mensaje artístico de la obra; usualmente aprovechando el momento de la restauración. Sin embargo los estudios de atribución requieren del análisis de un gran número de objetos y puntos para caracterizar los diferentes materiales genuinos y obtener el criterio de

evaluación que desde este punto de vista se utilizará para analizar un bien cultural de pendiente o cuestionada atribución.

La FRX Portátil (FRXP) se ha utilizado para investigar pinturas con el objetivo de identificar mediante un análisis cualitativo los pigmentos, lo que ha sido útil en la atribución e incluso en algunos casos en el correcto fechado de la pintura y para una conservación y restauración científicamente argumentada. Sin embargo el espectro de FRXP es el resultado no solo de la excitación (con rayos X) del estrato pictórico superficial sino también de la disposición, proporción y composición de pigmentos e inertes empleados en la preparación del soporte e imprimación de la pintura; lo que permite detectar un patrón, especie de un blanco, que se repite en toda la pintura debido al uso particular que hace el artista de materiales y técnicas, reveladores por tanto de la "mano del artista". Por ello, en este

trabajo se propone una nueva metodología para el examen no destructivo e in situ de pinturas a partir de Fluorescencia de rayos X Portátil (FRXP) que permite la obtención de un modelo cuantitativo de clasificación partiendo de la hipótesis: “si se analizan por FRX, pinturas de un determinado autor y periodo, donde predominen colores y técnicas de ejecución características de su estilo individual; es posible identificar los pigmentos de la paleta de colores y obtener a partir de la data espectrométrica un modelo de análisis multivariado que pueda ser utilizado con éxito en la atribución de piezas”. Un modelo así, puede ser obtenido del análisis de la pintura del connotado artista cubano Servando Cabrera (1923-1981). Este tipo de metodología puede ser especialmente útil en los estudios de atribución de pinturas modernas y contemporáneas cuando ya existen los pigmentos descubiertos a lo largo de la historia del arte y la identificación de pigmentos puede ser insuficiente.

Los estudios de atribución o autenticación científicos se caracterizan en la actualidad por su contribución multidisciplinaria. Se inician con el experto del arte en cuestión quien propone una hipótesis de atribución basada en aspectos formales, estilísticos y en datos documentados de la obra y luego le suceden otras contribuciones relacionadas con sus aspectos caligráficos, materiales y estructurales. Esta tendencia ha sido recientemente advertida por científicos del Museo del Getty (Chiari y Leona, 2005), quienes señalan: “la autenticación de obras de arte del siglo XXI está relacionada a la investigación de historia del Arte técnico y Arqueometría, las cuales interactúan entre sí intensamente pues ambas estudian el patrimonio con el objetivo de entender para que, por quien, donde y como fue realizada la obra de arte”<sup>6</sup>.

Es conocido que la pintura de Servando Cabrera fue objeto de una falsificación descubierta en 1984<sup>7</sup>. En aquel entonces, las técnicas de autenticación empleadas fueron a través del examen de expertos mediante comparaciones de trazos, aplicación del color, diseño y composición del formato y firmas. Ahora, se puede evaluar adicionalmente a través de la composición química de los pigmentos e inertes, así como otros tipos de análisis que se realizan en el Laboratorio de Arqueometría (2001-11) de la Oficina del Historiador de Ciudad de la Habana.

Esta investigación presenta la identificación de pigmentos de la paleta de colores de Servando Cabrera y un modelo cuantitativo de clasificación para la atribución de sus pinturas.

## DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

Los análisis in situ se realizaron con el prototipo de espectrómetro portátil Art-Art 8, 9 el cual está basado en un tubo de rayos X miniaturizado con ánodo de Pd (máx. 50 kV, máx. 1 mA) y un detector Si-PIN enfriado por efecto Peltier (resolución energética: 230 eV, área activa: 25 mm<sup>2</sup> y espesor de ventana de Be de 0.5 mil). La geometría entre el haz primario de la fuente de rayos X y el detector se fijó en 45°/45° relativa a la perpendicular de la superficie de la muestra.

