

COMPOSICIÓN DETERMINADA POR XRF DE UN CONJUNTO DE ALTAR DORADO Y ESMALTADO DE LA CATEDRAL DE HUESCA¹

Carolina NAYA FRANCO*

Carmen MORTE GARCÍA*

Pablo MARTÍN-RAMOS**

José Antonio CUCHÍ OTERINO**

Miguel Ángel PELLICER GARCÍA***

María Cinta OSÁCAR SORIANO***

RESUMEN El presente artículo estudia, desde el punto de vista interdisciplinar y a partir de un análisis realizado con un equipo portátil de fluorescencia de rayos X, un conjunto de altar dorado y esmaltado de la catedral de Huesca de

* Carmen Morte García y Carolina Naya Franco. Departamento de Historia del Arte de la Universidad de Zaragoza. cmorte@unizar.es / naya@unizar.es

** José Antonio Cuchí Oterino y Pablo Martín Ramos. Departamento de Ciencias Agrarias y del Medio Natural de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Zaragoza. cuchi@unizar.es / pmr@unizar.es

*** Miguel Ángel Pellicer García y María Cinta Osácar Soriano. Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza. cinta@unizar.es / mipelgar@unizar.es

¹ El equipo XRF empleado en este estudio fue financiado en 2019 con una Beca Leonardo a Investigadores y Creadores Culturales de la Fundación BBVA, la cual no se responsabiliza de las opiniones, los comentarios y los contenidos vertidos en este artículo, que son de total y absoluta responsabilidad de sus autores. El estudio ha sido posible gracias a las facilidades proporcionadas por Juan Carlos Barón, deán de la catedral de Huesca, y a la asistencia de Susana Villacampa, técnica del Museo Diocesano. Todas las fotografías han sido realizadas por Carolina Naya Franco.

comienzos de la Edad Contemporánea. Los análisis revelan que existe homogeneidad en su composición química: el conjunto presenta mayoritariamente oro junto a cantidades menores de cobre y plata e incluye además trazas de mercurio sin variaciones significativas entre los distintos puntos analizados. Sin embargo, el peso del cáliz, como objeto principal, es similar al de otro de plata dorada de dimensiones parecidas, lo que resulta incompatible con una composición de oro puro, por lo que se propone la hipótesis de que todas las joyas tengan un dorado de extraordinario grosor, probablemente de varias decenas de micras.

PALABRAS CLAVE Análisis químico. Fluorescencia de rayos X. Dorado a la amalgama. Edad Contemporánea. Oro. Esmaltes.

ABSTRACT This article examines, from an interdisciplinary point of view and based on an analysis carried out with portable X-ray fluorescence equipment, a golden and enamelled altar set of the Cathedral of Huesca from the beginning of the late modern period. The analyses carried out reveal homogeneity in its chemical composition: the set is mostly gold with smaller amounts of copper and silver; it also showed traces of mercury, with no significant variations between the different points analysed. However, the weight of the chalice (the main object) is similar to the weight of another gilded silver chalice similar in size. This comparison suggests that the studied chalice composition cannot be pure gold, thus the hypothesis proposed is that all these ecclesiastical artifacts have an anomalously thick gilded layer, probably of several tens of microns.

KEYWORDS Chemical analysis. X-ray fluorescence. Amalgam gilding. Contemporary Age. Gold. Enamels.

El cáliz dorado y esmaltado de la catedral de Huesca con patena, vinajeras, bandeja y campanilla a juego es un conjunto completo inédito de joyas que no parecían alterar su color con el paso del tiempo, por lo que eran tenidas por manufacturadas en oro puro. En la actualidad, Carmen Morte y Carolina Naya ultiman una monografía específica sobre estas fabulosas piezas que verá la luz en 2022, pero con anterioridad a su estudio histórico-artístico se necesitaba y se pretendía conocer la composición real de las alhajas para comprender la verdadera naturaleza del encargo. En la patena que sirve de base y forro al cáliz figura inscrito que la joya fue ofrendada a la catedral por el obispo Joaquín Sánchez Cutanda y Miralles en 1807. El conjunto esmaltado todavía se conserva a día de hoy en su estuche encorado original. La palmatoria no se analiza en el presente trabajo, pues es un ejemplar sobredorado y contrastado que no forma juego estricto con el conjunto objeto de estudio.

METODOLOGÍA DE ESTUDIO Y EQUIPO UTILIZADO

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X, generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y con una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. Este método de análisis es rápido y no destructivo, por lo que se utiliza ampliamente en museos. El hecho de que se trate de un equipo portátil facilita el manejo en caso de objetos no trasladables —o de complejo desplazamiento— a un laboratorio. Cabe señalar que el análisis solo profundiza unas micras desde la superficie del objeto estudiado. La profundidad varía en función de varios parámetros.



Figura 1. Uno de los autores analizando el cáliz objeto del estudio y un cáliz patrón con el equipo XRF en la catedral de Huesca. 27 de abril de 2021.

La composición multielemental se analizó con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF) portátil (fig. 1) modelo NITON XL3t GOLDD+ de Thermo Fisher Scientific (Waltham, Massachusetts, Estados Unidos). Los espectros fueron recogidos en modo minería el pasado mes de abril de 2021, con tiempos de adquisición de 90 segundos. Se empleó un colimador para muestrear un área de 3 milímetros de diámetro.

El cáliz esmaltado objeto de estudio fue analizado en distintas posiciones y partes de su decoración (tabla 1); en total se hicieron sobre la pieza quince medidas. La elección de puntos concretos de medida (figs. 2, 3, 4 y 5) estuvo condicionada por la geometría del aparato y por los distintos grados de relieve en las alhajas; por ejemplo, del interior del cáliz solo se pudo analizar el borde superior. También hay que



Figura 2. Detalles de la peana y el astil del cáliz de la catedral de Huesca. Lectura 1: centro de uvas en el relieve de Josué y Caleb con el racimo de la tierra prometida. Lectura 2: pieza lisa, gollete del astil sobre greca esmaltada y entre querubines. Lectura 4: base lisa entre espigas de trigo esmaltadas.



Figura 3. Cáliz esmaltado de la catedral de Huesca. Lectura 3: ala de querubín, relieve aplicado en astil. Lectura 8: cuello del astil, en gallones. Lectura 9: relieve aplicado que simula colgaduras textiles. Lectura 13: copa por el interior, cerca del extremo.

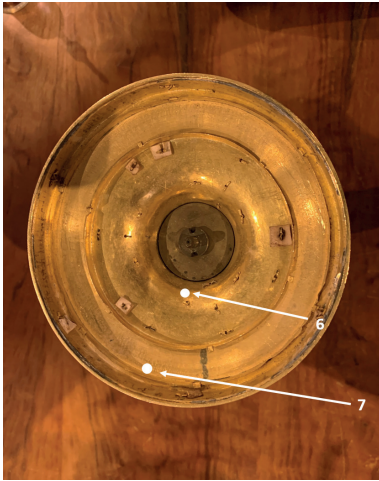


Figura 4. Base del cáliz objeto de estudio por el interior. Lectura 6: estructura radial hacia el centro del diámetro. Lectura 7: estructura radial hacia el extremo del contorno.

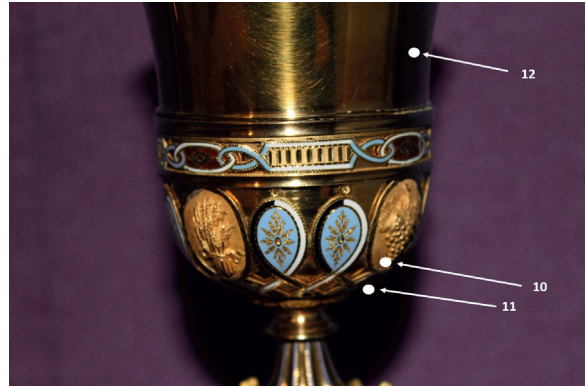


Figura 5. Copa del cáliz objeto de estudio. Lectura 10: relieve oval aplicado con uvas figuradas. Lectura 11: centro liso de adorno romboidal esmaltado aplicado bajo las uvas (en la foto no se ve exactamente). Lectura 12: copa por el exterior sobre las uvas.

aclarar que la precisión de algunas medidas puede estar limitada por la propia posición del aparato. Además, se analizaron otras piezas del conjunto esmaltado, como la patena (dos medidas), la campanilla (dos medidas, por el exterior y en el badajo), la cucharilla (una medida) o las vinajeras (una medida). La figura 6 indica el punto en el que se hicieron las dos medidas sobre la patena (con y sin colimador), pieza esta que se encuentra inserta en la base del cáliz y sirve de forro a la estructura interna. Las figuras 7, 8 y 9 muestran los puntos en que se realizaron las medidas del resto del conjunto, respectivamente vinajeras, cucharilla y bandeja, y campanilla.