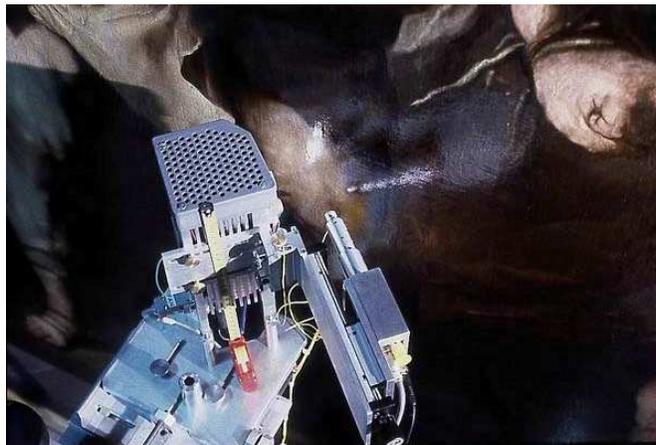


Figura 1. Cabeza de medición del sistema portátil de rayos X.

Mediante el uso de colimadores, se ajustó el tamaño del haz primario de fotones para irradiar regiones en la pintura de un diámetro menor que 1 mm o de 10 mm dependiendo del área disponible del color a analizar. Este incluye una unidad de alimentación y control para el tubo de rayos X, una unidad de alimentación y amplificación para el detector, una tarjeta multicanal, una computadora portátil (laptop) y un soporte mecánico con mesa coordinada sobre el cual se monta la cabeza de medición (figura 1), para desplazarla en X, Y, Z para los análisis en la pintura. El posicionamiento de la cabeza de medición y la selección de los puntos de análisis se realizó a través de la intercepción de las luces de dos diodos láseres para garantizar mediciones adecuadamente reproducibles. Los puntos de medición quedan registrados sobre la imagen digital de las pinturas. Las mediciones se realizaron a 30/40 kV, 0.01 mA, durante 50/100 s.

El sistema portátil fue trasladado del laboratorio de Arqueometría al Museo Biblioteca Servando Cabrera y a la Galería “La Acacia” para el análisis no destructivo e in situ de las pinturas, tal y como estaban expuestas en la pared de las salas de exposición. Se analizaron un conjunto de 25 pinturas (óleos sobre lienzo) de la colección del Museo Biblioteca Servando Cabrera realizados a partir de 1970 hasta 1981, que forman parte de la colección de “Habaneas” y de la pintura erótica de este artista, constituidas por once “Habaneas” (código laboratorio: I, J, K, M, N, O, H, E, F, G, K) y diez eróticas (P, B, V, T, R, Q, A, C, D, S) y las pinturas “Urbino” 1973 (U), “Alejandro en tres tiempos” 1977 (W), dos obras que quedaron inconclusas en 1982, las tres obras de la etapa académica disponibles (Z, ZB, ZC) y una pintura anónima (ZA). Se tuvo la oportunidad de analizar la paleta física de colores (raras veces existentes) del artista que forma parte de la exposición del “Taller del Artista” del Museo. Un total de 670 espectros fueron colectados: 492 de pinturas de Servando y 178 de pinturas modelos preparadas en el laboratorio. Se realizaron de 5 a 10 mediciones por color para evaluar las dispersiones por inhomogeneidades en el análisis multivariado de la data.

## ANÁLISIS CUALITATIVO

La determinación de los elementos químicos para la identificación de los pigmentos por FRX se realizó a partir las líneas K para los elementos Cl, Si, K, Ca, Ti, Fe, Cu, Zn, Br, Se, Sr y las líneas L para el Ba y el Cd, este último también identificado con la detección simultánea de las líneas L en la región del Ar, siempre detectado por su presencia en el aire. Los espectros de FRX fueron desconvolucionados para la identificación multielemental y diferenciación en casos de interferencias usando el paquete de programas QXAS<sup>10</sup>. Los elementos identificadores del "color químico se relacionaron con los posibles pigmentos 11, 12.

El análisis cualitativo de las pinturas del período eró-tico permitió identificar el Amarillo de Bario ( $\text{BaCrO}_4$ ) por la presencia simultánea de las líneas del Ba y del Cr.