A efectos de poder establecer paralelismos entre los porcentajes metálicos de las joyas objeto de estudio y los de otras alhajas, se ha muestreado —con el mismo aparato portátil de XRF— otro cáliz de Huesca que presenta forma y tamaño semejantes (fig. 10). Es un ejemplar más moderno, sin esmaltes y dorado que cuenta con decoración aplicada en plata blanca en sus distintas partes. En él se realizaron tres medidas.

Por otro lado, ambos cálices de Huesca fueron también medidos y pesados, y del mismo modo se pesó la patena del conjunto estudiado, que cierra el cáliz por el interior.



Figura 6. Patena inserta en la base del cáliz objeto de estudio por el interior. Lectura 14: zona lisa.



Figura 7. Vinajera decorada con uvas a juego con el cáliz objeto. Lectura 15: zona lisa en el centro, bajo el cuello y sobre la decoración esmaltada.

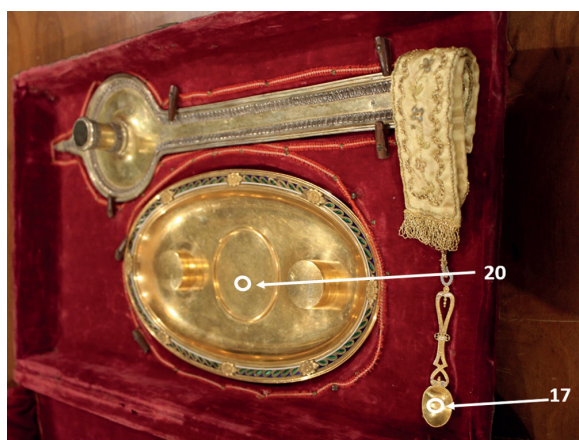


Figura 8. Bandeja y cucharilla a juego con el cáliz objeto. Lectura 17: centro del reverso de la cucharilla (parte convexa). Lectura 20: dorso de la bandeja bajo la burilada.

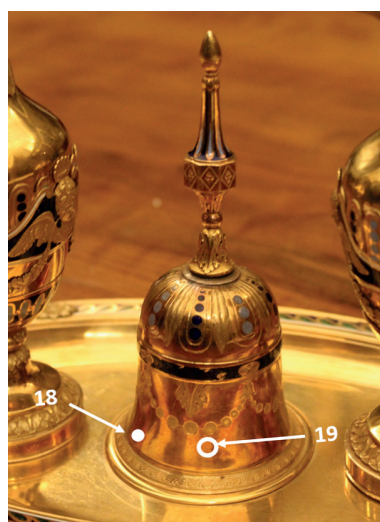


Figura 9. Campanilla a juego con el cáliz objeto. Lectura 18: parte baja lisa bajo la colgadura. Lectura 19: (en el interior) badajo.



Figura 10. Cáliz dorado sin esmaltes y con aplicaciones en plata blanca.

Estas mediciones, recogidas en la tabla 2, resultan fundamentales y concluyentes por establecer paralelismos y analogías con otros cálices ya analizados y publicados enteramente manufacturados en oro.

DESCRIPCIÓN DEL CÁLIZ OBJETO DE ESTUDIO Y RESULTADOS

El color del metal del cáliz esmaltado objeto de estudio es dorado, con un ligero matiz rojizo si se compara con el cáliz utilizado como referencia. Antes de entrar en materia, cabe señalar que en una de las piezas que acompañan al cáliz esmaltado —en concreto, en el dorso de la bandeja que sirve de apoyo a las vinajeras— se encontró una burilada o raya incisa en forma de zigzag (figura 11), una marca que suele deberse a la toma de una muestra efectuada por un veedor para ratificar la ley, de lo que puede deducirse que anteriormente ya se había realizado un análisis en estas alhajas, aunque en la actualidad desconocemos sus resultados y las condiciones en que se llevó a cabo.