El Rojo de Cadmio ( $\text{CdS}(\text{Se})$ ) por la presencia de las líneas  $K\alpha$  del Se y  $K\alpha$  del Cd. La Tierra Roja ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se identificó por la presencia de las líneas del Fe. El color naranja se identificó como una mezcla de los colores Amarillo de Bario y Rojo de Cadmio. Entre los azules se identificó el Azul de Cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) por la presencia de las líneas  $K\alpha$  (6.92 keV) y  $K\beta$  (7.65 keV) correspondientes al Co (figura 2 a) y un azul con presencia de Si detectada por su línea  $K\alpha$  (1.74 keV), posible Azul Ultramar ( $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$ ) confirmado mediante microanálisis de muestras de la paleta física del pintor por SEM-EDX y un azul con una presencia minoritaria de Fe de naturaleza orgánica, posible azul Prusia que se confirmó mediante microanálisis por FTIR de la paleta.

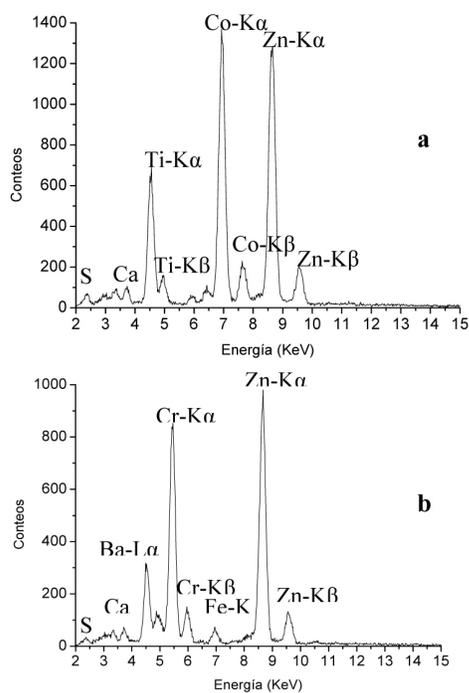


Figura 2 Espectro FRX del pigmento identificado como Azul de Cobalto (a) y Verde de cromo (b) en las pinturas de Servando y espectro FTIR del pigmento identificado como azul de Prusia en la paleta física de colores del artista.

El pigmento Violeta de Cobalto ( $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ) se identificó por la presencia de las líneas del Co. Entre los verdes analizados se identificó el Verde de Cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) por la presencia de las líneas del Cr (figura 2 b), un verde realizado a partir de la mezcla de Verde de Cromo y un Verde a base de Cobre y un verde con Cu y la línea  $K\alpha$  del Br (11.91 keV), con posible presencia de Verde de Ftalocianina Bromado ( $\text{C}_{32}\text{H}_4\text{N}_8\text{Br}_4\text{Cl}_8\text{Cu}_2$ ). En los colores blancos se identificaron: Blanco de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y Blanco de Zinc ( $\text{ZnO}$ ); por las líneas del Ti y Zn, respectivamente. El Negro de Marte ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se identificó por las intensas líneas del Fe. El pigmento Blanco de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se empleó para aclarar los colores, como se observó en el espectro del Azul de Cobalto (figura 2 b) y Violeta de Cobalto. La presencia de elementos identificadores de un color en puntos analizados blancos, por ejemplo Co del azul Cobalto en color blanco y Cu del Verde a base de Cobre en todos los colores analizados de una misma obra (pintura N), sugiere el empleo de capas pictóricas subyacentes como parte de la técnica artística de Servando Cabrera, lo que concuerda con lo que evidencian las dos obras inconclusas. Es característico de Las Habaneras el uso del Rojo de Cadmio en los labios. El pigmento Blanco de Zinc ( $\text{ZnO}$ ) se usó en algunas obras posteriores a 1974 y es característica la presencia de Pb en todos los puntos analizados, de la pintura del año 1969 sin embargo en las obras de los años 1972 y 1973 el plomo aparece asociado a los colores azules oscuros y negros.

En las obras analizadas del período académico se identificaron los pigmentos Amarillo de Cromo ( $\text{PbCrO}_4$ ) por la presencia simultánea de las líneas del Cr y las líneas del Pb, Blanco de Zinc y Verde de Cromo. Con el fin de encontrar pigmentos indicadores de un período determinado en la pintura de Servando Cabrera se realizó una tabla cronológica de pigmentos (figura 3). En todos los espectros se observó la presencia de los elementos: S, Ca, Ti o Ba y Zn.