En cualquier caso, los pesos y las medidas tanto del cáliz esmaltado objeto de estudio y de la patena alojada en su interior como del cáliz dorado con el que se comparó por tener dimensiones y proporciones semejantes figuran en la tabla 2. Adelantamos aquí que es extraordinariamente indicativo que ambos cálices presentan un peso muy similar.

Los resultados del análisis por XRF aparecen en la tabla 1. Los elementos detectados solo ocasionalmente o en cantidades menores, o que son menos relevantes en el análisis de metales, se han agrupado como *otros*. Este grupo incluye wolframio (W), zinc (Zn), calcio (Ca) y potasio (K). En la tabla 1 figuran también los promedios y los rangos: es realmente interesante que los análisis del cáliz esmaltado muestren que el oro (Au) es el elemento mayoritario (el promedio es del 92,45 %), al igual que ocurre en el resto de las piezas del conjunto, en las que la plata (Ag) y el cobre (Cu) se han detectado en cantidades menores (<5 %) y similares. También conviene indicar que no se observan diferencias significativas entre las partes del cáliz que han sido bruñidas y las que tienen superficies menos lisas o presentan texturas (por ejemplo, fig. 3, lecturas 3, 8, 9), y tampoco con las otras piezas del conjunto. Por el contrario, el cáliz dorado comparativo, el segundo cáliz analizado en Huesca, muestra solo un 46,93 % de porcentaje de oro, con un 48,00 % de plata y cantidades menores de cobre.

El otro elemento que ha sido detectado en prácticamente todos los casos ha sido el mercurio (Hg), aunque el segundo cáliz dorado presenta valores mayores (un 1,37 % de promedio frente al 0,14 % del conjunto esmaltado).



Figura 11. Burilada en el dorso de la bandeja de las vinajeras del conjunto objeto de estudio.

DISCUSIÓN

El peso del cáliz esmaltado objeto de estudio es menor de lo esperado en un cáliz de oro puro. La densidad del oro puro es de 19,25 gramos por centímetro cúbico y la de la plata pura de 10,53; por tanto, la misma pieza, con las mismas o similares dimensiones, debería pesar casi el doble en oro que en plata, mientras que en este caso los pesos son muy semejantes, tal como se muestra en la tabla 2. Con la misma forma e idéntico tamaño, el grosor de las paredes debería ser en el cáliz de oro casi la mitad que en el de plata; sin embargo, no se ha observado una diferencia patente de grosor entre las paredes de ambos cálices.

Los valores del cáliz de plata dorada comparativo son compatibles con un dorado de espesor menor que el alcance de la radiación utilizada en el análisis, es decir, de tan solo unas decenas de micras, lo que es frecuente en este tipo de trabajos, donde el espesor oscila entre 2 y 10 micras,² aunque podría ser algo superior (de 15 micras).³ La alta proporción de plata (48 %) indica que el análisis ha llegado, por lo menos, a la zona de interdifusión del dorado con el sustrato,⁴ lo esperado en una pieza de plata sobredorada. Por el contrario, el cáliz esmaltado y las piezas del conjunto muestran una superficie de oro casi puro, con unas cantidades de mercurio muy pequeñas que podrían proceder incluso de la purificación del propio oro utilizado.

Es fundamental señalar la existencia de dos cálices manufacturados enteramente de oro conservados en Zaragoza que pesan casi el doble que los ejemplares oscenses. El primero de ellos se conserva en la basílica del Pilar y tiene un tamaño y unas proporciones semejantes a los del oscense esmaltado. Fue realizado por Domingo Estrada en 1794.⁵ Del mismo modo, otro cáliz de oro con plaquitas esmaltadas, este conservado en la catedral del Salvador, nos sirve para ratificar un peso de algo más de 2 kilogramos, incluida la patena. En este caso se trata de un cáliz que fue ofrendado a

² Anheuser (1997: 60).

³ Corregidor *et alii* (2011: 3050).

⁴ Darque-Ceretti y Aucouturier (2013).