## ANÁLISIS MULTIVARIADO

El análisis exploratorio de la data total integrada de las mediciones de las 25 pinturas de Servando y 16 pinturas modelos se realizó mediante los gráficos derivados del método de PCA (Principal Component Analysis) utilizando el programa de computación Quimiometrix desarrollado por el CENATAV 13. Se tomaron como variables reales los rangos de energía de mejor modelación substrayendo los elementos identificadores de pigmentos. Estos espectros resultantes formaron la data de "espectros blancos", que corresponde a los elementos asociados a cargas inertes o a pigmentos blancos en las capas subyacentes (preparatoria, imprimación...) y en la capa pictórica superficial. Antes del procesamiento de PCA, se tomó el valor promedio de los espectros blancos de todos los colores analizados para cada pintura y se les aplicó el algoritmo de MSC (Multiscattering correction) para considerar todas las variables con el mismo peso independientemente del orden de su magnitud y corregir las ligeras variaciones de offset y se centró en la media. El procesamiento se realizó mediante una validación de

bloque continuo excluyendo 1 pieza en cada iteración, en modo de optimización exhaustivo y un nivel de confiabilidad de 0.95. El número de componentes principales óptimo se tomó considerando los parámetros de Varianza, la variación de cada componente principal en forma de porcentaje (Percent), el porcentaje acumulativo de información por número de componente y la Suma de los Cuadrados del Error Residual (PRESS). Ninguna muestra de las datás de pinturas modelos y pinturas de Servando fue eliminada según el criterio de los dos umbrales de plot de muestras anómalas (“outliers”).

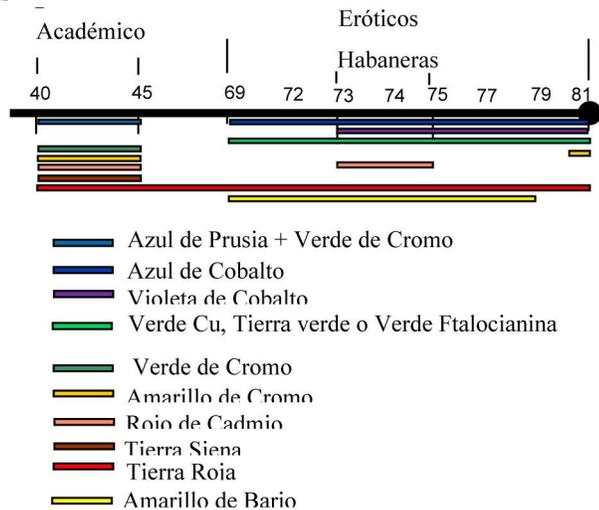


Figura 3. Cronología de pigmentos en la pintura de Servando.

Se construyó un modelo de clasificación para la atribución de pinturas de Servando Cabrera para la data de “espectros blancos” a partir de un set de entrenamiento. El set de entrenamiento está formado con la data de parte (15/25) de las pinturas de Servando Cabrera de incuestionable atribución asignadas como clase 1 (A, B, G, H, K, L, O, P, Q, R, S, T, V, W, X), parte de la data las pinturas modelos con capa de preparación constituida por Creta (CaCO<sub>3</sub>) + blanco de Cinc (ZnO) (8) asignadas como clase 2 (I-I, II-I, IV-I, III-I, VI-III, V-I, IX-V, IX-IV) y parte de la data de pinturas modeladas con capa de preparación constituida por Creta (CaCO<sub>3</sub>) + Blanco de Calcio (CaO) (8) asignada como clase 3 (X-II, X-III, XI-II, X-III, XI-III, XI-III, XI-IV, XII-V). El modelo de clasificación fue evaluado través de dos set de validación que incluyen también las pinturas de Servando menos representadas del conjunto de pinturas del artista analizadas. Los dos set de validación estuvieron integrados: el set I por 7 pinturas de Servando Cabrera (C, D, I, J, M, U, Y) y 3 pinturas modelos de clase 2 (I-II, III-II, VI-IV) y 4 de clase 3 (XI-V, X-V, II-III, X-IV) y el set II por las pinturas de Servando: E, N, I, J, M, U e Y y las pinturas modelos. Se trabajó con dos clasificadores: Análisis Discriminante sobre Mínimos Cuadrados Parciales y Máquinas de Soporte Vectorial 14 (conocidos por sus siglas en inglés: PLS-DA y SVM, respectivamente). La evaluación del mejor clasificador se realiza a partir del error en la clasificación de las muestras del set de validación.