⁵ Sobre este cáliz, Naya (2019: 96-97 y 255-259). Otros datos sobre su traza y su documentación pueden verse en Esteban y Naya (2020). Los autores de estas publicaciones no habían tenido acceso directo a la pieza, así que las dimensiones y las propiedades físicas de esta, incluido su peso, se basaban en los documentos hallados entre los papeles del canónigo Ypas.

la Seo de Zaragoza por el racionero Juan de Arruego en 1655. Sus dimensiones también son similares (tabla 2).⁶

Llegados a este punto, es preciso considerar la posibilidad de que el cáliz osense esmaltado se haya dorado con un grosor superior al habitual, en este caso superior a la profundidad de penetración del haz de rayos de X, es decir, de varias decenas de micras, de modo que el análisis no llega ni siquiera la zona de interdifusión con el sustrato. La homogeneidad de la composición superficial es coherente con un dorado que se hubiera aplicado a todo el exterior de la pieza.

Por la fecha de ejecución de la obra (1807), se trataría de un dorado a la amalgama, la técnica más usada desde época romana hasta que se descubrió el dorado electroquímico, hacia 1840. La presencia de mercurio puede deberse a ese proceso de dorado, que se fundamenta en la capacidad del mercurio para formar aleaciones con metales nobles como el oro a temperatura ambiente (o algo superior), así como en su volatilidad. Se comienza produciendo una amalgama mediante un calentamiento suave del mercurio con trocitos de oro para posteriormente aplicarla al metal que se va a dorar. Después toda la pieza se calienta a temperaturas por debajo de 500 grados centígrados, lo que hace que se evapore la mayor parte del mercurio y quede una fina capa de oro depositada sobre la pieza. Esta operación se puede repetir en función del grosor deseado para la capa del dorado. Como la superficie dorada es muy porosa a causa de la evaporación del mercurio, suele bruñirse o pulirse para obtener un aspecto liso y brillante.⁷

Sin embargo, el contenido en mercurio detectado es pequeño, menor que el que corresponde a la solución sólida de mercurio y oro para las temperaturas que se utilizan en el dorado a la amalgama, de entre 300 y 400 °C, que es próximo al 20%.⁸ Sin embargo, algunos análisis de piezas similares, realizados por diversos métodos, muestran contenidos de mercurio del mismo orden que los del cáliz estudiado.⁹ Por ello, no se puede descartar que se trate de un dorado a la amalgama de características peculiares: gran espesor y bajo contenido en mercurio.

⁶ Bespín y Naya (2016: 22 y 29, n. 20).

⁷ Martín-Torres y Ladra (2011: 188-189).

⁸ Darque-Ceretti y Aucouturier (2013: 658, fig. 11).

⁹ Corregidor *et alii* (2011: 3051).

Aunque no se han comparado el resto de las piezas (vinajeras, bandeja, campanilla) con objetos similares dorados, la homogeneidad de la composición superficial hace pensar que se utilizaron el mismo material y la misma técnica en todas las alhajas, es decir, que se trata también de piezas manufacturadas con un dorado grueso.

CONCLUSIONES

Los análisis han mostrado que la composición de la superficie del cáliz esmaltado oscense objeto de estudio, así como del resto del conjunto, es de oro con cantidades menores de cobre y plata e incluye además trazas de mercurio, sin variaciones significativas entre los distintos puntos analizados.

Sin embargo, el peso de este cáliz, similar al de otro de plata dorada, es incompatible con una composición de oro puro, por lo que se propone que se trate de un dorado de extraordinario grosor, probablemente de varias decenas de micras. La homogeneidad de los análisis de todas las piezas del conjunto permite suponer que el orfebre utilizó los mismos materiales, las mismas técnicas y los mismos procedimientos en todas estas joyas.

*Tabla 1. Composición de la superficie de las piezas estudiadas
(los resultados se dan en porcentaje de peso)*

<i>Cáliz</i>	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>Otros</i>
2A, n.º 1	91,8	3,08	3,21	0,05			1,87
2A, n.º 1bis	90,47	3,10	3,85				2,57
2A, n.º 2	93,7	3,21	2,88	0,08			0,12
2B, n.º 3	92,43	2,14	1,98	0,08	1,54		1,82
2A, n.º 4	92,6	3,02	4,07	0,1			0,21
2C, n.º 6	94,51	2,86	2,30	0,11			0,22
2C, n.º 7	94,29	2,94	1,41	0,07			1,29
2B, n.º 8	80,04	2,65	3,01	0,10		9,76	4,45
2B, n.º 9	92,78	1,13	2,97	0,23	0,12	0,3	2,47
2D, n.º 10	92,38	3,32	3,42	0,12	0,09	0,13	0,54
2D, n.º 11	90,83	3,75	4,22	0,17	0,72	0,04	0,28