Con el objetivo de aplicar el modelo de clasificación para la atribución de pinturas, se utilizó el algoritmo de *predicción* implementado en el Quimiometrix. Se utilizó en un set de tres pinturas de Servando que no se incluyeron en los set de entrenamiento y validación y se repitió el procedimiento para otro set, variando las pinturas escogidas, tres en número, sustraídas del set de validación teniendo en cuenta también las pinturas menos representadas del conjunto de pinturas del artista.

Se exploró la data total del “espectro blanco” y se escogió el rango de variables comprendidos entre 1.14 keV y 5.09 keV correspondientes a los elementos S, Ca y Ba o Ti y entre 9.08 keV y 10.09 keV para incluir la línea K $\beta$  del Zn. La línea K $\alpha$  del Zn se eliminó pues presenta interferencia con las líneas K $\alpha$  del Cu, elemento identificador de los pigmentos verdes a base de cobre. Estos rangos energéticos están determinados por los elementos químicos que se repiten con la misma intensidad en los colores comunes de todas las pinturas, eliminando del análisis los colores claros con mayor intensidad de las líneas del Ti o Zn, debido a la adición que hace el artista de los pigmentos Blanco de Titanio o Blanco de Cinc.

En el análisis exploratorio de esta data se utilizaron 5 factores, como número óptimo que extrae un 97% de la información de la data. El factor 1 (58 %) separa entre las pinturas de Servando (clase 1) y las pinturas modeladas y el factor 2 (19 %) diferenció entre las preparaciones con Creta y Blanco de cinc (clase 2) y las realizadas con Creta y Blanco de Calcio (clase 3) (figura 4). Las pinturas de Servando con los códigos C y W que se alejan algo del resto, coinciden en que ambas presentan otra pintura subyacente (lo que se conoce del italiano como *pentimenti*) que en el tiempo se ha evidenciado a simple vista al transparentar el óleo.

Se comprobó que el gráfico de PCA diferencia las pinturas por materiales y técnicas de ejecución. El poder de modelación (PM) decae a 0.88 para las variables entre los 2.24 y 3.67 keV correspondientes a la zona donde se encuentran las líneas del S y K y demuestra la importancia en la agrupación de los datos del rango energético del espectro blanco entre 3.78 y 10.09 keV correspondientes a las líneas de los elementos Ca, Ba o Ti y Zn (PM=0.96). La comparación del gráfico de PCA para muestras y variables permitió evidenciar que la variable Ca caracteriza al grupo de pinturas modelos con imprimación de Creta lo que se observa en la separación de las variables en el rango correspondientes al Ca, por la componente 1. En el gráfico PCA de las variables, el grupo de pinturas modelos con imprimación de Creta y Blanco de Cinc se caracteriza por mayor concentración de Zn y se encuentra más próximo a las pinturas de Servando, como es lógico ya que estas últimas tienen Blanco de Cinc en la capa pictórica superficial.

La evaluación de los modelos de clasificación mostró que: el modelo PLS-DA logra la clasificación de todas las muestras y predice correctamente la clase a la que pertenecen las pinturas de Servando, sin embargo no logra clasificar correctamente la pintura modelo I-II. Con el modelo SVM todas las muestras

son correctamente predichas a las clases correctas, por tanto este algoritmo es el más preciso en la diferenciación de las pinturas y por tanto el elegido. El poder de modelado es alto para las variables correspondientes a las líneas K del Ca, L del Ba y  $K\beta$  del Zn destacando la importancia

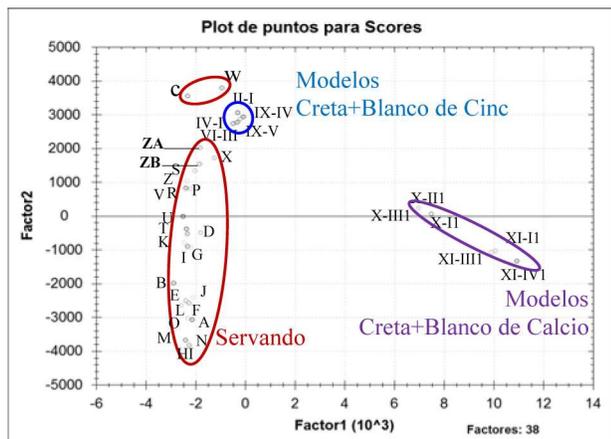


Figura 4. Gráfico de componentes principales 1 y 2.

en el modelo de estas variables y el poder de discriminación también lo confirma. El poder de modelado es bajo en el rango energético correspondientes a los elementos Si, S y Ar (aire) sin embargo estas variables que pudieran ser sustraídas del modelo no cambian el resultado de clasificación, ni la distancia entre los grupos en el gráfico de PCA y es conveniente incluirlos porque son elementos (Si y S) constituyentes de los inertes (yeso y sílice por el uso de cuarzo o calcedonia) que pueden estar presentes en la obra de otros pintores o falsificadores lo que extendería las posibilidades de uso del modelo.

## ANÁLISIS PARA ATRIBUCIÓN

**Análisis cualitativo:** En todos los puntos analizados de la pintura anónima que representa a un niño de pendiente atribución al período académico de Servando se identificaron los elementos S, Ca, Ba y Zn lo que sugiere el empleo de sulfato de Ca como preparación, y sulfato de bario y blanco de cinc como carga inerte o pigmento de aclarado, materiales comúnmente identificados en las obras de Servando. Se identificó el empleo de pigmentos tierra en la zona de la carnación y en el fondo carmelita de la obra por la presencia de las líneas K del Fe. En el carmelita del cabello del niño se identificó el pigmento Tierra de Siena (por la presencia simultánea de las líneas K de Fe y del Mn). Los labios de color rosado, fueron realizados con Tierra Roja por la presencia de las líneas del Fe y el blanco empleado en la camisa se identificó como Blanco de Cinc. Estos pigmentos también fueron usados por el pintor en las obras académicas analizadas.

La firma de esta obra es poco legible sin embargo conserva rasgos similares a la caligrafía de Servando Cabrera. Con el objetivo de comprobar si el pigmento del color rojo de la pintura coincide con el de la marca, lo que indicaría muy

probablemente la mano del artista en ambas regiones, se analizó el color rojo encontrado en el borde de la camisa y se identificó que se usó el mismo pigmento Tierra Roja en la firma, dada la igual relación de intensidades de los picos de Fe y Zn. En esta pintura se identificó además un color azulado con presencia si-multánea de líneas intensas de Fe y de Cr que indican la mezcla de Azul de Prusia ( $Fe_4(FeCN_6)_3$ ) y Verde de Cromo. Esta combinación tan inusual, casi imperceptibles en los tonos blancos azulados, en proporciones similares según la relación de intensidades de los picos respecto a las obras del período académico unida a los análisis mencionados anteriormente permite corroborar la atribución de esta pintura al período académico.

**Análisis multivariado:** Con el objetivo de atribuir pinturas de Servando, se utilizó el algoritmo de predicción implementado en el Quimiometrix para evaluar la clasificación del modelo propuesto con los métodos de clasificación PLS-DA Y SVM. La predicción se realizó con un set de tres pinturas de Servando que no se incluyeron en los set de entrenamiento y validación y se repitió el procedimiento para otro set para predicción, variando las pinturas escogidas, tres en número, sustraídas del set de validación teniendo en cuenta también las pinturas de Servando menos representadas en el grupo de pinturas del artista. La pintura anónima (ZA) se predice como del período académico, la cual en el gráfico de PCA está próxima a la pintura del período académico ZB (La hermana, 1940) (en figura 4).

Utilizando los modelos de clasificación obtenidos (por PLS-DA y SVM) "se predijo" la atribución de pinturas de Servando Cabrera incluidas en los set 1 y 2 que incorporan también muestras de pinturas modelos. En ambos set las pinturas de Servando, fueron clasificadas correctamente por PLS-DA y SVM. Esta predicción de atribución ha sido realizada para evaluar el método propuesto de caracterización de las pinturas a través del "espectro blanco", demostrando su efectividad. No obstante este modelo de clasificación se continuará entrenando con otras pinturas de Servando y se enriquecerá la data con el estudio de otros pintores cubanos (en los marcos de un convenio de colaboración con el Museo Nacional de Bellas Artes) y de otras pinturas modelos.