Tabla 1. (Continuación)

<i>Cáliz</i>	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>Otros</i>
2D, n.º 12	92,36	3,14	4,13	0,16			0,21
2D, n.º 12 bis sin colimador	92,59	3,23	3,68	0,19			0,3
2B, n.º 13	91,28	3,83	4,54	0,13			0,23
2B, n.º 13 bis	91,47	3,81	4,39	0,13			0,2
Promedio	92,45	2,75	3,66	0,14			
Máximo	94,51	3,89	6,55	0,24			
Mínimo	90,47	0,65	1,41	0,05			

<i>Patena</i>	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>Otros</i>
2E, n.º 14	92,99	3,89	2,72	0,2			0,2
2E, n.º 14 bis sin colimador	93,75	3,46	2,31	0,21	0,07		0,21
Promedio	93,37	3,68	2,52	0,20			0,21

<i>Campanilla</i>	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>Otros</i>
3C, n.º 18	92,16	0,72	6,55	0,12			0,46
3C, n.º 19	91,94	1,3	6,26	0,14			0,36
Promedio	92,05	1,01	6,4	0,13			0,41

<i>Bandeja</i>	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>Otros</i>
3B, n.º 20	92,86	0,77	5,01	0,14			1,22
3B, n.º 20 bis con elementos ligeros	90,83	0,65	4,53	0,14		0,02	3,83
Promedio	91,84	0,71	4,77	0,14		0,02	2,53

<i>Vinajeras</i>	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>Otros</i>
3A, n.º 15	92,33	3,71	3,64	0,18			0,14

<i>Cucharilla</i>	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>Otros</i>
3B, n.º 17	93,5	3,47	2,51	0,24	0,09		0,19

Tabla 2. Pesos y dimensiones de las piezas estudiadas

	Peso total (g)	Peso sin la patena en la base (g)	Altura (cm)	Diámetro de la base (cm)	Diámetro de la copa (cm)
Cáliz esmaltes	1098	1034	27,4	14,1	7,7
Cáliz dorado con aplicaciones en plata	1084		28,2	13,4	7,7
Patena	65				

<i>Cálices de oro</i>					
Cáliz del Pilar	1952		26,8	14,2	8,4
Cáliz de la Seo	> 2000		29,7	16,2	10,3

BIBLIOGRAFÍA

- ANHEUSER, Kilian (1997), “The practice and characterization of historic fire gilding techniques”, *Journal of Metals*, 49 (11), pp. 58-62.
- BESPÍN GARCÍA, María Dolores, y Carolina NAYA FRANCO (2016), “El cáliz de oro, esmaltes y gemas preciosas donado a la Seo por el racionero Juan de Arruego”, *Goya*, 354, pp. 20-29.
- CORREGIDOR, Victoria, *et alii* (2011), “Characterization of mercury gilding art objects by external proton beam”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 269, pp. 3049-3053.
- DARQUE-CERETTI, Evelyne, y Marc AUCOUTURIER (2013), “Gilding for matter decoration and sublimation: A brief history of the artisanal technical know-how”, *International Journal of Conservation Science*, 4 (número especial), pp. 647-660.
- ESTEBAN LORENTE, Juan Francisco, y Carolina NAYA FRANCO (2020), “Dos diseños de platería para el duque de Osuna y un boceto de cáliz para el Pilar de Zaragoza”, en Jesús RIVAS CARMONA e Ignacio José GARCÍA ZAPATA (coords.), *Estudios de platería: San Eloy 2020*, Murcia, Fundación Caja Murcia / Universidad de Murcia, pp. 91-108.
- MARTINÓN-TORRES, Marcos, y Xosé Lois LADRA FERNÁNDEZ (2011), “Orígenes del dorado por amalgama: aportaciones desde la orfebrería protohistórica del noroeste de la Península Ibérica”, *Trabajos de Prehistoria*, 68 (1), pp. 187-198.
- NAYA FRANCO, Carolina (2019), *El joyero de la Virgen del Pilar: historia de una colección de alhajas europeas y americanas*, Zaragoza, DPZ.