## CONCLUSIONES

El método propuesto para el examen no destructivo de pinturas a partir del análisis in situ por FRXP; permite caracterizar la pintura de un artista a través de la identificación de pigmentos e inertes y un modelo de clasificación cuantitativo para la atribución, lo cual fue demostrado con el estudio de la pintura del destacado artista cubano Servando Cabrera. Los pigmentos identificados de la paleta de colores de Servando fueron: Amarillo de Bario, Rojo de Cadmio, Tierra Roja, Naranja a partir de Amarillo de Bario y Rojo de Cadmio, Azul de Cobalto, Azul ultramar, Violeta de Cobalto, Verde Cromo, Verde a base de Cobre,

Verde ftalocianina (bromado), blanco de Titanio, Blanco de cinc y Negro de Marte, en las pinturas del período erótico (1969-81) y Amarillo de Cromo, Tierra Roja, Tierra de Siena, azul verdoso de la mezcla de Azul de Prusia y Verde de Cromo y blanco de cinc, en las pinturas del período académico (1940-45). Los inertes identificados fueron: sulfato de calcio en la preparación del lienzo y carbonato de calcio y sulfato de bario en la capa pictórica. Se aporta una tabla cronológica de pigmentos, para la atribución futura de pinturas del artista.

El modelo de clasificación del “espectro blanco” (con el algoritmo de SVM) permitió correctamente predecir las pinturas del artista, diferenciándolas incluso de pinturas modelos preparadas con pigmentos y técnicas artísticas a imitación de la ejecución del pintor. Se obtuvo un criterio sobre los materiales y técnicas para la atribución de una pintura anónima al período académico.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la gentil colaboración de los trabajadores del Museo Biblioteca Servando Cabrera durante las mediciones. Aprovechamos para destacar la utilidad del software nacional Quimiometrix desarrollado por el CENATAV y agradecer a sus creadores por introducirnos en la operación de sus diversas funciones.

- [1] E. S. Lindgren, “X-Ray Spectrom. Special Millennium Issue on Cultural Heritage,” edited by Guest Vol.29, No. 1 (2000).
- [2] R. Cesareo, G. E. Gigante, P. Canegallo, A. Castellano, J. S. Iwanczyk, “Applications of non-cryogenic portable EDXRF systems in archaeometry,” *Nucl Instrum Meth. A*; 380: 440-445 (1996).
- [3] A. Longoni, C. Fiorini, P. Leutenegger, S. Sciuti, G. Fronte-rotta, L. Struder, P. Lechner, “A portable XRF spectrometer for non-destructive analysis in archaeometry,” *Nucl. Instr. and Meth. A*, Vol. 409: 407 (1998).
- [4] P. Vandenaabeele, “Archaeometry, an interdisciplinary approach,” *Anal. Bioanal. Chem.* 387 (3), 735 (2007).
- [5] B.G. Brunetti, D. Pinna, M. Matteini, C. Miliani, L. Pezzati, *Proc. of the 8th Int. Conf. on Non destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Lecce, (2005).
- [6] G. Chiari, M. Leona, “The State of Conservation Science,” <http://www.getty.edu/conservation/publications/newsletters/pdf/v.20.n.2>, date accessed, january 25, 2005.
- [7] M. Escalona, “Pinturas y Estafa,” *Trabajadores*, La Habana, (26 de abril 1988).
- [8] A. Mendoza, *Inscripción de registro del sistema portátil Art-FRX*, CNSN, Cuba, (2001).
- [9] A. Mendoza, H. Perez, “Portable Energy Dispersive X-ray fluorescence and X-ray diffraction and radiography system for archaeometry,” *Nucl. Instr. and Meth. A*, 633, 72-78 (2011).
- [10] QXAS: Quantitative X-ray Analysis System, version 1.2, IAEA, (1995-96).
- [11] S. Rinaldis, *La fabbrica dei colori, pigmenti e colorante nella pittura e nella tintoria* (II Bagatto, Roma, 1986).
- [12] G. Montagna, *I Pigmenti* (Nardini, Firenze, 1993).
- [13] “Nuevo sistema automatizado para el análisis de datos químicos y bioquímicos,” in *Mem. de la Conv. de Salud e Informática* (2009).
- [14] J.F. Hair, R.E. Anderson, R.L. Tatham, W.C. Black, *Análisis Multivariante* (Prentice Hall Iberia, Madrid, 1999).